



**Estudio de la torrefacción de lodo de depuradora como pretratamiento
para la obtención de un líquido mejorado .**

Realizado por

BLANCA RUIZ-ECHARRI RUEDA

Titulación: Ingeniería Química

Proyecto Fin de Carrera realizado en el Grupo de Procesos Termoquímicos del Departamento de
Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente



Director: M^a Isabel Fonts Amador

Ponente: Jesús Ceamanos Lavilla

Septiembre, 2011

AGRADECIMIENTOS

Tras varios meses de trabajo sólo me queda agradecer el apoyo recibido de todas las personas que me han acompañado durante esta etapa.

En primer lugar, me gustaría agradecer a Isabel su ayuda, su apoyo, su enorme paciencia, el tiempo empleado para que este trabajo saliese bien, su incansable actitud para mejorar siempre un poco más y su ánimo de principio a fin del Proyecto.

A mi ponente, Jesús, por todas las correcciones, la orientación recibida y por estar siempre que lo he necesitado.

A mis compañeros de laboratorio, por todo lo compartido durante estos meses, por hacer que los largos días de experimento fuesen más llevaderos y que el día a día de trabajo también tuviese muy buenos momentos.

Por supuesto, quiero agradecer a Olga y a Guillermo su inestimable ayuda en la realización de todas las tareas de laboratorio. También a Fernando, por su predisposición siempre para solucionar cualquier problema que estuviese en sus manos.

También quería agradecer especialmente a María y a Laura su ayuda, sobre todo en las últimas semanas de elaboración del Proyecto.

En general, a todo el GPT, gracias por haberme dado la oportunidad de compartir esta etapa con vosotros, por la actitud de trabajo siempre en grupo, de colaboración y de ayuda para sacar adelante cualquier problema.

Por supuesto, a mis amigos, gracias por los ánimos y por todos los inolvidables momentos que hemos compartido.

Por último, no puedo olvidarme de mi familia, de todo el apoyo recibido durante estos meses de duro trabajo. Gracias por vuestra confianza en que todo iba salir bien. Gracias por estar siempre ahí.

Muchas gracias a todos.

A mi familia

RESUMEN

El aumento del volumen de lodos generados en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR), debido a la aplicación de las nuevas Directivas referentes a la depuración de dichas aguas, ha hecho que la gestión de éste sea un tema en auge en la actualidad. Por ello, la valorización energética está siendo ya utilizada como una importante opción de gestión de dichos lodos.

La aplicación de diversos tratamientos termoquímicos (combustión y gasificación, entre otros) que buscan la valorización de los lodos de EDAR pretende obtener unos productos con mejores propiedades combustibles. Además, en la actualidad está siendo investigada la aplicación de la pirólisis como alternativa para la obtención de un líquido con buenas propiedades combustibles. Sin embargo, de la misma forma que ocurre con otros tipos de biomasa, este líquido presenta un alto contenido en agua que perjudica sus propiedades combustibles. Por este motivo se están investigando diversas opciones que consigan disminuir dicha cantidad de agua. En el presente Proyecto Fin de Carrera se estudia la aplicación de una etapa previa a la pirólisis, la torrefacción.

Se ha trabajado sobre dos objetivos principales obteniendo los siguientes resultados:

- En el primero, se ha estudiado experimentalmente la torrefacción de lodo en lecho fluidizado con el principal objetivo de encontrar los parámetros de temperatura y caudal de alimentación de lodo que generen un producto sólido con las mejores propiedades de combustión posibles. Se ha obtenido que dichas condiciones corresponden a una temperatura de 320 °C y un caudal de alimentación de sólido de 9,8 g/min.
- En segundo lugar, se ha analizado el efecto de la incorporación de dicha etapa previa a la pirólisis del producto sólido obtenido en la torrefacción. El resultado más importante por su influencia en las propiedades combustibles ha sido la disminución del contenido en agua y de compuestos orgánicos en el producto líquido final.

INDICE

| | | |
|--------|---|----|
| 1. | Introducción y objetivos..... | 1 |
| 2. | Materiales y métodos..... | 4 |
| 2.1 | Materia prima: lodo de EDAR de Butarque..... | 4 |
| 2.2 | Planta experimental..... | 5 |
| 2.3 | Planificación experimental..... | 6 |
| 2.3.1. | Variables analizadas | 6 |
| 2.3.2. | Diseño de experimentos y análisis estadístico | 8 |
| 2.3.3. | Experimentos realizados..... | 8 |
| 3. | Resultados y discusión..... | 10 |
| 3.1. | Influencia de las variables de operación en la distribución de productos..... | 10 |
| 3.1.1. | Rendimiento a lodo torrefactado..... | 16 |
| 3.1.2. | Rendimiento a líquido condensado | 19 |
| 3.1.3. | Rendimiento a producto gaseoso | 14 |
| 3.2. | Influencia de las condiciones de operación en las propiedades del lodo torrefactado..... | 15 |
| 3.2.1. | Poder calorífico superior | 16 |
| 3.2.2. | Densidad | 19 |
| 3.2.3. | Densidad energética..... | 20 |
| 3.2.4. | Contenido en extractivos..... | 22 |
| 3.3 | Caracterización del producto condensado de torrefacción | 23 |
| 3.4 | Influencia de las condiciones de operación en la composición del producto gaseoso de la torrefacción..... | 28 |
| 3.5 | Optimización de las condiciones de operación de torrefacción | 29 |
| 3.6 | Resultados de pirólisis..... | 30 |
| 3.6.1. | Distribución de productos | 30 |
| 3.6.2. | Caracterización del producto sólido de pirólisis | 32 |
| 3.6.3. | Caracterización del producto líquido de pirólisis..... | 32 |
| 3.6.4. | Propiedades del producto gaseoso..... | 35 |
| 4. | Conclusiones y trabajo futuro..... | 37 |
| 5. | Nomenclatura..... | 41 |
| 6. | Referencias bibliográficas..... | 43 |

Índice

| | | |
|---------|--|-----|
| I. | Anexo I: Antecedentes | 49 |
| I.1. | Generación de lodos de EDAR..... | 49 |
| I.2. | Composición de los lodos de depuradora..... | 50 |
| I.3. | Marco legal..... | 51 |
| I.4. | Controversia en la gestión de lodo de EDAR en Europa y necesidades de nuevas vías de gestión. | 52 |
| I.5. | Vías de gestión de los lodos EDAR en España | 53 |
| I.5.1 | Aplicación a suelos agrícolas..... | 54 |
| I.5.2 | Deposición en vertedero | 55 |
| I.5.3 | Incineración (como tratamiento de destrucción) | 55 |
| I.5.4 | Valorización en otros suelos u otros tipos de valorización..... | 55 |
| I.6. | Estudios de torrefacción de lodos de EDAR | 65 |
| I.6.1 | Estudios previos de torrefacción. Motivación del estudio | 66 |
| I.6.2 | Bases para determinar los intervalos de los parámetros de operación..... | 69 |
| II. | Anexo II. Materiales y métodos..... | 73 |
| II.1. | Materiales | 73 |
| II.2. | Sistema experimental | 80 |
| II.3. | Procedimiento experimental | 85 |
| II.3.1 | Procedimiento experimental: Propiedades estudiadas y análisis post-experimental..... | 86 |
| II.3.2 | Planificación experimental: Elección de las variables de operación como factores de estudio..... | 95 |
| II.3.3 | Planificación experimental: Diseño de experimentos y análisis estadístico..... | 97 |
| II.3.4 | Optimización de las condiciones de operación..... | 103 |
| III. | Anexo III. Resultados..... | 107 |
| III.1. | Caracterización de los productos del proceso de torrefacción..... | 107 |
| III.1.1 | Caracterización del producto gaseoso de torrefacción..... | 107 |
| III.2. | Optimización de las condiciones de operación de torrefacción para obtener un líquido de pirólisis con buenas propiedades combustibles..... | 109 |

| | |
|--|-----|
| III.3. Caracterización de los productos del proceso global..... | 111 |
| III.3.1 Caracterización del lodo torrefactado. | 111 |
| III.3.2 Caracterización del producto líquido final de los dos procesos termoquímicos estudiados | 113 |

PREFACIO

Este Proyecto Fin de Carrera, cuyo título es “Estudio de la torrefacción de lodo de depuradora como pretratamiento para la obtención de un líquido mejorado” se ha realizado en el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) que pertenece al Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza.

La valorización energética de residuos por medio de procesos termoquímicos es una de las principales líneas de investigación de este grupo. En dicha línea se está llevando a cabo un proyecto financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia (CTQ2010-20137/PPQ) que estudia la valorización de lodos provenientes de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) mediante los procesos de gasificación y pirólisis.

Con este Proyecto Fin de Carrera se continúa con el estudio experimental del proceso de valorización de los lodos de EDAR a través de la incorporación de una nueva etapa de pretratamiento, la torrefacción. Con esta etapa previa se pretende modificar las propiedades del lodo de tal forma que, al ser pirolizado, se reduzca el contenido en agua del líquido y como consecuencia, mejoren sus propiedades de combustión.

MEMORIA

1. Introducción y objetivos

Los lodos de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) son el subproducto generado en el proceso de depuración¹. El lodo, tras ser digerido anaeróbicamente y secado térmicamente presenta una humedad del 5-10%, un 30-50% de materia inorgánica y un 40-50% de materia orgánica, en la cual un 15-30% son compuestos derivados de hidratos de carbono, 2-17% lípidos y un 10-21% son proteínas².

En los últimos años, la generación de lodos de EDAR se ha visto incrementada debido a la aprobación de la Directiva Europea 91/271/CEE⁴. Ésta obligaba a la aplicación, antes del 1 de enero de 2006, de un tratamiento secundario de depuración de las aguas residuales procedentes de núcleos urbanos con más de 2000 habitantes equivalentes que viertan sus aguas a cuencas fluviales, y a las procedentes de núcleos urbanos de más de 10000 habitantes equivalentes que lo hagan al mar.

Dicho aumento ha provocado a su vez un incremento en la producción de lodos que ha impulsado la necesidad de desarrollar vías alternativas que permitan su gestión de un modo económico y medioambientalmente sostenible. En la actualidad, las principales vías de eliminación de los lodos son el depósito en vertedero, la aplicación a terrenos agrícolas y la incineración⁵. Gran parte de las nuevas vías de gestión están enfocadas al aprovechamiento energético a través de procesos termoquímicos como la pirólisis. Dicha posibilidad de obtención de energía deriva del contenido en materia orgánica del lodo.

La reacción de pirólisis consiste en la descomposición térmica en una atmósfera inerte. Los productos formados son un producto sólido, un producto líquido, el cual, debido a su poder calorífico medio-alto puede tener aplicaciones combustibles, y un producto gaseoso no condensable (CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ y H₂S).

La pirólisis de lodo de EDAR para la obtención de un producto líquido y las propiedades fisicoquímicas de dicho producto ya han sido estudiadas por numerosos autores utilizando diversas condiciones de operación^{2,6,7,8,9}.

En estos estudios se han observado algunos comportamientos interesantes que conviene mencionar:

De la misma forma que en la mayoría de los materiales lignocelulósicos, el agua es el componente más abundante en el producto líquido de pirólisis de lodos. Sin embargo, la

cantidad de agua presente en el líquido obtenido por diversos autores varía en un amplio intervalo, (del 20 al 80%)^{2,9}. Esta variabilidad puede ser debida a las condiciones de operación utilizadas en estos trabajos (temperatura, tiempo de residencia de los vapores, sistema de condensación...), así como a la influencia de la composición del lodo utilizado. De hecho, en trabajos previos realizados en el GPT se encontró que el contenido en agua del líquido de pirólisis aumentaba con la proporción de los grupos OH en el lodo^{10,11}.

Cada una de las aplicaciones que pueden tener los líquidos de pirólisis requiere diferentes especificaciones. Por ello, la influencia del contenido en agua sobre algunas propiedades fisicoquímicas de los líquidos de pirólisis ha sido objeto de estudio para varios autores. Algunos de los resultados obtenidos revelan que un alto contenido en agua resulta desfavorable para las propiedades de combustión de los líquidos debido a que disminuye el poder calorífico y empeoran sus propiedades de ignición^{12,13}. Dichos resultados potencian el interés de desarrollar nuevos métodos que permitan disminuir el contenido de agua.

Otro de los aspectos destacados en estas investigaciones y también por parte de otros investigadores^{9,19,20}, ha sido la separación de fases observada en el líquido, la cual está directamente relacionada con el aumento del contenido en agua en el mismo. Se observan generalmente tres fases, una acuosa (la más abundante) y dos orgánicas. La fase más ligera de las orgánicas, y al mismo tiempo menos abundante, es la que presenta un contenido en agua despreciable, un poder calorífico mayor y una menor viscosidad^{15,17,18,21}.

Puesto que una de las aplicaciones más prometedoras de la pirólisis se centra en la utilización del producto líquido como combustible, la eliminación selectiva de determinados compuestos del fango inicial que mejore las propiedades de combustión de éste podría resultar muy conveniente. Dicha eliminación selectiva se puede incorporar como etapa previa a la pirólisis a través del proceso termoquímico denominado torrefacción. Éste es un proceso de descomposición térmica que se suele aplicar a un residuo orgánico o a un material biomásico en una atmósfera inerte y a bajas temperaturas, en torno a 200 – 300°C. Generalmente se emplea para densificar la biomasa de cara a su utilización directa en combustión.

El objetivo principal de este Proyecto es estudiar el proceso de torrefacción en lecho fluidizado y su efecto como etapa previa a la pirólisis sobre las propiedades del producto líquido obtenido en esta última. De este modo, se pretende optimizar la etapa de

torrefacción con el fin de modificar las propiedades del producto sólido que va a ser utilizado como materia prima en la pirólisis.

Las principales tareas realizadas en este Proyecto para la consecución del objetivo marcado han sido las siguientes:

- Revisión bibliográfica para contextualizar el estudio.
- Planificación y realización de los experimentos de torrefacción en lecho fluidizado con las condiciones de temperatura (T) y caudal de alimentación de lodo (Q_{sol}) elegidas.
- Caracterización de los productos obtenidos en los experimentos de torrefacción y análisis de las variables respuesta, incluyendo el análisis estadístico de la influencia de las condiciones de operación sobre ellas.
- Optimización de los parámetros de operación (factores de estudio) con el objetivo de obtener un producto sólido torrefactado que pueda mejorar el producto líquido de la pirólisis.
- Realización de un experimento de pirólisis con lodo sin torrefactar y caracterización de los productos de la reacción y en especial del líquido.
- Realización del experimento de pirólisis del producto sólido obtenido en el experimento de torrefacción elegido y comparación de sus propiedades con las del obtenido en la pirólisis de lodo no torrefactado.

Este documento, que describe el trabajo de investigación realizado durante los meses de duración del Proyecto, presenta el siguiente esquema:

- **Memoria:** Comienza con una introducción para contextualizar el trabajo realizado en el Proyecto y obtener una visión clara del objetivo que se desea conseguir. Posteriormente, se realiza una breve descripción del material utilizado así como del sistema y del procedimiento experimental. A continuación, se describe la planificación experimental detallando las variables objeto de estudio. Por último, se presentan los resultados obtenidos y se realiza un análisis de éstos para obtener una conclusión global del estudio.
- **Anexos:** Después de la memoria, se han incluido varios anexos que presentan en mayor profundidad algunos de los aspectos incluidos en la memoria. El primero de ellos resume la revisión bibliográfica realizada acerca de los lodos de EDAR y de los procesos termoquímicos aplicados a diversos tipos de biomasa para valorizarla energéticamente. Describe en mayor profundidad los de pirólisis y torrefacción. A continuación, el

segundo anexo describe de forma detallada el material, el procedimiento experimental utilizado durante la realización de los experimentos y el análisis de las variables respuesta elegidas. Por último, se comentan los resultados que no se han recogido de forma explícita en la memoria.

2. Materiales y métodos

En este apartado se hace una breve descripción del lodo de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) utilizado en este estudio. También se describe la planta experimental y el procedimiento llevado a cabo para la realización de los experimentos y la caracterización de los productos obtenidos.

2.1 Materia prima: lodo de EDAR

La materia prima utilizada en todos los experimentos de este Proyecto es lodo de la Estación Depuradora de Aguas Residuales de Butarque, Madrid.

Para su caracterización se realizó el análisis elemental e inmediato del lodo y se determinó su poder calorífico superior (PCS). Dichos análisis fueron realizados en el Instituto de Carboquímica del CSIC, en Zaragoza y el poder calorífico superior se determinó en el laboratorio del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A). Los resultados son los recogidos en la Tabla 1 (a-c).

Tabla 1.a. Análisis elemental de lodo de Butarque (% peso sobre lodo recibido).

| Elemento | (% en peso) |
|--------------------------|-------------|
| Carbono | 29,50 |
| Hidrógeno | 4,67 |
| Nitrógeno | 5,27 |
| Azufre | 1,31 |
| Oxígeno (por diferencia) | 20,21 |

Tabla 1.b Análisis inmediato de lodo de Butarque (% peso sobre lodo recibido).

| | Norma analítica | (% en peso) |
|--------------|-----------------|-------------|
| Humedad | ISO-589-1981 | 6,48 |
| Cenizas | ISO-1171-1976 | 39,04 |
| Volátiles | ISO-5623-1974 | 50,09 |
| Carbono fijo | Por diferencia | 4,39 |

Tabla 1.c. Poder Calorífico Superior e Inferior (PCS y PCI) de lodo de Butarque.

| | Norma analítica | (MJ/kg) |
|-----|-----------------|---------|
| PCS | ASTM-3286-96 | 12,79 |
| PCI | ASTM-3286-96 | 11,76 |

Para completar la caracterización del lodo, se han recuperado los compuestos más apolares (extractivos) mediante extracción Soxhlet con diclorometano y acetona. Estos extractivos representan el 4,50 % en peso del lodo. Además, en el análisis cualitativo por Cromatografía de Gases con Espectrómetro de Masas (GC-MC) realizado se obtiene que los principales extractivos determinados son hidrocarburos alifáticos lineales y ramificados, ácidos grasos, bencenos con cadenas ramificadas, esteroides y esteroles. En el *Anexo II.1: Materiales*, se describen con más detalle dichos análisis.

2.2 Planta experimental

La planta en la que se han realizado tanto los experimentos de torrefacción como los de pirólisis es una planta de lecho fluidizado a escala de laboratorio con una capacidad entre 0,3 y 1 kg/h. Dicha planta opera con alimentación continua de sólido y eliminación en continuo del producto sólido. La atmósfera inerte se ha conseguido utilizando nitrógeno como agente fluidizante.

En la Figura 1 se representa el esquema de la planta del lecho fluidizado utilizada. En el *Anexo II.2: Sistema experimental*, se describe detalladamente el proceso.

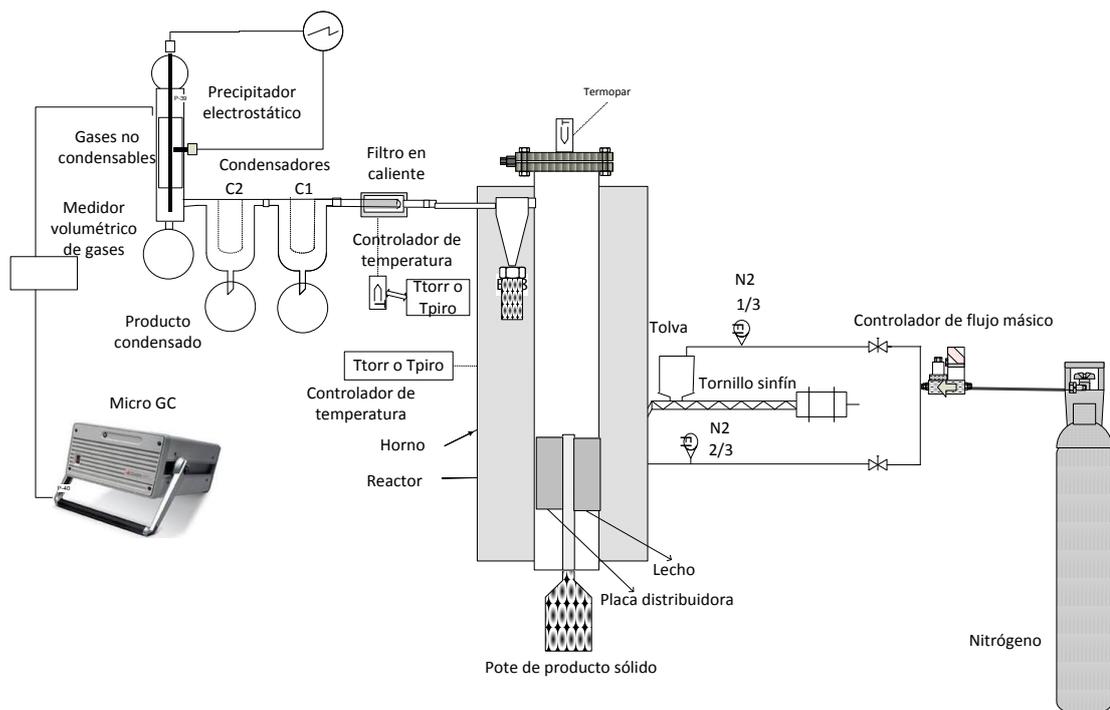


Figura 1. Planta experimental utilizada en los experimentos de torrefacción y pirólisis en este proyecto.

2.3 Planificación experimental

En primer lugar se ha estudiado la influencia de la temperatura de torrefacción y del caudal de alimentación de lodo sobre el rendimiento y las propiedades de las tres corrientes de productos obtenidos en dicha reacción: sólido, líquido y gas. Las propiedades analizadas en estas corrientes son las que dan información acerca del proceso de valorización energética del lodo. En éstas, se buscarán las que definan un sólido que, al ser pirolizado, genere un producto líquido con el menor contenido en agua y las mejores propiedades de combustión posibles. Con el objetivo de evaluar la influencia de los parámetros de operación, temperatura (T) y caudal de alimentación de sólido (Q_{sol}), se realizará la caracterización de los productos de torrefacción. Los intervalos de estudio: (220-320°C) y (6-16 g/min), se han elegido en base a la revisión bibliográfica previa y a las características de la planta.

2.3.1. Variables analizadas

En las Tablas 2 y 3 se muestran las propiedades analizadas en los productos de la torrefacción y en los de la pirólisis. Se indica también su nomenclatura además de los métodos de análisis utilizados.

Tabla 2. Propiedades a analizar en los productos de torrefacción.

| Producto | Variable respuesta | Método de análisis |
|------------------------------------|---|---|
| SÓLIDO | Rendimiento másico a lodo torrefactado, $\eta_{lodo\ torr.}(\%)$ | Cociente entre la diferencia de pesada de los recipientes de recogida del producto sólido y la cantidad de lodo alimentado al reactor. |
| | Densidad del lodo torrefactado, $\rho_{lodo\ torr}$ (Kg/dm ³) | Peso de un volumen de muestra conocido. |
| | Poder calorífico superior del sólido, $PCS_{lodo\ torr}$ (kJ/kg) | Bomba calorimétrica |
| | Densidad energética, ρ_{en} (kJ/dm ³) | Producto entre la densidad del lecho del sólido y el poder calorífico superior del sólido |
| | Contenido extractivos, $Cont_{ext}$ (%) | Cociente entre el peso de los extractivos extraídos de una muestra mediante Soxhlet y el peso de la muestra. |
| PRODUCTO LÍQUIDO CONDENSADO | Rendimiento másico a líquido, η_{liq} (%) | Cociente entre la diferencia de pesada de los recipientes de recogida del producto líquido y la cantidad de lodo alimentado al reactor. |
| | Rendimiento másico a agua, η_{H_2O} (%) | $\eta_{H_2O} = Cont_{H_2O} \times \eta_{liq}$ |
| | Rendimiento másico a orgánicos, η_{org} (%) | $(\eta_{org} = \eta_{liq} - \eta_{H_2O})$ |
| GAS | Rendimiento másico a gas, η_{gas} (%) | Análisis de datos obtenidos con el programa Certy |
| | Composición del gas, C_{gas_i} (g gas _i /100g lodo inicial) | Análisis de datos obtenidos con el programa Certy |

Tabla 3. Propiedades a analizar en los productos de pirólisis

| Producto | Variable respuesta | Método de análisis |
|---|--|--|
| SÓLIDO | Rendimiento másico a producto sólido de la pirólisis o <i>char</i> , η_{sol} (%) | Cociente entre la diferencia de pesada de los recipientes de recogida del producto sólido y la cantidad de lodo alimentado al reactor. |
| | Densidad del producto sólido de pirólisis, ρ_{sol} (Kg/dm ³) | Peso de un volumen de muestra conocido. |
| | Poder calorífico superior del sólido, PCS_{sol} (kJ/kg) | Bomba calorimétrica |
| | Densidad energética, ρ_{en} (kJ/dm ³) | $\rho_{sol} \times PCS_{sol}$ |
| LÍQUIDO | Rendimiento másico a líquido, η_{liq} (%) | Cociente entre la diferencia de pesada de los recipientes en los de recogida del producto líquido y la cantidad de lodo alimentado al reactor. |
| | Contenido en agua de cada fase, $H_2O_{cont,i}$ (%) | Valoración volumétrica por el método de Karl Fischer |
| | Contenido en agua total del líquido, $H_2O_{cont.total}$ (%) | Media ponderada del porcentaje de agua de cada fase en relación a su fracción másica |
| | Rendimiento másico a agua, η_{H_2O} (%) | $\eta_{H_2O} = H_2O_{cont} \cdot \eta_{liq}$ |
| | Rendimiento másico a orgánicos, η_{org} (%) | $\eta_{org} = \eta_{liq} - \eta_{H_2O}$ |
| | Densidad de las fases $\rho_{liq,i}$ | Densímetro |
| | Densidad total ρ_{liq} | $\rho_{liq} = \Sigma(\text{fracción volumétrica}_i \times \rho_{liq,i})$ |
| | Poder calorífico de la fase orgánica pesada PCS_{fop} | Sistema calorimétrico |
| | pH (fase acuosa) | pH-metro |
| | Composición (fase intermedia) | Fraccionamiento con disolventes |
| Resultado cromatográfico de las tres fases del producto líquido obtenido en el proceso de pirólisis sin torrefacción previa | Análisis cromatográfico por GC-MS | |
| GAS | Rendimiento másico a gas, η_{gas} (%) | Análisis de datos obtenidos en el programa Cerity |
| | Composición del gas (%) | Análisis de datos obtenidos en el programa Cerity |
| | Poder calorífico inferior del producto gaseoso final, PCI_{gas} , (kJ/m ³) | $\Sigma(\text{fracción volumétrica}_i \times PCI_{gas,i})$ |

2.3.2. Diseño de experimentos y análisis estadístico

Los valores de las variables respuesta mostradas en las Tablas 2 y 3 se han analizado mediante un análisis de varianza ANOVA, que permite conocer si los factores, sus interacciones o la curvatura tienen efecto significativo sobre las variables respuesta.

El análisis ANOVA reflejó la existencia de curvatura en los datos analizados, lo cual indica que la influencia de uno de los factores sobre la variable estudiada depende del valor que tome el otro en los experimentos. Por ello, se realizó un diseño ampliado con cuatro experimentos adicionales a través del cual se pudo determinar y cuantificar el efecto de los dos factores en la curvatura. En el estudio estadístico también se han obtenido modelos matemáticos que describen el valor de cada variable respuesta como una función de los términos significativos obtenidos en el análisis ANOVA. Estos modelos se han utilizado para conocer las condiciones de temperatura y caudal de alimentación de sólidos que optimizan las propiedades del producto sólido torrefactado para su utilización como materia prima en la etapa de pirolisis. Por otro lado, las propiedades de los lodos torrefactados obtenidos en las distintas condiciones y las del lodo sin torrefactar se han comparado mediante un análisis ANOVA unifactorial con tantos niveles como condiciones operacionales diferentes. Posteriormente, en las propiedades en las que se ha encontrado que existen diferencias significativas, se ha aplicado el test de mínimas diferencias significativas para conocer cuáles son diferentes dos a dos. Este método se explica detalladamente en el *Anexo: II.3.3 Planificación experimental: Diseño de experimentos y análisis estadístico*. Todos los análisis estadísticos se han realizado con un nivel de confianza del 95%.

Además, a través de una herramienta de optimización del Design Expert (software con el que se ha realizado el estudio estadístico de los resultados) se han elegido unas propiedades a optimizar en el lodo torrefactado que permiten conocer cuáles son las condiciones de operación óptimas.

2.3.3. Experimentos realizados

Los experimentos realizados en este Proyecto Fin de Carrera se pueden dividir en dos grupos:

- Los dirigidos a estudiar la reacción de torrefacción de lodo en lecho fluidizado y a optimizar los parámetros de temperatura y caudal de alimentación de sólido.

- Los de pirólisis, en los cuales se ha evaluado la influencia de la torrefacción sobre los rendimientos y las propiedades de los productos y en especial del producto líquido.

La Tabla 4 recoge los parámetros de operación utilizados en cada uno de los experimentos de torrefacción.

Tabla 4. Parámetros de operación en los experimentos de torrefacción

| | Número de experimento | Temperatura, T (°C) | Caudal de alimentación de sólido, Q_{sol} (g/min) | Tiempo de residencia del sólido, t_{res} (min) |
|-------------------------|-----------------------|---------------------|---|--|
| DISEÑO FACTORIAL | 1 | 220 | 6 | 10,80 |
| | 2 | 220 | 16 | 3,62 |
| | 3 | 270 | 11 | 6,83 |
| | 4 | 270 | 11 | 6,43 |
| | 5 | 270 | 11 | 6,38 |
| | 6 | 320 | 6 | 10,77 |
| | 7 | 320 | 16 | 2,99 |
| DISEÑO AMPLIADO | 8 | 220 | 11 | 6,33 |
| | 9 | 270 | 6 | 9,09 |
| | 10 | 270 | 16 | 4,06 |
| | 11 | 320 | 11 | 4,59 |

Se han realizado 11 experimentos para estudiar la influencia de T y Q_{sol} sobre los productos. Se han elegido estas dos variables de operación porque se ha considerado que ejercen una mayor influencia sobre los productos en relación a las propiedades que puedan afectar a su valor energético. De los 11 experimentos, tres de ellos son réplicas y los valores que toman las variables de operación son los correspondientes a los puntos medios de los intervalos de estudio de cada una de ellas. Las réplicas permiten evaluar la repetitividad en los datos experimentales, así como la curvatura.

Además de estudiar la influencia de las variables de operación sobre los productos de torrefacción, también se han realizado dos experimentos de pirólisis. El primero de ellos, una pirólisis convencional del lodo y el segundo, la pirólisis del lodo obtenido del experimento de torrefacción elegido (según un estudio de las propiedades de los productos). De este modo se tienen dos procesos termoquímicos que se diferencian en la incorporación de la torrefacción como etapa previa a la pirólisis.

Las condiciones de operación de pirólisis en ambos experimentos son: T: 530°C; Q_{sol} : 6 g/min; Q_{N_2} : 4,5 dm³N/min y temperaturas de consigna del ciclón y del filtro en caliente: 450°C en ambos casos. En el primero de ellos se utiliza lodo de Butarque sin torrefactar

mientras que en el segundo se emplea lodo torrefactado. Estas condiciones de operación han sido fijadas en base a estudios ya realizados en el GPT^{10,24}.

La Figura 2 muestra el esquema de la incorporación de la etapa torrefacción al proceso.

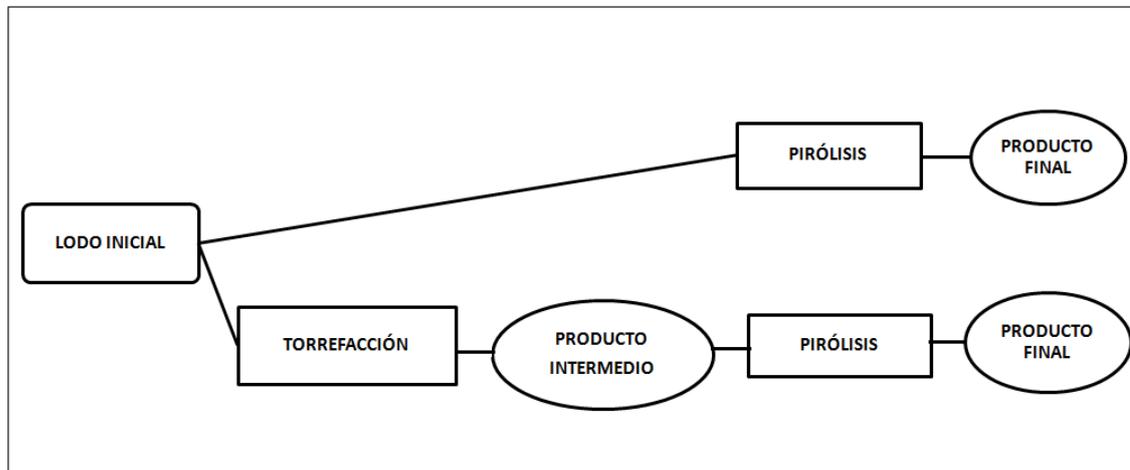


Figura 2. Esquema de la incorporación de la torrefacción al proceso global.

3. Resultados y discusión

En este apartado se incluyen los resultados obtenidos en el análisis de los productos de los experimentos de torrefacción. Además, se realiza un análisis estadístico de dichos resultados que permite estudiar la influencia de los parámetros de operación (temperatura (T) y caudal de alimentación de sólido (Q_{s0})) sobre las propiedades de los productos. Por otro lado, como ha sido comentado anteriormente, además de analizar los productos obtenidos en los dos experimentos de pirólisis, se muestran los resultados de la influencia de la incorporación de la torrefacción sobre las propiedades de dichos productos y, en especial del producto líquido.

3.1 Influencia de las variables de operación en la distribución de productos de la torrefacción

La Tabla 5 recoge los rendimientos a las distintas fracciones de productos obtenidas en los experimentos de torrefacción y el cierre del balance de materia.

Tabla 5. Rendimientos a fracciones de productos en los experimentos de torrefacción.

| T (°C) | Q (g/min) | η_{lodotorr} (%) | η_{liq} (%) | η_{gas} (%) | Cierre (%) |
|---|-----------|------------------------------|-------------------------|-------------------------|------------|
| 220 | 6 | 94,81 | 6,58 | 0,09 | 101,48 |
| 220 | 11 | 95,48 | 4,40 | 0,04 | 99,92 |
| 220 | 16 | 94,65 | 7,58 | 0,03 | 102,26 |
| 270 | 6 | 90,81 | 8,09 | 0,51 | 99,41 |
| 270 | 11 | 91,30 | 8,15 | 0,43 | 99,88 |
| 270 | 11 | 92,26 | 6,61 | 0,23 | 99,10 |
| 270 | 11 | 93,72 | 6,14 | 0,18 | 100,04 |
| 270 | 16 | 93,48 | 5,57 | 0,09 | 99,14 |
| 320 | 6 | 72,03 | 22,66 | 4,38 | 99,07 |
| 320 | 11 | 73,95 | 18,89 | 2,60 | 95,44 |
| 320 | 16 | 88,83 | 9,68 | 0,58 | 99,09 |
| Desviación estándar | | 1,22 | 1,05 | 0,13 | |
| Coefficiente de variabilidad (%) | | 1,32 | 15,09 | 47,24 | |

El cierre de los balances de materia de los experimentos realizados es muy próximo al 100%, (entre 95 y 102 %), lo cual ratifica los valores experimentales determinados.

Además, para cualquiera de las condiciones de trabajo se cumple:

$$\eta_{\text{lodotorr}} > \eta_{\text{liq}} > \eta_{\text{gas}}$$

Para todas las condiciones de operación en que se ha trabajado, el lodo torrefactado es el mayoritario con mucha diferencia. El menor rendimiento posible a dicho producto sería del 39,04 %, que corresponde a la proporción de cenizas en el lodo de Butarque inicial, lo cual indica un alto rendimiento a este producto en todos los experimentos realizados. En el caso del producto líquido, sus rendimientos están en el intervalo (4,40 - 22,66%), siendo en todos los experimentos, excepto en los realizados a 320 °C y 6 u 11 g/min, menores del 10%. Otro aspecto a destacar es el bajo rendimiento a producto gaseoso, el cual, excepto en los experimentos realizados a 320°C y 6 u 11 g/min, no supera el 0,6%.

En cuanto a la dispersión de los datos, se obtiene una buena repetitividad de las réplicas en cuanto al producto sólido y líquido (1,32 y 15,09% respectivamente). Sin embargo, el alto valor de éste en los resultados de las réplicas para el producto gaseoso (47,24%) refleja la falta de repetitividad en éstas que puede estar causada por la diferente composición entre la del producto gaseoso y la del utilizado como composición patrón.

A partir de los resultados de los análisis ANOVA, se han creado modelos matemáticos que describen la evolución de los rendimientos a cada uno de los productos de torrefacción. En estos modelos quedan recogidos los términos significativos determinados mediante los análisis ANOVA con un nivel de confianza del 95% (ver Tabla 6).

Tabla 6. Coeficientes de los términos significativos en los modelos empíricos codificados que describen la evolución de los rendimientos a los productos con un nivel de confianza del 95%.

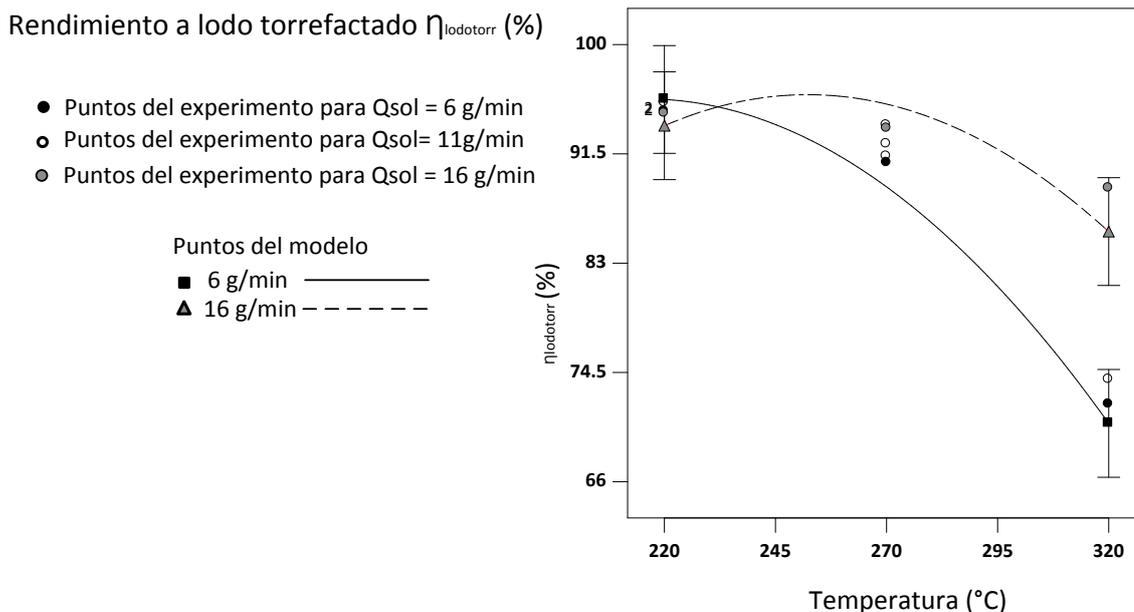
| Propiedad | Término independiente | T | Q_{sol} | $T \times Q_{sol}$ | T^2 | $T^2 \times Q_{sol}$ | $T \times Q_{sol}^2$ | R^2 |
|--------------|-----------------------|-------|-----------|--------------------|-------|----------------------|----------------------|-------|
| η_{sol} | 92,15 | -8,35 | 3,22 | 4,24 | 5,80 | 0 | 0 | 0,95 |
| η_{liq} | 6,91 | 7,24 | -2,42 | 3,50 | 4,72 | 0 | -2,70 | 0,98 |
| η_{gas} | 0,29 | 1,23 | -0,21 | -0,94 | 1 | -0,75 | 0 | 0,99 |

Se deben destacar las buenas regresiones obtenidas en los tres modelos. En ninguno ellos el coeficiente de regresión es menor del 0,95, lo cual le da un valor importante tanto a los experimentos realizados como a los modelos creados.

Como puede observarse, la temperatura es la variable más influyente en el rendimiento a las distintas fracciones. Su aumento dentro del intervalo de estudio provoca un incremento en los rendimientos a producto condensado y gaseoso y una disminución en el rendimiento a lodo torrefactado. Se ha de resaltar la alta influencia de la temperatura sobre el rendimiento a líquido pero en especial, a producto gaseoso, cuyas importancias relativas son del 104,8 y 424,14 % respectivamente, la importancia relativa refleja el peso del coeficiente de cada variable sobre el término independiente. Por otro lado, un aumento del segundo parámetro de estudio, Q_{sol} , contribuye a la disminución del rendimiento a líquido y a gas y al aumento a lodo torrefactado, es decir, tiene el efecto opuesto al de la temperatura.

3.1.1 Rendimiento a lodo torrefactado

En la Gráfica 1 se representa la interacción entre la temperatura (T) y el caudal de alimentación de lodo (Q_{sol}) obtenida mediante el análisis ANOVA para el rendimiento a lodo torrefactado. Dicha interacción condiciona la diferente influencia de una en función del valor de la otra sobre el rendimiento a lodo torrefactado.



Gráfica 1. Interacción entre la temperatura y el caudal de alimentación sobre el rendimiento a lodo torrefactado.

La influencia de la temperatura sobre el rendimiento a lodo torrefactado es significativa en el intervalo estudiado sólo para el caudal de 6 g/min. El diferente comportamiento en función del caudal de alimentación de lodo puede explicarse por medio de la cinética: las reacciones de devolatilización no tienen la velocidad requerida para desarrollarse en el tiempo de residencia marcado por el máximo caudal de trabajo (16 g/min) con la misma facilidad que en el caso de 6 g/min. Por ello, puesto que un caudal de 6 g/min supone un mayor tiempo de residencia del lodo, el rendimiento a lodo torrefactado disminuye significativamente con la temperatura y lo hace de 95,75% a 72,03%. Debido a que la mayoría del producto sólido abandona el reactor mediante rebose, el tiempo de residencia del lodo se define como la masa de sólido recogida al final del experimento dividida entre el caudal de producto sólido a la salida del lecho.

Por otro lado, sólo para la temperatura de 320 °C el caudal tiene una influencia significativa sobre el rendimiento a lodo torrefactado, aumentando el rendimiento al mismo desde 72,03% hasta 88,83% cuando aumenta el caudal de lodo alimentado (6 - 16 g/min).

3.1.2 Rendimiento a producto condensado

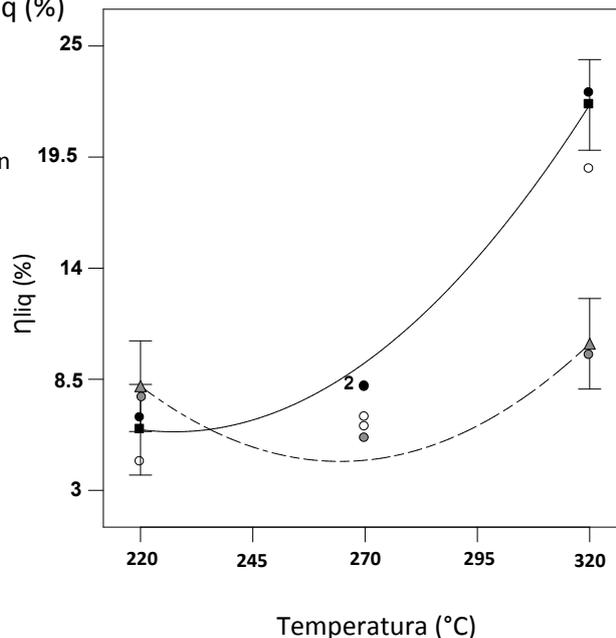
En la Gráfica 2 se muestra la interacción entre la temperatura y el caudal de alimentación de lodo sobre el rendimiento a producto líquido condensado.

Rendimiento a producto condensado η_{liq} (%)

- Puntos del experimento para $Q_{sol} = 6$ g/min
- Puntos del experimento para $Q_{sol} = 11$ g/min
- Puntos del experimento para $Q_{sol} = 16$ g/min

Puntos del modelo

- 6 g/min —————
- ▲ 16 g/min - - - - -



Gráfica 2. Interacción entre la temperatura y el caudal de alimentación sobre el rendimiento a producto condensado.

Puede observarse que la temperatura no tiene un efecto significativo para el caudal de alimentación de 16 g/min pero sí para 6 g/min, donde aumenta desde 5,75 % hasta 23,25% en el intervalo de temperatura de estudio. En este caso, se produce un aumento del rendimiento a producto condensado con la temperatura ya que, al aumentar la misma se producen más reacciones en las que se devolatilizan compuestos del lodo. Además, aumenta la velocidad de las ya existentes (serán más significativas). Este efecto sólo es significativo para el caudal de alimentación de 6 g/min, debido a que en estas condiciones, el tiempo de residencia del lodo es el suficiente para que se den dichas reacciones de devolatilización.

3.1.3 Rendimiento a producto gaseoso

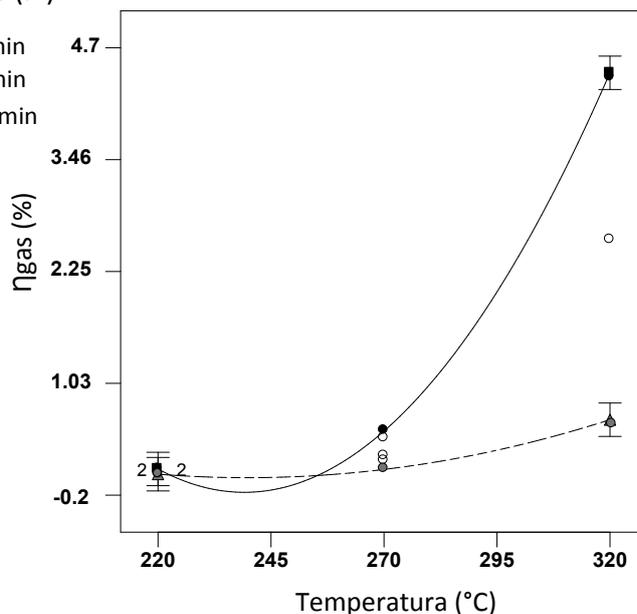
La Gráfica 3 muestra la interacción entre la temperatura y el caudal de alimentación de lodo sobre el rendimiento a producto gaseoso.

Rendimiento a producto gaseoso: η_{gas} (%)

- Puntos del experimento para $Q_{sol} = 6$ g/min
- Puntos del experimento para $Q_{sol} = 11$ g/min
- Puntos del experimento para $Q_{sol} = 16$ g/min

Puntos del modelo:

- 6 g/min —————
- ▲ 16 g/min - - - - -



Gráfica 3. Interacción entre la temperatura y el caudal de alimentación sobre el rendimiento a lodo torrefactado.

Se observa una gran diferencia entre la evolución del rendimiento a producto gaseoso en los dos caudales de trabajo. En ambos casos, el rendimiento a gas aumenta significativamente con la temperatura en el intervalo de estudio, pero dicho aumento es mucho mayor en el caso de 6 g/min.

3.2 Influencia de las condiciones de operación en las propiedades del lodo torrefactado

Las propiedades del lodo torrefactado obtenido en cada uno de los experimentos realizados se recogen en la Tabla 7.

Tabla 7. Propiedades del lodo torrefactado.

| T (°C) | Q (g/min) | PCS _{lodotorr} (kJ/kg) | $\rho_{lodotorr}$ (kg/dm ³) | ρ_{ener} (kJ/dm ³) | Ext _{cont} (%) | η_{ext} (%) |
|---------------------------------------|-----------|---------------------------------|---|-------------------------------------|-------------------------|------------------|
| 220 | 6 | 12904 | 0,87 | 11252 | 3,36 | 3,19 |
| 220 | 11 | 13083 | 0,86 | 11274 | 2,82 | 2,69 |
| 220 | 16 | 13017 | 0,88 | 11457 | 3,31 | 3,13 |
| 270 | 6 | 13495 | 0,87 | 11671 | 3,07 | 2,79 |
| 270 | 11 | 13386 | 0,88 | 11785 | 3,09 | 2,82 |
| 270 | 11 | 13270 | 0,88 | 11648 | 2,89 | 2,67 |
| 270 | 11 | 13230 | 0,87 | 11547 | 3,10 | 2,91 |
| 270 | 16 | 13042 | 0,87 | 11383 | 3,02 | 2,82 |
| 320 | 6 | 12743 | 0,80 | 10220 | 0,58 | 0,42 |
| 320 | 11 | 13631 | 0,79 | 10798 | 2,21 | 1,63 |
| 320 | 16 | 13625 | 0,85 | 11544 | 2,17 | 1,93 |
| Desviación estándar | | 81,03 | 0,01 | 119,43 | 0,12 | 0,12 |
| Coficiente de variabilidad (%) | | 0,61 | 0,66 | 1,02 | 3,92 | 4,33 |

El contenido en extractivos y su rendimiento están referidos al lodo inicial.

Uno de los aspectos a destacar de es el bajo contenido en extractivos (0,58%) obtenido en el experimento realizado a 320°C y 6 g/min (mayor temperatura y mayor tiempo de residencia del lodo del intervalo de estudio). Este resultado puede deberse a que las condiciones de operación son las más favorables para que se den las reacciones de devolatilización de los compuestos del lodo.

La baja variabilidad de los resultados obtenidos en las réplicas en el punto central (T = 270 °C y Q = 11 g/min) refleja la alta repetitividad de dichos experimentos.

Así mismo, también se han creado modelos empíricos para cada propiedad. La Tabla 8 recoge los términos significativos de los modelos empíricos codificados para cada propiedad analizada del lodo torrefactado.

Tabla 8. Coeficientes de los términos significativos en el modelo empírico codificado que describe la evolución de las propiedades del lodo torrefactado con un nivel de confianza del 95%.

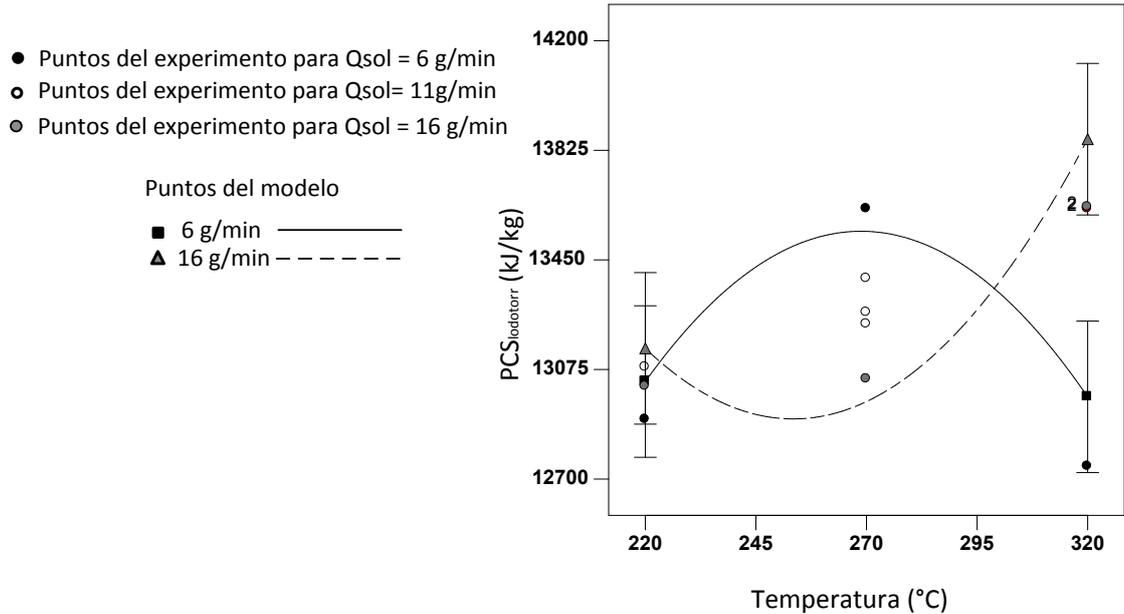
| Propiedad | Término independiente | T | Q _{sol} | T × Q _{sol} | T ² | T ² × Q _{sol} | T × Q _{sol} ² | R ² |
|-------------------------|-----------------------|---------|------------------|--------------------------|----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------|
| PCS _{lodotorr} | 13256 | 165,83 | -291,25 | 192 | 0 | 540 | 0 | 0,85 |
| ρ _{lodotorr} | 0,87 | 0,03 | -0,01 | 9,225 × 10 ⁻³ | -0,03 | 0 | 0 | 0,96 |
| ρ _{ener} | 11596 | -236,58 | -143,83 | 280,05 | -523,19 | 526,09 | 0 | 0,98 |
| Ext _{cont} | 3,04 | -0,30 | -0,025 | 0,41 | 0,62 | 0,41 | -0,68 | 0,99 |

Excepto en el caso del PCS_{lodotorr}, todos los modelos presentan muy buenas regresiones (mayores del 0,9), lo que le da un valor importante tanto a los experimentos como a los modelos creados. Los tres modelos creados tienen al menos un término cuadrático, que refleja la existencia de curvatura en todos ellos.

3.2.1. Poder calorífico superior

La Gráfica 4 representa la interacción entre la temperatura y el caudal de alimentación sobre el poder calorífico superior del lodo torrefactado.

Poder calorífico superior del lodo torrefactado: PCS_{lodotorr} (kJ/kg)



Gráfica 4. Interacción entre la temperatura y el caudal de alimentación sobre el poder calorífico superior del lodo torrefactado.

La temperatura tiene un efecto significativo sobre el PCS_{lodotorr} . Cuando el caudal de alimentación de lodo es de 16 g/min aumenta de 13017 a 13625 kJ/kg con el incremento de la temperatura de 220°C a 320°C. También se observa una influencia significativa del caudal sobre el PCS_{lodotorr} a la temperatura de 320°C pero no a 220°C.

Para saber si los poderes caloríficos de los lodos torrefactados en las distintas condiciones son significativamente mayores que el del lodo sin torrefactar, se ha aplicado la prueba de rangos múltiples con el método de mínimas diferencias significativas. Esta prueba permite determinar si los valores de la propiedad analizada, obtenidos en cada uno de los experimentos, son significativamente diferentes entre ellos dos a dos. La Tabla 9 muestra los resultados obtenidos.

Tabla 9. Resultado de la prueba de rangos múltiples sobre la influencia de la temperatura y el caudal de alimentación de sólido en el poder calorífico superior del lodo torrefactado.

| Nivel del factor | Nº de repeticiones | PCS _{lodotorr} (kJ/kg) | Grupos homogéneos |
|----------------------|--------------------|---------------------------------|-------------------|
| Lodo 320°C ,6 g/min | 1 | 12743 | A |
| Lodo | 1 | 12791 | A |
| Lodo 220°C ,6 g/min | 1 | 12904 | AB |
| Lodo 220°C ,16 g/min | 1 | 13017 | AB |
| Lodo 270°C ,16 g/min | 1 | 13042 | AB |
| Lodo 220°C ,11 g/min | 1 | 13083 | AB |
| Lodo 270°C ,11 g/min | 3 | 13295 | BC |
| Lodo 270°C ,6 g/min | 1 | 13625 | C |
| Lodo 320°C ,16 g/min | 1 | 13625 | C |
| Lodo 320°C ,11 g/min | 1 | 13631 | C |

Las condiciones de operación que coinciden en una de sus letras de identificación no presentan diferencias significativas entre sí en el PCS_{lodotorr}. Aquellas que no coinciden en ninguna de sus letras identificativas tienen un PCS_{lodotorr} significativamente diferente. Así, aparecen dos grupos homogéneos que son significativamente diferentes entre sí (identificados con las letras A y C), un grupo que representa a las tres réplicas realizadas en el punto central, (T=270 °C y 11 g/min) que no es significativamente distinto a los grupos inmediatamente superior e inferior y un grupo formado por cuatro experimentos, que corresponden a todos los realizados a 220 °C y al realizado a 270 °C con un caudal de alimentación de 16 g/min.

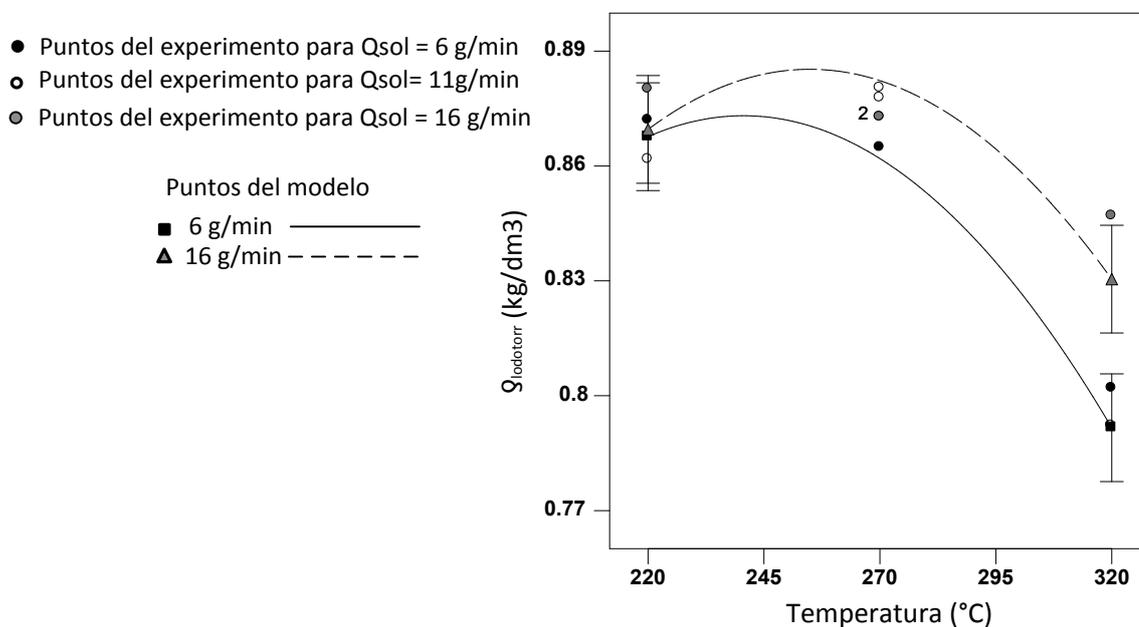
Las condiciones de operación que generan un lodo torrefactado cuyo poder calorífico es significativamente distinto del lodo sin torrefactar son las siguientes:

- Lodo 270 °C, 11 g/min
- Lodo 270 °C, 6 g/min
- Lodo 320 °C, 16 g/min
- Lodo 320 °C, 11 g/min

La mínima temperatura del intervalo de trabajo no es suficiente como para producir un cambio en el lodo tal que su poder calorífico superior se vea afectado. Como se puede observar, todas las condiciones de operación que ejercen una influencia significativa sobre el poder calorífico en el intervalo estudiado suponen un aumento de éste.

3.2.2. Densidad

La Gráfica 5 representa la interacción entre la temperatura y el caudal de alimentación sobre la densidad del lodo torrefactado en el intervalo de estudio.



Gráfica 5. Interacción entre la temperatura y el caudal de alimentación sobre la densidad del producto sólido

Se observa que la temperatura ejerce un efecto significativo sobre la densidad del lodo torrefactado para ambos caudales. Se puede decir que, aunque afecte en mayor medida cuando el caudal de alimentación es de 6 g/min, donde disminuye de 0,87 a 0,80 kg/dm³, también lo hace para 16 g/min. Esta disminución puede ser debida a que el volumen ocupado por los compuestos que se han devolatilizado haya sido sustituido por aire (teniendo el aire una densidad menor que estos compuestos) y por ello, haya disminuido la masa por unidad de volumen del lecho.

Por otro lado, a 320 °C el caudal tiene una influencia significativa sobre la densidad del lodo torrefactado, siendo de 0,87 kg/dm³ para 16 g/min y 0,80 kg/dm³ para 6 g/min. Se ha realizado la prueba de rangos múltiples con el método de mínimas diferencias significativas para conocer si las densidades de los lodos torrefactados eran significativamente diferentes a las del lodo sin torrefactar (Tabla 10).

Tabla 10. Resultado de la prueba de rangos múltiples sobre la influencia de la temperatura y el caudal de alimentación de lodo en la densidad del lodo torrefactado.

| Nivel (T [°C], Q [g/min]) | Nº de repeticiones | ρ_{lodotorr} (kg/dm ³) | Grupos homogéneos |
|---------------------------|--------------------|--|-------------------|
| Lodo 320, 11 | 1 | 0,79 | A |
| Lodo 320, 6 | 1 | 0,80 | A |
| Lodo 320, 16 | 1 | 0,85 | B |
| Lodo 220, 11 | 1 | 0,86 | BC |
| Lodo | 1 | 0,86 | BC |
| Lodo 270, 6 | 1 | 0,87 | BC |
| Lodo 220, 6 | 1 | 0,87 | C |
| Lodo 270, 16 | 1 | 0,87 | C |
| Lodo 270, 11 | 3 | 0,88 | C |
| Lodo 220, 16 | 1 | 0,88 | C |

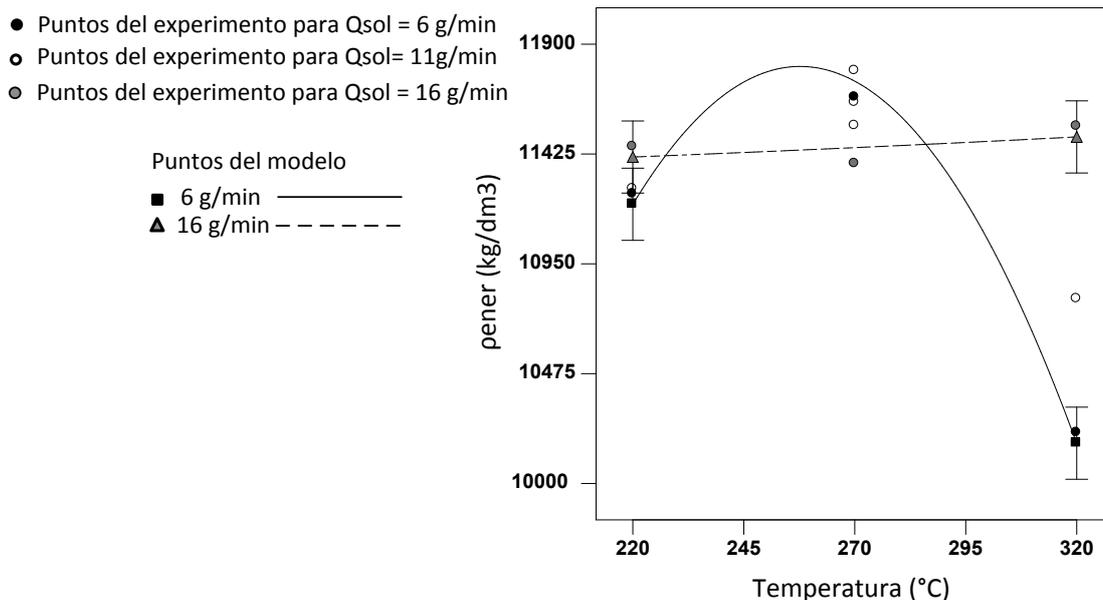
Se observa que la torrefacción da lugar a un producto sólido que, o bien no es significativamente diferente a la del lodo de alimentación (grupos C y BC), o es menor que la de éste (grupos A y B). Como ha sido comentado anteriormente, esta disminución puede deberse al volumen hueco formado por la devolatilización de determinados compuestos.

3.2.3. Densidad energética

La densidad energética del lodo torrefactado se define como el producto entre el poder calorífico y su densidad. Por ello, los resultados obtenidos reflejan el efecto conjunto de las dos anteriores.

La Gráfica 6 representa la interacción entre la temperatura y el caudal de alimentación sobre la densidad energética del lodo torrefactado.

Densidad energética del lodo torrefactado: pener (kJ/dm³)



Gráfica 6. Interacción entre la temperatura y el caudal de alimentación sobre la densidad energética del producto sólido.

Se puede observar que, trabajando con un caudal de 16 g/min, la temperatura no ejerce influencia significativa sobre la densidad energética. Sin embargo, con el caudal de alimentación de lodo mínimo utilizado (6 g/min), la temperatura tiene un efecto cuadrático significativo, pasando por un máximo (de 11700 kJ/dm³ aproximadamente) alrededor de las condiciones de operación del punto central.

La Tabla 11 muestra los resultados de la prueba de rangos múltiples con el método de mínimas diferencias significativas.

Tabla 11. Resultado de la prueba de rangos múltiples sobre la influencia de la temperatura y el caudal de alimentación de sólido en la densidad energética del lodo torrefactado.

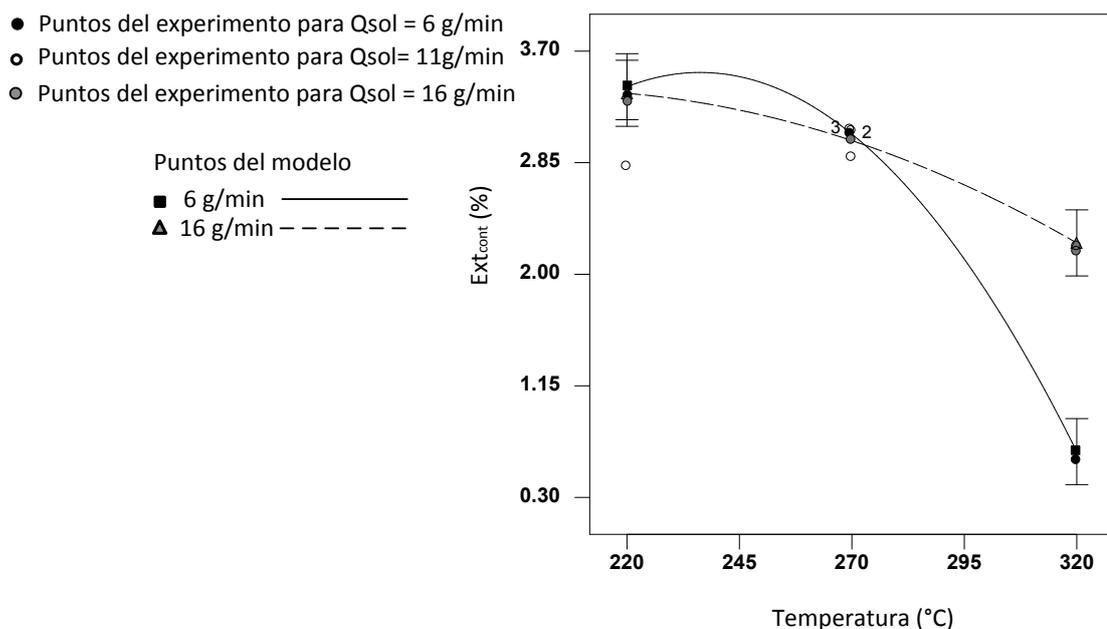
| Nivel (T[°C], Q[g/min]) | Nº de repeticiones | Media ρ_{ener} (kJ/dm ³) | Grupos homogéneos |
|-------------------------|--------------------|---|-------------------|
| Lodo 320, 6 | 1 | 10219 | A |
| Lodo 320, 11 | 1 | 10798 | AB |
| Lodo | 1 | 11023 | BC |
| Lodo 220, 11 | 1 | 11274 | BCD |
| Lodo 270, 16 | 1 | 11383 | BCD |
| Lodo 220, 16 | 1 | 11456 | BCD |
| Lodo 320, 16 | 1 | 11544 | CD |
| Lodo 270, 11 | 3 | 11660 | D |
| Lodo 270, 6 | 1 | 11671 | CD |
| Lodo 220, 6 | 1 | 11671 | CD |

Los resultados reflejan que, sólo en las condiciones de trabajo de 270 °C y 11 g/min y 320 °C y 6 g/min se produce un lodo torrefactado cuya densidad energética es significativamente distinta de la del lodo alimentado. Además, tan sólo trabajando a 270 °C y 11 g/min, la densidad del lodo torrefactado es significativamente mayor que la del lodo sin torrefactar, lo cual produce un beneficio en las propiedades combustibles del producto.

3.2.4. Contenido en extractivos

La Gráfica 7 representa la interacción entre la temperatura y el caudal de alimentación de lodo sobre el contenido en extractivos del lodo torrefactado referido al lodo inicial alimentado al experimento de torrefacción.

Contenido en extractivos en el lodo torrefactado: Ext_{cont} (%)



Gráfica 7. Interacción entre la temperatura y el caudal de alimentación sobre el contenido en extractivos del producto sólido.

Se observa que la temperatura tiene una influencia significativa sobre el rendimiento a extractivos en lodo torrefactado para los dos caudales de alimentación de lodo representados y especialmente para 6 g/min, donde disminuye desde 3,36% hasta 0,36% en el intervalo (220 °C - 320 °C). La mayor influencia de la temperatura para el caudal de alimentación de lodo menor se puede justificar a través de la cinética: altos tiempos de residencia del sólido permiten que las reacciones de devolatilización de extractivos ocurran

en una mayor extensión. El caudal de alimentación del lodo también influye significativamente para la temperatura de 320 °C.

La Tabla 12 recoge los resultados de la prueba de rangos múltiples con el método de mínimas diferencias significativas aplicado a al contenido en extractivos del lodo tanto torrefactado como sin torrefactar.

Tabla 12. Resultado de la prueba de rangos múltiples sobre la influencia de la temperatura y el caudal de alimentación de sólido en el contenido en extractivos del lodo torrefactado.

| Nivel (T[°C], Q[g/min]) | Nº de repeticiones | Media Ext _{cont} (%) | Grupos homogéneos |
|-------------------------|--------------------|-------------------------------|-------------------|
| Lodo 320,6 | 1 | 0,58 | A |
| Lodo 320,16 | 1 | 2,17 | B |
| Lodo 320,11 | 1 | 2,21 | B |
| Lodo 220,11 | 1 | 2,82 | BC |
| Lodo 270,16 | 1 | 3,02 | C |
| Lodo 270,11 | 3 | 3,03 | C |
| Lodo 270,6 | 1 | 3,07 | C |
| Lodo 220,16 | 1 | 3,31 | C |
| Lodo 220,6 | 1 | 3,36 | C |
| Lodo | 1 | 4,50 | D |

La Tabla 12 muestra que, para cualquiera de las condiciones de estudio, la torrefacción da lugar a un producto sólido con un contenido en extractivos significativamente diferente del contenido del lodo original.

Para completar la caracterización del producto sólido torrefactado, en el apartado de *Anexos III.2.1 Caracterización del sólido torrefactado* se presentan los cromatogramas de los extractivos del producto sólido de los experimentos que se han considerado más representativos.

3.3 Caracterización del producto condensado de torrefacción

Las variables estudiadas en el producto condensado de torrefacción son el rendimiento másico a agua (η_{H_2O}), y el rendimiento másico a orgánicos (η_{org}) sobre lodo alimentado. La Tabla 13 recoge la información de dichos resultados.

Tabla 13. Rendimientos a agua (%) y a orgánicos condensados (%) sobre lodo alimentado.

| T (°C) | Q _{sol} (g/min) | η _{H₂O} (%) | η _{org} (%) |
|-----------------------------|--------------------------|---------------------------------|----------------------|
| 220 | 6 | 6,23 | 0,35 |
| 220 | 11 | 4,19 | 0,20 |
| 220 | 16 | 7,11 | 0,47 |
| 270 | 6 | 7,97 | 0,11 |
| 270 | 11 | 7,42 | 0,73 |
| 270 | 11 | 6,18 | 0,43 |
| 270 | 11 | 5,82 | 0,32 |
| 270 | 16 | 5,26 | 0,31 |
| 320 | 6 | 15,08 | 7,58 |
| 320 | 11 | 14,09 | 4,80 |
| 320 | 16 | 8,80 | 0,88 |
| Desviación estándar | | 0,84 | 0,21 |
| Coeficiente de variabilidad | | 12,97 | 43,02 |

Uno de los objetivos de este Proyecto Fin de Carrera, es el de obtener un alto rendimiento a agua y bajo a orgánicos en la etapa de torrefacción. Presumiblemente, esto supondrá un líquido de pirólisis con un bajo contenido en agua pero con un alto contenido en compuestos orgánicos que son los que aportan un alto valor energético al producto.

Por otro lado, puesto que también se realiza un análisis del contenido en extractivos en el lodo torrefactado, resulta interesante analizar la posible relación con el rendimiento a orgánicos para conocer si los orgánicos eliminados durante la torrefacción son solamente extractivos o también otros compuestos orgánicos.

En cuanto a los coeficientes de variabilidad, como el rendimiento a agua es mayor que a orgánicos para todos los experimentos, un mismo valor de diferencia entre las réplicas, es más significativo sobre estos últimos.

Se han creado modelos empíricos para los rendimientos a agua y a orgánicos, la Tabla 14 muestra los términos significativos de dichos modelos y sus coeficientes.

Tabla 14. Coeficientes de los términos significativos en el modelo empírico codificado que describe la evolución de las propiedades mostradas con un nivel de confianza del 95%.

| Propiedad | Término independiente | T | Q _{sol} | T × Q _{sol} | T ² | T ² × Q _{sol} | R ² |
|-----------------------------|-----------------------|------|------------------|----------------------|----------------|-----------------------------------|----------------|
| η _{H₂O} | 6,53 | 4,95 | -1,35 | -1,79 | 2,72 | -2,31 | 0,99 |
| η _{org} | 0,38 | 2,04 | 0,10 | -1,70 | 2 | -1,74 | 0,99 |

Ambos modelos presentan una muy buena regresión (0,99) lo que le da un gran valor tanto a los experimentos como a los modelos.

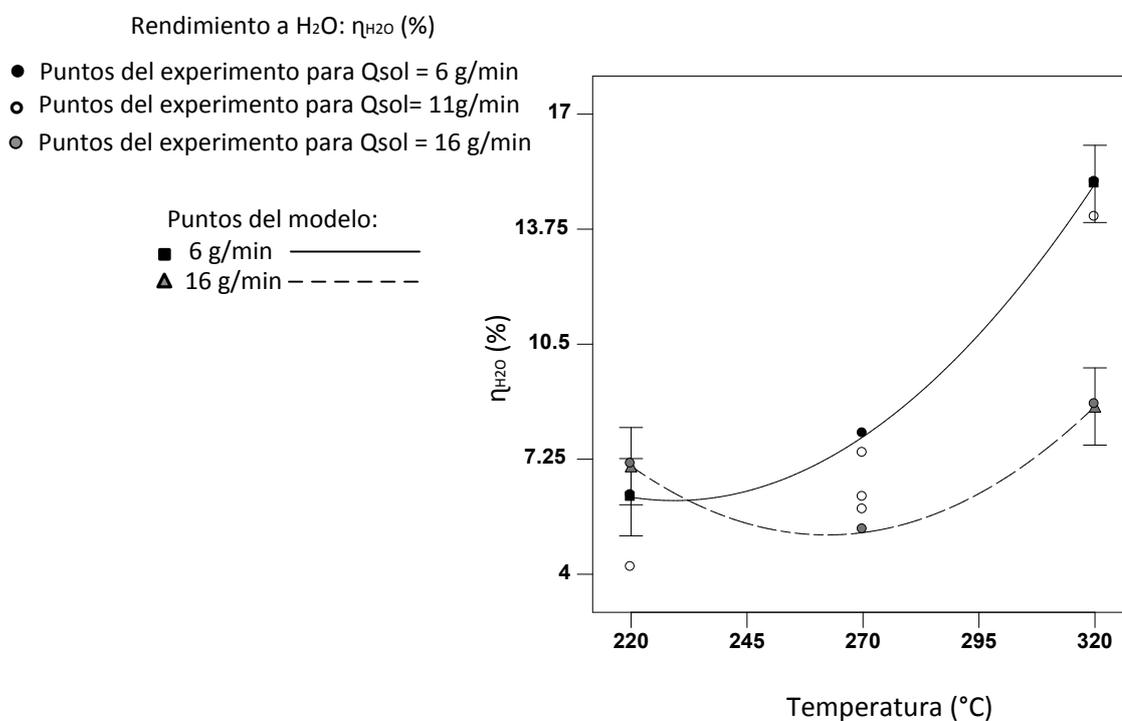
En el caso del modelo creado para el rendimiento a agua, todos los términos en los que aparece el caudal son negativos, lo cual indica que un aumento del caudal de alimentación

supone una disminución del rendimiento a agua. Además, los términos en los que está la temperatura son los que mayor influencia ejercen sobre el rendimiento a agua, siendo T el que mayor importancia relativa presenta: 75,8%.

En el modelo creado para el rendimiento a orgánicos, de nuevo los términos en los que está la temperatura son los que mayor influencia ejercen, especialmente T y T², cuyas importancias relativas son 537 y 526% respectivamente.

Rendimiento a H₂O

En la Gráfica 8 se representa la interacción del caudal de alimentación de lodo con la temperatura en el intervalo de estudio sobre el rendimiento a agua.



Gráfica 8. Interacción entre la temperatura y el caudal de alimentación sobre el rendimiento a agua referido al lodo inicial.

Se observa que la temperatura no influye significativamente sobre el rendimiento a agua para el caudal de alimentación máximo (16 g/min) pero sí lo hace para el mínimo (6 g/min), donde aumenta desde aproximadamente el 6% para 220 °C hasta el 14% para 320 °C. La explicación cinética volvería a justificar este diferente comportamiento.

Un resultado a destacar en el estudio de esta variable es el hecho de que en la mayoría de los experimentos se obtengan rendimientos a agua mayores que el contenido inicial en agua (6,48%).

Para comprobar que este rendimiento es significativamente diferente al contenido inicial de agua, en la Tabla 15 se muestra el resultado de la prueba de rangos múltiples sobre la influencia de la temperatura y el caudal de alimentación de lodo en el rendimiento a agua. El valor tomado para el lodo es el del contenido inicial de agua en éste.

Tabla 15. Resultado de la prueba de rangos múltiples sobre la influencia de la temperatura y el caudal de alimentación de sólido en el rendimiento a agua.

| Nivel (T[°C], Q[g/min]) | Nº de repeticiones | Media η_{H_2O} (%) | Grupos homogéneos |
|-------------------------|--------------------|-------------------------|-------------------|
| Lodo220,11 | 1 | 4,19 | A |
| Lodo270,16 | 1 | 5,26 | A |
| Lodo220,6 | 1 | 6,23 | A |
| Lodo270,11 | 3 | 6,47 | A |
| Lodo | 1 | 6,48 | A |
| Lodo220,16 | 1 | 7,11 | A |
| Lodo270,6 | 1 | 7,97 | A |
| Lodo320,16 | 1 | 8,80 | A |
| Lodo320,11 | 1 | 14,09 | B |
| Lodo320,6 | 1 | 15,08 | B |

Se observan que, bajo unas condiciones de 320 °C y un caudal de alimentación de 6 o 11 g/min, la torrefacción da lugar a un rendimiento a agua significativamente diferente del contenido en agua inicial. El hecho de que este rendimiento sea mayor que el contenido de agua inicial puede deberse a que, en las reacciones de torrefacción no sólo se evapora agua libre, sino también agua de enlace. Este tipo de agua no se incluye en el 6,48% del contenido de agua inicial en el lodo puesto que no se eliminan en el proceso de secado²⁵.

Rendimiento a orgánicos

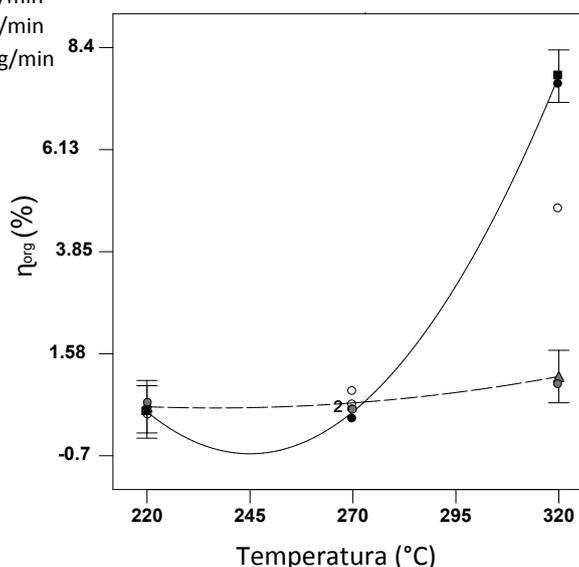
La Gráfica 9 muestra la interacción entre la temperatura y el caudal de alimentación sobre el rendimiento a orgánicos en el intervalo de estudio.

Rendimiento a orgánicos: η_{org} (%)

- Puntos del experimento para $Q_{sol} = 6$ g/min
- Puntos del experimento para $Q_{sol} = 11$ g/min
- Puntos del experimento para $Q_{sol} = 16$ g/min

Puntos del diseño:

- 6 g/min —————
- ▲ 16 g/min - - - - -



Gráfica 9. Interacción entre la temperatura y el caudal de alimentación sobre el rendimiento a orgánicos.

Se puede observar que la temperatura ejerce un efecto significativo sobre el rendimiento a orgánicos para un caudal de alimentación de lodo de 6 g/min pero no para 16 g/min, aumentado el rendimiento a orgánicos desde aproximadamente 0,35% hasta 7,58%. Además, en el intervalo estudiado, el efecto del caudal sólo es significativo cuando la temperatura de trabajo es 320 °C. La razón la explica de nuevo la cinética, ya que las reacciones de devolatilización de orgánicos quedan limitadas por el tiempo de residencia del lodo cuando el caudal de alimentación es de 16 g/min.

Al hacer un análisis de la relación entre el rendimiento a orgánicos y el contenido en extractivos en el lodo torrefactado referido al lodo inicial se observa que, en ambos casos, la mayor parte de la devolatilización de estos compuestos se da en el intervalo (270 - 320°C). Además, la Tabla 13 muestra que la disminución de rendimiento a compuestos orgánicos en el producto líquido por el aumento de temperatura en los extremos del intervalo estudiado es mayor que la disminución del rendimiento a extractivos en el producto sólido. Por ello, se deduce que los extractivos son sólo una parte de los orgánicos devolatilizados en cada experimento. La Tabla 16 muestra el intervalo de temperatura de ruptura de los enlaces de determinados tipos de compuestos.

Tabla 16. Intervalo de temperatura de ruptura de los enlaces de determinados tipos de compuestos

| Compuestos o enlaces que se descomponen | Rango de Temperatura (°C) |
|---|---------------------------|
| Humedad | 100 – 150 |
| Carboxílicos | 150 – 600 |
| Fenólicos | 300 – 600 |
| Éter | >600 |
| Celulósicos | 300 – 400 |
| Lignina | 250 – 500 |
| Compuestos que contienen oxígeno | 150 – 900 |

Según los intervalos de temperatura mostrados en la Tabla 64, los principales compuestos devolatilizados son, además de agua y otros compuestos que contienen oxígeno, ácidos carboxílicos y algunos fenólicos.

3.4 Influencia de las condiciones de operación en la composición del producto gaseoso de la torrefacción

Se ha analizado la composición del producto gaseoso de cada experimento de torrefacción.

La Tabla 17 recoge los resultados de dicho análisis para cada experimento.

Tabla 17. Rendimiento a cada compuesto gaseoso (%) para cada experimento.

| T (°C) | Qsol (g/min) | CO ₂ | C ₂ H ₄ | C ₂ H ₆ | C ₂ H ₂ | H ₂ S | H ₂ | CH ₄ | CO |
|---|--------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|----------------|-----------------|--------|
| 220 | 6 | 0,076 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,013 | 0 | 0 |
| 220 | 11 | 0,033 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,002 | 0 | 0 |
| 220 | 16 | 0,030 | 0 | 0 | 0 | 0,001 | 0,001 | 0 | 0 |
| 270 | 6 | 0,463 | 0 | 0 | 0 | 0,009 | 0,035 | 0 | 0,003 |
| 270 | 11 | 0,315 | 0 | 0 | 0 | 0,092 | 0,003 | 0,009 | 0,009 |
| 270 | 11 | 0,173 | 0 | 0 | 0 | 0,057 | 0,003 | 0 | 0 |
| 270 | 11 | 0,155 | 0 | 0 | 0,004 | 0,018 | 0,002 | 0 | 0 |
| 270 | 16 | 0,077 | 0 | 0 | 0 | 0,011 | 0,001 | 0 | 0 |
| 320 | 6 | 3,439 | 0,185 | 0 | 0 | 0,508 | 0,022 | 0,023 | 0,204 |
| 320 | 11 | 2,110 | 0,016 | 0,004 | 0 | 0,305 | 0,019 | 0,020 | 0,126 |
| 320 | 16 | 0,470 | 0 | 0,029 | 0 | 0,051 | 0,002 | 0,006 | 0,023 |
| Desviación estándar | | 0,09 | 0 | 0 | 0,002 | 0,037 | 0 | 0,005 | 0,005 |
| Coefficiente de variabilidad (%) | | 40,92 | 0 | 0 | 173,21 | 66,070 | 16,35 | 173,210 | 173,21 |

El rendimiento a cada compuesto gaseoso se ha representado en base libre de N₂ con el objetivo de poder mostrar de una forma más clara la proporción de los otros compuestos gaseosos generados. Debido a que los gases de salida contienen una cantidad de N₂ cercana al 90%, el rendimiento al resto de compuestos gaseosos parece prácticamente despreciable.

Los compuestos gaseosos más abundantes son: CO₂, H₂S e H₂. La liberación de CO₂ en la torrefacción es un resultado óptimo ya que supone un aumento del poder calorífico superior del lodo torrefactado y, presumiblemente un aumento del poder calorífico del gas obtenido en la pirólisis posterior. En cuanto al H₂S, también se observa que, aunque en menor cantidad, se genera para prácticamente todas las condiciones de trabajo. Su rendimiento se encuentra en el intervalo (0-0,508%).

De la desviación estándar y el coeficiente de variabilidad de cada compuesto gaseoso generado en las réplicas se deduce que existe una alta falta de repetitividad. La razón puede estar en que se ha utilizado un patrón cuya composición difiere en gran medida de la del gas producto. También puede deberse a que la proporción de los compuestos es tan pequeña que pequeñas diferencias en los valores de las réplicas pueden llevar a altos coeficientes de variabilidad.

Dado que, el CO₂ y el H₂S son los compuestos que se generan en una proporción considerable en la mayor parte de los experimentos, en el *Anexo III.1.1. Caracterización del producto gaseoso de torrefacción*, se ha analizado la interacción entre la temperatura y el caudal de alimentación de lodo sobre éstos.

3.5 Optimización de las condiciones de operación de torrefacción

La aplicación de líquidos de pirólisis derivados de biomasa para su uso como combustible depende de la posibilidad de producir un líquido de aceptable calidad, que depende de propiedades como el contenido en agua, la homogeneidad o el PCS.

El estudio realizado en este Proyecto Fin de Carrera tiene como prioridad encontrar las condiciones óptimas de operación en la torrefacción para obtener un producto sólido que, tras ser pirolizado, dé un producto líquido con el menor contenido en agua y las mejores propiedades de combustión posibles. Los resultados deseados en la etapa de torrefacción para alcanzar dicho objetivo son:

- Elevado rendimiento a H₂O en la etapa de torrefacción.
- Elevado rendimiento a CO₂ en la etapa de torrefacción.
- Elevado PCS_{lodo torr.}
- Bajo rendimiento a orgánicos en la etapa de torrefacción.

En el Anexo III.1. Optimización de las condiciones de operación de torrefacción para obtener un líquido de pirólisis con buenas propiedades combustibles se justifica la elección de los valores asignados a las importancias y a los pesos para cada variable respuesta que se quiere optimizar.

Así, en la Tabla 18 se muestran los valores óptimos proporcionados por el método de optimización numérica en función de las combinaciones de importancias y pesos elegidas para cada variable.

Tabla 18. Valores óptimos de las variables en función de la combinación de importancias y pesos de éstas

| | importancia | peso |
|--------------------------|-------------|------|
| PCS _{lodotorc.} | +++++ | 8 |
| η_{org} | +++++ | 4 |
| η_{CO_2} | ++ | 2 |
| η_{H_2O} | +++++ | 8 |

→

| | |
|----------------------------------|-------|
| T (°C) | 320 |
| Q _{apl.} (g/min) | 14,18 |
| Deseabilidad | 0,102 |
| PCS _{lodotorc.} (kJ/kg) | 13703 |
| η_{org} (%) | 2,77 |
| η_{CO_2} (%) | 1,07 |
| η_{H_2O} (%) | 11,26 |

En esta tabla se observa que las condiciones de operación que optimizan el proceso son 320°C y 14,18 g/min. Puesto que se tiene lodo torrefactado de experimentos realizados a 320°C y 16 g/min, se va a considerar suficientemente cercano al óptimo y se utilizará éste para la reacción de pirólisis. Además, los resultados obtenidos en este experimento son semejantes a los obtenidos en esta optimización.

3.6 Resultados de pirólisis

En este apartado se analizan y se comparan los productos obtenidos en los procesos termoquímicos definidos anteriormente: pirólisis con y sin etapa previa de torrefacción. Como se acaba de comentar, las condiciones de operación utilizadas en la etapa de torrefacción son: temperatura de trabajo: 320°C y caudal de alimentación de lodo: 16 g/min.

3.6.1 Distribución de productos

Para poder realizar un balance global del proceso que incluye la etapa de torrefacción, es necesario considerar los productos líquido y gaseoso obtenidos en la etapa de torrefacción. La Figura 3 muestra gráficamente la entrada y salida de productos en los procesos globales.

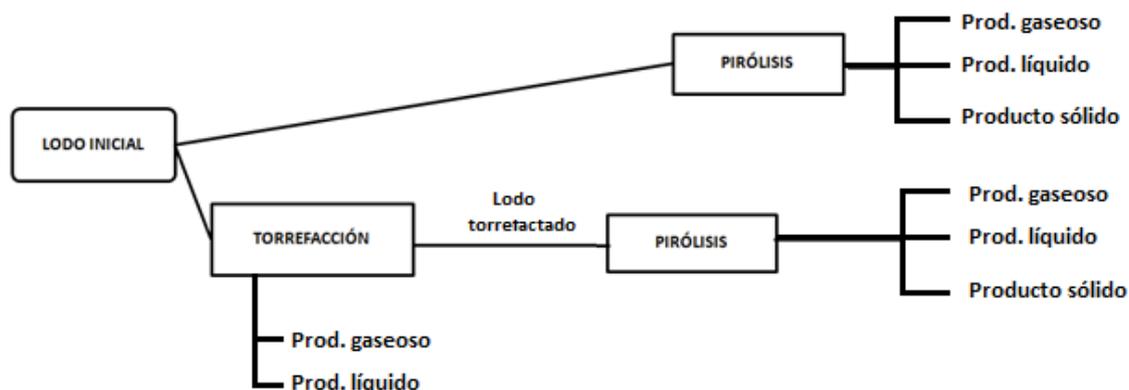


Figura 3. Balance de productos en los dos procesos termoquímicos globales.

Todas las propiedades de los productos obtenidos en el proceso en el que se ha incorporado la etapa de torrefacción están referidas a la masa de lodo alimentado al proceso global.

La Tabla 19 muestra la distribución de productos en cada uno de los dos procesos termoquímicos (con y sin etapa previa de torrefacción).

Tabla 19. Distribución de los productos finales (tras la pirólisis) de cada proceso referidos al lodo inicial.

| | η_{sol} (%) | η_{liq} (%) | η_{gas} (%) | Cierre (%) |
|---------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------|
| Proceso sin torrefacción | 50,19 | 37,53 | 8,01 | 95,73 |
| Proceso con torrefacción | 47,46 | 26,81 | 10,95 | 95,94 |
| Variación (%) | -5,44 | -28,56 | 36,70 | |

Los valores de rendimiento a producto gaseoso son los obtenidos a partir de los datos de los análisis realizados con el micro-GC.

Como muestra la Tabla 18, la incorporación de la etapa de torrefacción al proceso supone una disminución del rendimiento al producto líquido que puede estar causada por la devolatilización tanto de agua como de compuestos orgánicos en la etapa de torrefacción. El aumento a producto gaseoso puede deberse a que la reacción de torrefacción haya

debilitado algunos enlaces o la estructura física del lodo de modo que favorezca la devolatilización de mayor cantidad de compuestos.

La Tabla 20 muestra los rendimientos a las fases acuosa y orgánica del producto líquido, ambos referidos al lodo inicial.

Tabla 20. Rendimiento a H₂O y a orgánicos en el producto líquido de pirólisis de los dos procesos globales.

| | η_{H_2O} (%) | η_{org} (%) |
|---------------------------------|-------------------|------------------|
| Proceso sin torrefacción | 18,15 | 19,38 |
| Proceso con torrefacción | 9,89 | 16,92 |
| Variación (%) | -45,51 | -12,69 |

La incorporación de la torrefacción supone una disminución mucho mayor en el rendimiento a agua que a orgánicos. Éste es uno de los objetivos buscados en este trabajo puesto que favorece las propiedades combustibles del líquido.

Así, la incorporación de la torrefacción al proceso supone una disminución del contenido total en agua en el producto líquido del 11,47%, disminuyendo de un 48,36 a un 36,89%. En cuanto a los compuestos orgánicos, aunque su rendimiento haya disminuido con la incorporación de la torrefacción, su proporción en el producto líquido ha aumentado del 51,64 al 63,11%.

En los próximos apartados se analizan las propiedades de los productos obtenidos y, en especial, el producto líquido.

3.6.2 Caracterización del producto sólido de pirólisis

La Tabla 21 recoge los valores de las propiedades analizadas de los productos sólidos finales de cada uno de los dos procesos.

Tabla 21. Propiedades del producto sólido final de cada proceso.

| | Densidad (kg/dm ³) | PCS _{sol} (kJ/kg) | Densidad energética del sólido (kJ/kg) |
|---------------------------------|--------------------------------|----------------------------|--|
| Proceso sin torrefacción | 0,81 | 7604 | 6179 |
| Proceso con torrefacción | 0,65 | 7253 | 4714 |
| Variación (%) | -13,60 | -4,62 | -23,71 |

Se observa una disminución de la densidad del producto sólido final con la torrefacción. Esta disminución puede deberse al volumen hueco generado por la devolatilización de agua u otros compuestos durante esta etapa.

El poder calorífico superior del producto sólido final también disminuye con la torrefacción puesto que éste se encuentra más reaccionado, menor rendimiento a *char*, y algunos de los compuestos de alto poder calorífico han pasado a formar parte del producto líquido.

Como consecuencia, la densidad energética es la que disminuye en mayor proporción debido a que es el producto de las variables anteriores.

3.6.3 Caracterización del producto líquido de pirólisis

El producto líquido final tiene tres fases: fase orgánica ligera, fase orgánica pesada y fase acuosa. A pesar de la importante reducción del contenido en agua del producto líquido final no se ha conseguido obtener un líquido de pirólisis más homogéneo y éste continúa teniendo tres fases. Según los resultados obtenidos en este trabajo y en varios estudios experimentales realizados por el GPT, se ha observado que, para reducir el número de fases del producto líquido, no es suficiente una disminución del contenido en agua sino que, es necesario que se produzca un cambio en la composición orgánica del líquido^{15,26}.

En la caracterización del producto líquido de pirólisis se ha analizado el rendimiento másico a cada una de las tres fases, cuyos resultados se recogen en la Tabla 22.

Tabla 22. Rendimiento másico a cada fase del producto líquido final de cada proceso.

| | Rendimiento másico respecto a lodo inicial (%) | | |
|--------------------------|--|----------------------|-------------|
| | Fase orgánica ligera | Fase orgánica pesada | Fase acuosa |
| Proceso sin torrefacción | 3,46 | 9,76 | 24,31 |
| Proceso con torrefacción | 2,42 | 11,33 | 13,07 |
| Variación (%) | -30,06 | 16,09 | -46,24 |

La disminución del rendimiento a la fase acuosa se debe a la devolatilización de ésta en la etapa de torrefacción. Respecto a las fases orgánicas, la incorporación de la torrefacción supone una clara disminución del rendimiento a la fase orgánica ligera (puesto que sus compuestos son más volátiles que los de la pesada). Sin embargo, en la fase orgánica pesada se produce un ligero aumento de la que se deduce que se ha producido una redistribución de los compuestos orgánicos en el producto líquido.

A continuación se caracteriza cada una de las tres fases del producto líquido.

a) Caracterización de la fase orgánica ligera

La Tabla 23 recoge las propiedades analizadas en la caracterización de la fase orgánica ligera del producto líquido final de cada proceso.

Tabla 23. Caracterización de la fase orgánica ligera del producto líquido final.

| | | H ₂ O _{cont,fol} (%) | ρ _{fol} (kg/dm ³) |
|----------------------|--------------------------|--|--|
| fase orgánica ligera | Proceso sin torrefacción | 1,10 | 0,90 |
| | Proceso con torrefacción | 0,72 | 0,84 |
| | Variación (%) | -34,54 | -6,67 |

La disminución del contenido en agua con la incorporación de la torrefacción al proceso se debe, entre otras causas, a su devolatilización en esta etapa. Por este motivo, dicha disminución también se produce en la fase orgánica pesada y en la fase acuosa.

La densidad de la fase orgánica ligera ha disminuido al incorporar la torrefacción al proceso. La razón podría estar en la redistribución de los compuestos entre las tres fases del líquido.

b) Caracterización de la fase orgánica pesada

La Tabla 24 recoge las propiedades analizadas en la caracterización de la fase orgánica pesada del producto líquido final.

Tabla 24. Caracterización de la fase orgánica pesada del producto líquido final.

| | | H ₂ O _{cont,fop} (%) | ρ _{fop} (kg/dm ³) | PCS _{fop} (kJ/kg) | ρ _{ener,fop} (kJ/kg) |
|----------------------|--------------------------|--|--|----------------------------|-------------------------------|
| fase orgánica pesada | Proceso sin torrefacción | 8,39 | 1,03 | 30066 | 30877,3 |
| | Proceso con torrefacción | 8,12 | 1,04 | 32105 | 33389,2 |
| | Variación (%) | -3,22 | 0,97 | 6,78 | 8,13 |

De nuevo se observa que la torrefacción produce una disminución del contenido en agua en el producto lo cual, da lugar a una mejora de las propiedades combustibles de dicha fase debido al mayor valor energético que los compuestos orgánicos tienen respecto al agua. El aumento de la densidad energética de esta fase es una de las causas de dicha mejora.

Para la caracterización de la fase orgánica pesada, se ha utilizado el método de fraccionamiento que se basa en la extracción con agua y dietiléter + diclorometano. El procedimiento se ha descrito detalladamente del *Anexo II.3: Procedimiento experimental*.

Con esta caracterización se ha determinado la distribución de compuestos en función de su polaridad. En la Tabla 25 se recogen los resultados de las fracciones obtenidas tras la extracción.

Tabla 25. Distribución de fracciones en la fase orgánica pesada en función de su polaridad.

| | Fracción insoluble en agua (WIS) (%) | Fracción soluble en agua y soluble en dietiléter (WS ES) (%) | Fracción soluble en agua e insoluble en dietiléter (WS EIS) (%) |
|--------------------------|--------------------------------------|--|---|
| Proceso sin torrefacción | 68,05 | 16,31 | 15,63 |
| Proceso con torrefacción | 65,08 | 15,08 | 11,72 |
| Variación (%) | 4,36 | -7,45 | -25,01 |

Las tres fracciones de la fase orgánica pesada se presentan por orden de polaridad. Los compuestos más apolares son los insolubles en agua y los más polares, los solubles en agua e insolubles en dietiléter. En ambos productos, los compuestos polares son mayoritarios en esta fase.

La incorporación de la torrefacción al proceso da lugar a una redistribución de los compuestos en esta fase. Se observa una mayor disminución de la fracción de los compuestos más polares con la incorporación de esta etapa. La razón puede encontrarse en que los enlaces de los compuestos más polares sean más débiles que la de los apolares.

c) Caracterización de la fase acuosa

La Tabla 26 muestra las propiedades analizadas en la fase acuosa del producto líquido.

Tabla 26. Caracterización de la fase acuosa del producto líquido final.

| | H ₂ O _{cont, aq} (%) | ρ_{aq} (kg/dm ³) | η_{NH_3-N} (% sobre lodo inicial) | pH | |
|-------------|--|-----------------------------------|--|--------|-------|
| fase acuosa | Proceso sin torrefacción | 71,12 | 1,05 | 1,12 | 10,23 |
| | Proceso con torrefacción | 68,55 | 1,07 | 0,71 | 9,26 |
| | Variación (%) | -3,61 | 1,90 | -36,61 | -9,48 |

De nuevo se observa la disminución del contenido en agua por la incorporación de la torrefacción en el proceso. Sin embargo, hay que considerar que el alto contenido en agua en esta fase no va a favorecer las propiedades combustibles de ésta.

Por otro lado, se produce una disminución de la basicidad que puede estar causada por volatilización de amoníaco y otros compuestos nitrogenados durante el proceso de torrefacción.

Para completar la caracterización de cada una de las fases, en el *Anexo III.2.2: Caracterización del producto líquido final de los dos procesos termoquímicos estudiados*, se muestran los cromatogramas obtenidos de cada una de las fases del producto líquido final.

3.6.4 Propiedades del producto gaseoso

La Tabla 27 muestra el rendimiento a cada compuesto del producto gaseoso de pirólisis para cada experimento.

Tabla 27. Porcentaje volumétrico de cada compuesto gaseoso en el gas en base libre de nitrógeno.

| | CO ₂ (%) | C ₂ H ₄ (%) | C ₂ H ₆ (%) | H ₂ S (%) | H ₂ (%) | CO (%) | CH ₄ (%) |
|--|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------|--------------------|--------|---------------------|
| Proceso sin torrefacción | 49,68 | 1,52 | 1,52 | 2,92 | 23,51 | 13,98 | 6,86 |
| Proceso con torrefacción (referido al lodo inicial) | 46,12 | 1,67 | 1,47 | 2,65 | 25,32 | 15,11 | 7,65 |
| Variación (%) | -7,16 | 9,41 | -3,46 | -9,34 | 7,71 | 8,13 | 11,56 |

La incorporación de la torrefacción al proceso ha supuesto una redistribución de los compuestos gaseosos, la variación de cada compuesto se encuentra en el intervalo (-9,34 – 11,56%) Los compuesto que disminuyen con la incorporación de la torrefacción son el CO₂ (lo cual es uno de los objetivos buscados), además del H₂S y, ligeramente, el C₂H₄.

Además, se ha calculado el poder calorífico inferior del producto gaseoso de cada proceso, ver Tabla 28:

Tabla 28. Poder calorífico inferior del producto gaseoso (PCI_{gas}), calculado teniendo en cuenta el nitrógeno que acompaña al producto gaseoso.

| | PCI _{gas} (kJ/m ³) |
|---|---|
| Proceso sin torrefacción | 138,61 |
| Proceso con torrefacción (referido al lodo inicial) | 194,95 |
| Variación (%) | 40,64 |

El aumento del valor energético del producto gaseoso tras la incorporación de la torrefacción se debe al cambio en la composición del producto gaseoso.

4. Conclusiones y trabajo futuro

En este Proyecto Fin de Carrera, en primer lugar se ha estudiado el efecto de la temperatura y del caudal de alimentación de sólidos en la torrefacción del lodo. El estudio se ha dirigido al análisis de las propiedades de los productos tales como la distribución de éstos, su composición y las principales propiedades que puedan aportar información sobre el valor energético de éstos.

Una importante característica de este estudio es la interacción entre las variables de operación. Por ello, ha sido necesario ampliar el modelo con más experimentos. Así, se ha obtenido que, mientras que para el caudal de alimentación de sólidos mayor (16 g/min), el efecto de la temperatura es significativo sólo para la densidad del lodo torrefactado y para su contenido en extractivos, con 6 g/min, el aumento de temperatura produce una mayor devolatilización de compuestos y, por ello, un aumento del rendimiento a los productos líquido y gaseoso afectando significativamente a todas las propiedades analizadas.

Así, un aumento de la temperatura de torrefacción, trabajando con un caudal de 6 g/min da lugar a una disminución de ρ_{lodotorr} y del Ext_{cont} en el producto sólido. Este resultado se debe a la mayor devolatilización de compuestos favorecida por dicho aumento de temperatura.

El efecto de la temperatura sobre la devolatilización de compuestos también se refleja en los productos líquido y gaseoso. El rendimiento a agua y a compuestos orgánicos en el producto líquido y a CO_2 y H_2S en el gaseoso, aumenta con la temperatura para un caudal de alimentación de 6 g/min.

El hecho de que la temperatura sólo sea significativa para caudales de alimentación menores se justifica a través de la cinética. El tiempo de residencia del lodo debe ser igual o mayor que el tiempo de reacción para que dichas reacciones puedan desarrollarse en una cantidad suficiente como para producir cambios significativos.

Una vez elegido el producto sólido con las mejores propiedades combustibles, que corresponden a 16 g/min y 320 °C en la torrefacción, se ha estudiado el efecto de la torrefacción como etapa previa a la pirólisis sobre los productos obtenidos, y más concretamente sobre el producto líquido.

Según el análisis de los productos de torrefacción, las condiciones óptimas corresponden a un caudal de alimentación de lodo de 16 g/min y una temperatura de trabajo de 320 °C.

Del análisis de los productos finales de los dos procesos termoquímicos estudiados (pirólisis con y sin torrefacción previa) se obtiene que la incorporación de la torrefacción da lugar a las siguientes conclusiones:

Una redistribución entre los productos sólido, líquido y gaseoso que puede deberse a las siguientes razones:

- Durante la torrefacción se devolatilizan determinados compuestos que se eliminan del proceso en los productos líquido y gaseoso de esta etapa.
- La torrefacción ha podido producir un debilitamiento de determinados enlaces entre moléculas o de la estructura física del producto sólido que favorece la devolatilización de determinados compuestos en la pirólisis.

En cuanto al producto líquido, se ha obtenido que, aunque tanto el rendimiento a agua como a compuestos orgánicos disminuye, la incorporación de la torrefacción produce una disminución de la fracción acuosa en el producto líquido del proceso.

Por ello, puede afirmarse que se cumple el objetivo de alcanzar el punto de equilibrio entre la máxima eliminación de agua con la mínima de compuestos orgánicos.

También se ha producido una redistribución de los compuestos orgánicos entre las tres fases del producto líquido. Son los compuestos orgánicos apolares los que más se han devolatilizado en la torrefacción, debido a que la fortaleza de sus enlaces es menor que la de los compuestos más polares.

En cuanto al compuesto gaseoso, se ha obtenido un aumento de su poder calorífico inferior como consecuencia de la torrefacción.

TRABAJO FUTURO

Puesto que este proyecto forma parte de una línea de investigación que se está desarrollando en el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del I3A, se pretende aprovechar estos resultados para continuar con dicho estudio. Por este motivo, ya se ha comenzado un nuevo proyecto en el que se ha realizado un diseño para estudiar cuál es el efecto de la incorporación de la torrefacción como etapa previa de la pirólisis, no sólo sobre las condiciones óptimas de temperatura y caudal de alimentación determinadas en este proyecto sino, sobre todas las combinaciones de éstos que han sido estudiadas en este proyecto.

Además, también se han comenzado otros proyectos en los que se va a estudiar la torrefacción del lodo de Butarque en dos tipos de reactores: un reactor discontinuo tubular y un reactor con alimentación continua a través de un tornillo sinfín cuyo diseño también se está desarrollando en el GPT.

5. NOMENCLATURA

C_{gas} : Composición del gas, (masa. gas/100 g producto gaseoso), %.

$H_2O_{cont,fol}$: Contenido en agua de la fase orgánica ligera del producto líquido, % en peso.

$H_2O_{cont,fop}$: Contenido en agua de la fase orgánica pesada del producto líquido, % en peso.

$H_2O_{cont,aq}$: Contenido en agua de la fase acuosa del producto líquido, % en peso.

Ext_{cont} contenido en extractivos del producto sólido, %

PCI_{gas} : Poder calorífico inferior del producto gaseoso, kJ/m^3 .

$PCS_{lodotorr}$: Poder calorífico superior del lodo torrefactado kJ/kg .

PCS_{sol} : Poder calorífico superior del producto sólido final generado en el proceso kJ/kg

PCS_{fop} Poder calorífico superior de la fracción orgánica pesada, kJ/kg .

pH: concentración de iones hidronio (H_3O^+) en la fase acuosa del producto líquido final.

Q_{sol} : Caudal de lodo alimentado al reactor de lecho por unidad de volumen de lecho, $kg/(m^3/s)$.

Q_{N_2} : Caudal de nitrógeno alimentado al reactor $kg/(m^3/s)$.

T: temperatura de trabajo, °C

t_{res} : Tiempo de residencia del sólido en el lecho, min.

WIS: Fracción de compuestos del líquido insolubles en agua, % en peso.

WS ES: Fracción de compuestos del líquido solubles en éter, % en peso.

WS EIS: Fracción de compuestos del líquido insolubles en éter, % en peso

Nomenclatura

Símbolos griegos

ρ_{lodotorr} : Densidad del lodo torrefactado, kg/dm^3

ρ_{sol} : Densidad del producto sólido final, kg/dm^3

ρ_{liq} : Densidad del líquido, kg/dm^3 .

ρ_{foj} : Densidad de la fase orgánica ligera del producto líquido final, kg/dm^3

ρ_{fop} : Densidad de la fase orgánica pesada del producto líquido final, kg/dm^3

ρ_{aq} : Densidad la fase acuosa del producto líquido final, kg/dm^3

ρ_{ener} : Densidad energética del sólido, kJ/kg .

$\rho_{\text{ener,fop}}$: Densidad energética de la fase orgánica pesada del producto líquido final, kJ/kg .

η_{lodotorr} : Rendimiento másico a lodo torrefactado sobre lodo alimentado, %.

η_{sol} : Rendimiento másico a char sobre lodo alimentado, %.

η_{liq} Rendimiento a líquido sobre masa de lodo alimentado, %.

η_{gas} : Rendimiento a gas sobre masa de lodo alimentado, %.

η_{fasei} : Rendimiento másico a la fase i del producto líquido sobre lodo alimentado.

$\eta_{\text{H}_2\text{O}}$: Rendimiento másico a agua sobre lodo alimentado, %.

η_{org} : Rendimiento másico a orgánicos sobre masa de lodo alimentado, %.

η_{ext} : Rendimiento másico a extractivos sobre masa de lodo alimentado, %

$\eta_{\text{NH}_3\text{-N}}$: Rendimiento másico a compuestos amoniacales sobre masa de lodo alimentado, %

η_{CO_2} : Rendimiento másico a CO_2 sobre masa de lodo alimentado, %

$\eta_{\text{H}_2\text{S}}$: Rendimiento másico a H_2S sobre masa de lodo alimentado, %

η_{WIS} : Rendimiento másico a fracción de compuestos del líquido insolubles en agua sobre masa de lodo alimentado, %

$\eta_{\text{WS ES}}$: Rendimiento másico a fracción de compuestos del líquido solubles en agua y solubles en éter sobre masa de lodo alimentado, %

$\eta_{\text{WS EIS}}$: Rendimiento másico a fracción de compuestos del líquido solubles en agua e insolubles en éter sobre masa de lodo alimentado, %

6. Referencias bibliográficas

- ¹ G. Kiely, Ingeniería ambiental. Fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión., McGraw-Hill ed. (Buenos Aires, 1999).
- ² E. Pokorna; N. Postelmans; P. Jenicek; S. Schreurs; R. Carleer; J. Yperman, Study of bio-oils and solids from flash pyrolysis of sewage sludges, 88 (8), Fuel, 1344-1350 (2009).
- ³ W. Rulkens, Sewage sludge as a biomass resource for the production of energy, Energy and Fuels 22 (1), 9-15 (2008).
- ⁴ Directiva 91/271/CEE del Consejo, de 30 de mayo de 1991, relativa al tratamiento de aguas residuales urbanas, (DOCE núm. L 135 91/271/CEE).
- ⁵ A. Sepman, L.P.H.de Goey, Plate reactor as an analysis tool for rapid pyrolysis of biomass, Biomass & Bioenergy 35 (7), 2903-2909 (2009).
- ⁶ N.P. Bahadur; D.G.B. Boocock; S. K. Konar, Liquid Hydrocarbons from Catalytic Pyrolysis of Sewage-Sludge Lipid and Canola Oil - Evaluation of Fuel Properties., Energy & Fuels 9 (2), 248 (1995).
- ⁷ C. Jindarom; V. Meeyoo; T.Rirksomboon; P. Rangsunvigit, Thermochemical decomposition of sewage sludge CO₂ and N₂ atmosphere, Chemosphere 67 (8), 1477-1484, (2007).
- ⁸ W. Kaminsky, A technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio-oil, Bioresource Technology 99 (5), 1409 (2008).
- ⁹ M. Inguanzo; A. Domínguez; J.A. Menéndez; C. G. G. Blanca; J. J. Pis, On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 63 (1), 209 (2002).
- ¹⁰ I. Fonts, Estudio Experimental de la Pirólisis en Lecho Fluidizado de Lodos de EDAR. Obtención y Propiedades del Producto Líquido, Departamento de ingeniería química y tecnología del medio ambiente, Universidad de Zaragoza, 2010.
- ¹¹ S. Yanik, M. Yuksel, T. Karayildirim, H. Bockhorn, Characterisation of products from pyrolysis of waste sludges. Fuel 85, 1498 (2006).
- ¹² J. Piskorz; D.S. Scott; I.B. Westerberg, Flash Pyrolysis of Sewage-Sludge, Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development 25 (1), 265 (1986).
- ¹³ D. G. B. Boocock, F. Agblevor, F. Chirigoni, T. Crimi, A. Khelawan, H. Campbell, Research in Thermochemical Biomass Conversion. (1988).
- ¹⁴ T. R. Pritchard, D. Bridle, Energy and nutrient recovery from sewage sludge via pyrolysis, Water Science and Technology 50 (9), 169-175 (2004).
- ¹⁵ I. Fonts, N. Gil-Lalaguna; G. Gea, M. B. Murillo, L. Lázaro, Reduction of Water Content in Sewage Sludge Pyrolysis Liquid by Selective Online Condensation of the Vapors, Energy & Fuels 24 (12), 6555-6584 (2010).
- ¹⁶ I. Fonts, M. Azuara N. Gil-Lalaguna; G. Gea, M. B. Murillo, Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 85 (1-2), 184-191 (2009).
- ¹⁷ I. Fonts, M. Azuara N. Gil-Lalaguna; G. Gea, M. B. Murillo., Sewage sludge valorization by means of pyrolysis, presented at the ECSM 2010 2nd European Scientific Conference on Sludge Management, Budapest, 2010.
- ¹⁸ I. Fonts, M. Azuara N. Gil-Lalaguna; G. Gea, M. B. Murillo, Liquid recovery system for controlling water content of sewage sludge pyrolysis liquids, presented at the 17th European Biomass Conference and Exhibition, Hamburg, 2009.
- ¹⁹ D. G. B. Boocock, S.K. Konar, A. Leung, L.D. Ly, Fuels and Chemicals from Sewage-Sludge .2. the Production of Alkanes and Alkenes by the Pyrolysis of Triglycerides over Activated Alumina, Fuel 71 (11), 1291 (1992).
- ²⁰ A. V. Bridgwater and G. V. C. Peacocke, Fast pyrolysis processes for biomass , Renewable & Sustainable Energy Reviews 4 (1), 1-73 (2000).

Referencias bibliográficas

- ²¹ I. Fonts, E. Kuoppala, A. Oasmaa, Physicochemical properties of product liquid from pyrolysis of sewage sludge, *Energy and Fuels* 23 (8), 4121-4128 (2009).
- ²² E. S.; Kang Park, B. S.; Kim, J. S., *Energy & Fuels* 22 (2), 1335 (2008).
- ²³ J. Ábrego, Universidad de Zaragoza.
- ²⁴ I. Fonts, A. Juan, G. Gea, M.B. Murillo, Gas chromatography study of sewage sludge pyrolysis liquids obtained at different operational conditions in a fluidized bed, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48 (12), 5907-5915 (2009).
- ²⁵ Francisco Blanco Álvarez, *Tecnología de materiales*, Oviedo, (2011).
- ²⁶ I. Fonts, B. Ruiz-Echarri, J. Ábrego, G. Gea, J. Ceamanos, J. F. Mastral, N. Gil-Lalaguna, *Sewage sludge torrefaction as previous stage for thermochemical processing*, Lanzarote, 2011.
- ²⁷ M.M. Pérez Calvo, *Tratamiento avanzado de aguas residuales para riego mediante oxidación con ozono: una alternativa ecológica*, (2006).
- ²⁸ Lista Europea de Residuos (LER), Febrero del 2002, Orden MAM/304/2002.
- ²⁹ Directiva 75/442/CEE del Consejo, de 15 de julio de 1975 relativa a los residuos (DOCE num. L 194 27/07/75)
- ³⁰ Directiva 91/156/CEE del Consejo, de 26 de Marzo de 1991, (DOCE núm. L 078 12/06/1986)
- ³¹ Directiva 86/278/CEE del Consejo, de 4 de julio de 1986, (DOCE núm, L 278 4/07/1986).
- ³² S. Ritterbusch, Thermo-System, Thermo-System Industrie & Trocknungstechnik GmbH, Germany (2004).
- ³³ Greenaction, Estudios de caso sobre el funcionamiento de las tecnologías de gasificación, pirólisis y plasma en Europa, Asia y Estados Unidos, (2006).
- ³⁴ Newnet, Dynamotive to raise stake in Renewable Oil, (2011).
- ³⁵ Renewable Oil Corporation, Pyrolysis project in Renewable Oil Corporation, Surrey Hills. Vic. Australia.
- ³⁶ S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, C. G. Vassileva, An overview of the chemical composition of biomass, *Fuel* 89 (5), 913-933 (2009).
- ³⁷ B. Khiari, F. Marias, F. Zagrouba, J. Vaxelaire, Analytical study of the pyrolysis process in a wastewater treatment pilot station, *Desalination* 167 (1-3), 39-47 (2004).
- ³⁸ Cementeras. Incineración de residuos peligrosos, *Daphnia*, 3,. 7-11 (1996).
- ³⁹ Combustión CDR en cementeras. Evolución y perspectivas. Instalación y trituración de plásticos, Castillejo, CEMEX, (2006).
- ⁴⁰ Gouda. Processing solutions. Tratamiento de lodos para fábricas de cemento, Waddinxveen.
- ⁴¹ M. Aznar, J. J. Manyá, G. Garcia, J.L. Sánchez, M.B. Murillo, Influence of freeboard temperature, fluidization velocity, and particle size on tar production and composition during the air gasification of sewage sludge, *Energy & Fuels* 22 (4), 2840-2850 (2008).
- ⁴² S. Czernik, A.V. Bridgwater, Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil, *Energy Fuels* 18 (2), 590-598 (2004).
- ⁴³ S. P. Zhang, Y. J. Yan, T. C. Li et al., *Bioresour. Technology*. 96 (5), 545 (2005).
- ⁴⁴ Y. Solantausta, N. Nylund, A. Oasmaa, M. Westerholm, K. Sipilä, Preliminary tests with wood derived pyrolysis oils as fuel in a stationary diesel engine in proceedings of biomass pyrolysis oil properties of past pyrolysis, presented at the Oil properties and combustion meeting, Golden, Colorado, 1994.
- ⁴⁵ M. E. Boucher, A. Chaala, C. Roy, Bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark as a liquid fuel for gas turbines, *Biomass & Bioenergy* 19, 337-350, (2000).
- ⁴⁶ A. Oasmaa, C. Peacocke, S. Gust, D. Meier, R. McLellan, Norms and standards for pyrolysis liquids. End-user requirements and specifications, *Energy & Fuels* 19 (5), 2155 (2005).
- ⁴⁷ R. J. M.; Kuipers Westerhof, N. J. M.; Kersten, S. R. A.; van Swaaij, W. P. M., *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46, 9238 (2007).

- ⁴⁸ J.P. Diebold, J.W. Scahill, S. Czernik, S.D. Phillips, C.J. Feik, Progress in the Production of Hot-Gas Filtered Biocrude Oil at NREL, presented at the EU-Canada Workshop on Thermal Biomass Processing, Newbury (1996).
- ⁴⁹ I. R. Tiplady, G. V. C. Peacocke, A. V. Bridgwater, Physical Properties of Fast Pyrolysis Liquids from the Union Fenosa Pilot Plant presented at the 2nd EU-Canada Workshop on Thermal Biomass Processing, Newbury, 1996 (unpublished).
- ⁵⁰ A. Oasmaa, E. Kuoppala, S. Gust, Y. Solantausta, Fast pyrolysis of forestry residue. 1. Effect of extractives on phase separation of pyrolysis liquids, *Energy & Fuels* 17 (1), 1-12 (2003).
- ⁵¹ A. Oasmaa; C. Peacocke, S. Gust, D. Meier, R. McLellan, A guide to physical property characterization of biomass-derived fast pyrolysis liquids, Espoo, Finland, (2001).
- ⁵² M. Aznar, J. Santolaria, L. Lázaro, J.L. Sánchez, M.B. Murillo, Caracterización de los alquitranes obtenidos en la gasificación de fangos de estaciones depuradoras de aguas residuales, *Kalium* 8, 9-28 (2006).
- ⁵³ M. Aznar, M. S. Anselmo, J. J. Manyà, M.B. Murillo, Experimental Study Examining the Evolution of Nitrogen Compounds during the Gasification of Dried Sewage Sludge, *Energy & Fuels* 23, 3236-3245 (2009).
- ⁵⁴ J. J. Manyà, J. L. Sánchez, A. Gonzal, J. Arauzo, Air gasification of dried sewage sludge in a fluidized bed: Effect of the operating conditions and in-bed use of alumina, *Energy & Fuels* 19 (2), 629-636 (2005).
- ⁵⁵ T. G. Bridgeman, J. M. Jones, I. Shield, P.T. Williams, Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties, *Fuel* 87 (6), 844-856 (2008).
- ⁵⁶ I. Fonts, A. Juan, G. Gea, M.B. Murillo, J.L. Sánchez, Sewage sludge pyrolysis in fluidized bed, 1: Influence of operational conditions on the product distribution, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47 (15), 5376-5385 (2008).
- ⁵⁷ T. O. Rodrigues and P. L. A. Rousset, Effects of torrefaction on energy properties of Eucalyptus grandis wood, *Cerne* 15 (4), 446-452 (2009).
- ⁵⁸ M. Prins, J. Krzystof, M. Ptasinski, J.J.G. Frans, J.J. Janssen, More efficient biomass gasification via torrefaction, *Energy* 31, 3458-3470 (2005).
- ⁵⁹ C. Couhert, S. Salvador, and J. M. Commandre, Impact of torrefaction on syngas production from wood, *Fuel* 88 (11), 2286-2290 (2009).
- ⁶⁰ A. Dutta, A. Pimchuai, P. Basu, Torrefaction of Agriculture Residue To Enhance Combustible Properties, *Energy & Fuels* 24, 4638-4645 (2009).
- ⁶¹ V. Repellin, A. Govin, M. Rolland, R. Guyonnet, Modelling anhydrous weight loss of wood chips during torrefaction in a pilot kiln, *Biomass & Bioenergy* 34 (5), 602-609.
- ⁶² M. J. Prins, K. J. Ptasinski, F. Janssen, Torrefaction of wood - Part 1. Weight loss kinetics, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 77 (1), 28-34 (2006).
- ⁶³ M. J. Prins, K. J. Ptasinski, F. Janssen, Torrefaction of wood - Part 2. Analysis of products, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 77 (1), 35-40 (2006).
- ⁶⁴ J. Deng, G. J. Wang, J. H. Kuang, Y.L. Zhang, Y.H. Luo, Pretreatment of agricultural residues for co-gasification via torrefaction, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 86 (2), 331-337 (2009).
- ⁶⁵ M. Prins, M. Krzystof, J. Ptasinski, J.J.G. Janssen, More efficient biomass gasification via torrefaction, *Energy* 31, 3458-3470 (2005).
- ⁶⁶ V. Repellin, A. Govin, M. Rolland R. Guyonnet., Energy requirement for fine grinding of torrefied wood, *Biomass & Bioenergy* 34 (7), 923-930 (2009).
- ⁶⁷ R. W. R. Zwart, H. Boerrigter, A. Van der Drift., The impact of biomass pretreatment on the feasibility of overseas biomass conversion to Fischer-Tropsch products, *Energy & Fuels* 20 (5), 2192-2197 (2006).
- ⁶⁸ P.C.A. Bergman, Combined torrefaction and pelletisation: the TOP process, ECN report, (2005).

Referencias bibliográficas

- ⁶⁹ G. Almeida, J. O. Brito, P. Perre, Alterations in energy properties of eucalyptus wood and bark subjected to torrefaction: The potential of mass loss as a synthetic indicator, *Bioresource Technology* **101** (24), 9778-9784 (2008).
- ⁷⁰ M.J. Prins; P.C.A. Bergman; A.R. Boersma; J.H.A. Kiel; K.J. Ptasinski; F.J.J.G. Janssen, Torrefaction for entrained-flow gasification of biomass, ECN Biomass, Asian Institute of Technology, (2010)
- ⁷¹ R. Kargbo, J. Xing, Y. Zhang, Pretreatment for energy use of rice straw, *African Journal of Agricultural Research* **4** (13), 1560-1565 (2009).
- ⁷² R. Pentanunt, A.N.M. Mizanur Pahman, M. Bhattacharya, *Energy* **15**, 1175-1179 (1990).
- ⁷³ Ayuntamiento de Madrid, Estación regeneradora de aguas residuales de Butarque.
- ⁷⁴ J. Piskorz, D. S. Scott, I. B. Westerberg, Flash Pyrolysis of Sewage-Sludge, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **25** (1), 265-270 (1986).
- ⁷⁵ C. HSheng, J.L.T. Azevedo, Estimating the higher value of biomass fuels from basic analysis data, *Biomass & Bioenergy* **28** (5), 499-507 (2005).
- ⁷⁶ P. Thipkhunthod, V. Meeyoo, P. Rangsunvigit, B. Kitiyanan, K. Siemanond, T. Rirksomboon, Pyrolytic characteristics of sewage sludge, *Chemosphere* **64** (6), 955-962, (2006).

ANEXO I: ANTECEDENTES

I. Anexo I: Antecedentes

En la estructura de este capítulo se diferencian 4 partes. La primera presenta la composición y procedencia de los lodos de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR). También se hace una descripción esquematizada del tratamiento que siguen las aguas residuales en las plantas depuradoras. A continuación, se realiza una breve descripción del marco legal que envuelve la problemática de estos residuos y, más concretamente, en España. Posteriormente, se analizan las diversas opciones de gestión de los lodos de depuradora. Por último, se realiza una revisión bibliográfica acerca del proceso estudiado en este Proyecto Fin de Carrera, la torrefacción. En esta revisión se incluirán las conclusiones encontradas en la bibliografía que han motivado a la realización de este trabajo. Además, se revisarán las variables a analizar y los intervalos de estudio de los factores de operación que sean de interés en la torrefacción.

I.1. Generación de lodos de EDAR

Los lodos o fangos son residuos generados en las EDAR como producto de los tratamientos de depuración de las aguas, las cuales reciben aguas residuales que deben ser sometidas a una serie de tratamientos físicos, químicos y biológicos con el objetivo principal de reducir la carga orgánica.

La Tabla I.1 muestra los procesos que pueden tener lugar en cada uno de estos tratamientos:

Tabla I.1. Clasificación de los procesos de tratamiento de las aguas de EDAR para la eliminación de la carga orgánica.

| Tratamiento | Proceso | Objetivo |
|-------------|--------------------------------------|--|
| Físico | Desbaste | Eliminación de gruesos |
| | Desengrasado | Eliminación de grasas, petróleos y elementos flotantes |
| | Sedimentación | Eliminación de los sólidos sedimentables |
| | Flotación | Eliminación de la materia en suspensión |
| | Evaporación | Concentración de determinadas materias |
| | Absorción | Eliminación de microcontaminantes |
| Químico | Floculación y coagulación | Sedimentación de partículas en suspensión no sedimentables |
| | Neutralización | Modificación del pH |
| | Oxidación | Cumplimiento de los requerimientos necesarios para poder reutilizar el agua residual en riego o ser vertida a cualquier receptor. Destrucción selectiva de bacterias y patógenos ²⁷ . |
| | Reducción | Recuperación de elementos valiosos. El contaminante se deposita en el electrolito. |
| | Intercambio iónico | Eliminación de algunos metales |
| Biológico | Fangos activos Lechos bacterianos | Reducir el contenido en materia orgánica de las aguas, reducir su contenido en nutrientes y eliminar los patógenos y parásitos. |

Antecedentes

La Figura I.1 muestra un esquema típico del proceso de depuración de aguas.

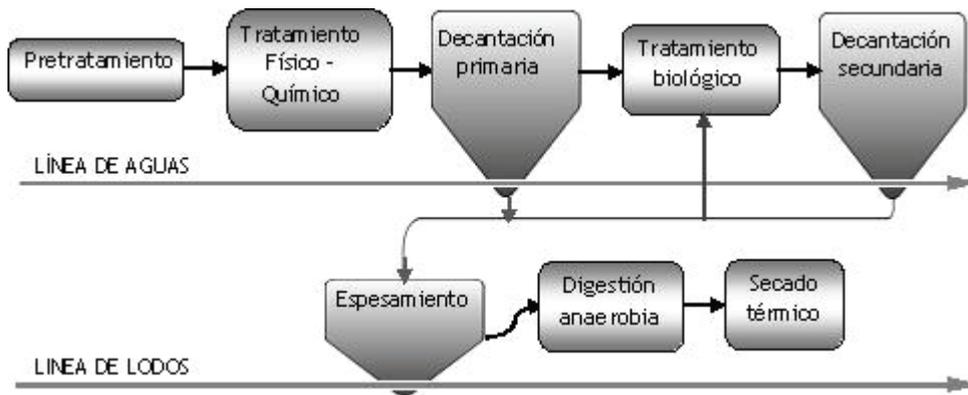


Figura I.1. Esquema por bloques de una planta de aguas residuales.

En las depuradoras de gran volumen, los lodos suelen ser sometidos a tratamientos de digestión anaerobia y a secado térmico. La composición de los lodos tras dichos tratamientos es la siguiente: humedad (5-10%), materia inorgánica (30-50%), proteínas (10-21%), grasas (2-17%) y carbohidratos (15-30%)². En el siguiente apartado se realiza un análisis más detallado de la composición de los lodos de EDAR.

I.2. Composición de los lodos de depuradora

Los lodos de EDAR incluyen los distintos subproductos recogidos en las diferentes etapas de la estación depuradora. Se componen principalmente de la materia orgánica que no ha podido ser digerida y la materia inorgánica que no ha podido ser eliminada durante el tratamiento. El contenido en carga orgánica de dichos lodos es diferente en función de la etapa de la EDAR de la que procedan. La Tabla I.2 muestra dicho contenido de carga orgánica.

Tabla I.2. Contenido en carga orgánica según la etapa de procedencia del lodo de depuradora.

| Lodo | Contenido en carga orgánica de la materia sólida |
|----------------------------|--|
| Lodo primario | 60-70 % |
| Lodo secundario (activado) | 70 % |
| Lodo terciario (digerido) | 40-50 % |

El lodo primario son los productos no disueltos en las aguas residuales y se obtiene en la decantación primaria. El secundario es el producido tras la decantación secundaria,

normalmente está en forma de flóculos que contienen biomasa viva y muerta. Por último, el terciario es el lodo producido tras el tratamiento de digestión anaerobia y secado térmico. Por otra parte, el contenido en humedad de los lodos de EDAR tiene una repercusión muy importante sobre el objetivo de este proyecto. Dicha repercusión se debe a la gran influencia que ejerce sobre la valorización energética del producto. Por ello, en la Tabla I.3 se muestra una descripción más detallada de los tipos de agua que tienen los fangos de EDAR. Dichos lodos son los producidos tras el tratamiento terciario en una EDAR y se denominan lodos terciarios o digeridos. Esta clasificación está hecha en función de la interacción que el agua presenta con la materia sólida²³.

Tabla I.3. Contenido en agua en lodos de EDAR en función de la interacción de ésta con el sólido.

| Tipo de agua | Contenido en el lodo de EDAR (%) | Observaciones |
|-----------------------------|----------------------------------|--|
| Agua libre | 70 - 75% | Es la que representa la humedad del lodo |
| Agua intersticial | 20 - 25 % | Ocupa los espacios entre los flóculos del fango |
| Agua contenida en capilares | | No se contabiliza en los resultados de humedad del lodo. |
| Agua de enlace | <1% | |

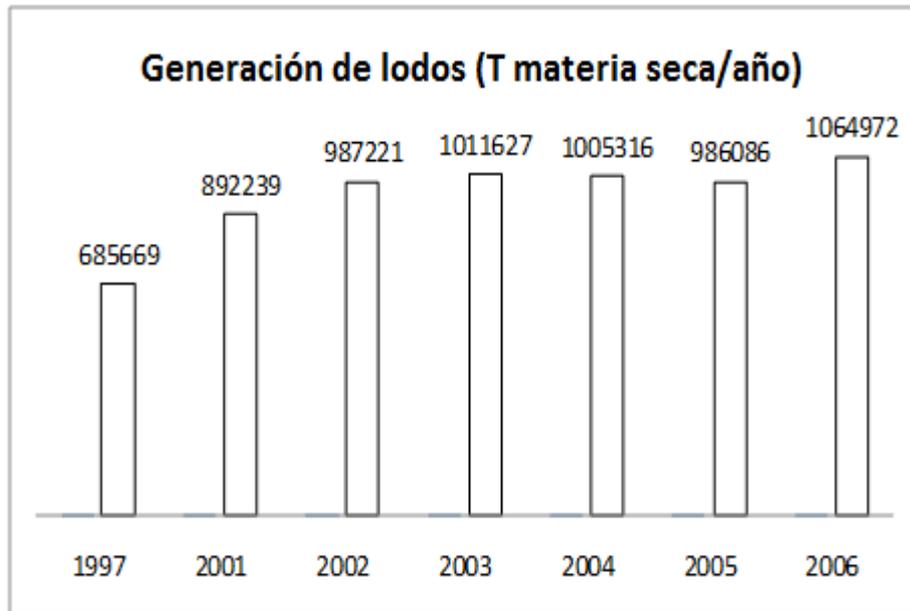
Pero además, los lodos de EDAR también contienen algunos contaminantes entre los que cabe destacar: metales pesados (cadmio, cromo, níquel, calcio, cobre, plomo, mercurio, zinc), contaminantes orgánicos persistentes (hidrocarburos poliaromáticos, bifenilos policlorados o dibenzofuranos, entre otros) y agentes patógenos, como hongos (*Candida albicans*), virus (influenzavirus), bacterias (*Escherichia coli*) o parásitos (protozoos). Estos tres últimos grupos son los que le confieren peligrosidad al lodo, y por ello son un factor crucial a la hora de decidir su posterior vía de gestión.

I.3.Marco legal

El tratamiento de las aguas residuales está cobrando mayor importancia en los últimos años en los estados pertenecientes a la Unión Europea. Prueba de ello es la aprobación de la Directiva Europea del Consejo 91/271/CEE⁴ sobre el tratamiento de aguas residuales. En esta Directiva se obliga a instalar estaciones depuradoras de aguas residuales en todas las poblaciones de más de 2000 habitantes equivalentes que viertan sus aguas residuales a cauces fluviales y en las de más de 10000 habitantes que lo hagan al mar.

Antecedentes

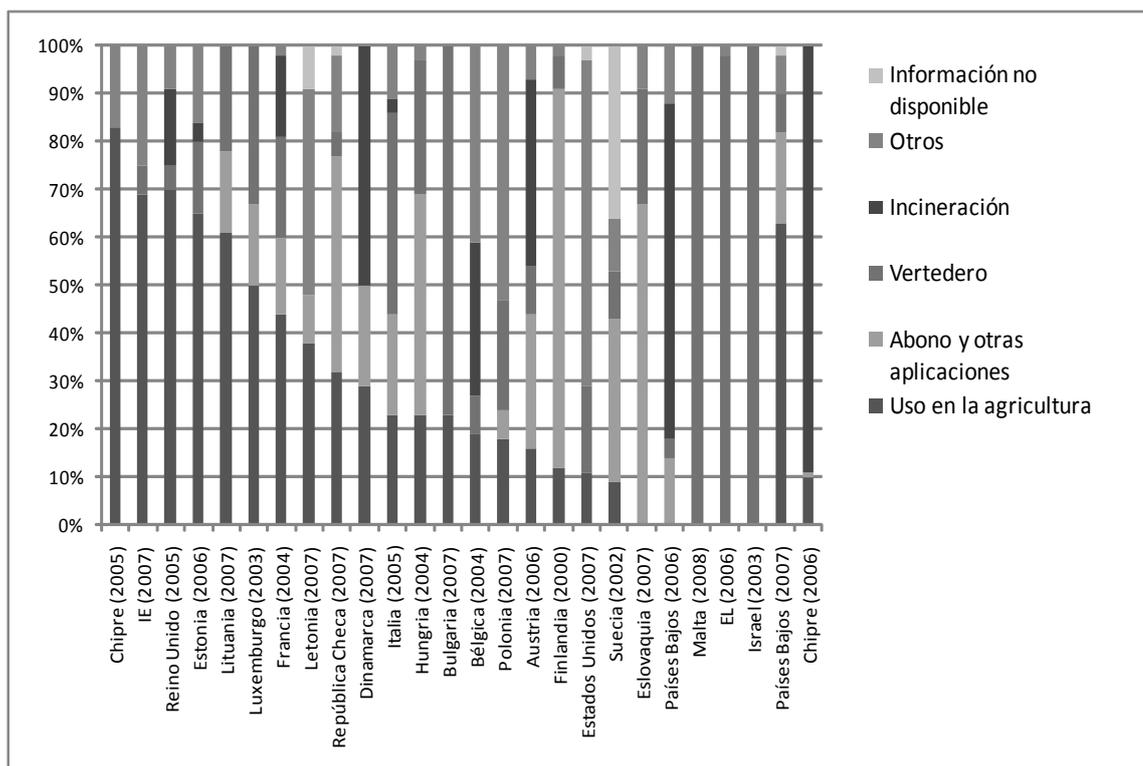
La aplicación de esta Directiva, junto con otros factores como el aumento del desarrollo industrial o de los núcleos urbanos entre otros, ha propiciado un aumento de la generación de lodos EDAR en Europa. Este hecho provoca la necesidad de potenciar la implantación de nuevos sistemas de tratamiento de dichos lodos. Como muestra de ello, en la Gráfica I.1 se puede observar el aumento de la generación anual de lodos EDAR en España en los últimos 15 años.



Gráfica I.1. Evolución de la generación anual de lodos de EDAR en España (PNIR).

I.4. Controversia en la gestión de lodo de EDAR en Europa y necesidades de nuevas vías de gestión

Las actuales vías de gestión del lodo de EDAR presentan numerosos inconvenientes que han dado lugar a una importante controversia en cuanto a las vías de gestión más adecuadas. La Gráfica I.2 evidencia la ausencia de una clara tendencia en la distribución de las vías de gestión de dichos residuos en Europa.



Gráfica I.2. Distribución de las vías de gestión de lodo de EDAR en los países europeos.

Este escenario conduce a la necesidad del desarrollo de nuevas iniciativas que permitan la valorización de los lodos de EDAR respetando el medio ambiente y aprovechando su potencial energético.

Dentro de estas nuevas vías, se han de destacar los procesos termoquímicos de valorización energética: combustión, gasificación y pirólisis o cualquier combinación de ellos, además de otros procesos que permitan la gestión integral del residuo dentro de lo que se entendería como una biorrefinería.

I.5. Vías de gestión de los lodos EDAR en España

Las diferentes vías de gestión aplicadas a los lodos dependen del propio origen de dicho lodo, de los tratamientos a los que haya sido sometido y de la actual legislación. Puesto que, según la lista europea de residuos (LER)²⁸, el lodo está calificado como residuo con código 190805, la jerarquía de gestión de residuos a la que se debe someter es la recogida en la Directiva 75/442/CEE²⁹, teniendo en cuenta las modificaciones que le afectan presentes en la Directiva 91/156/CEE³⁰. La gestión de residuos marcada presenta la siguiente jerarquía:

Antecedentes

minimización de residuos, reutilización, valorización y disposición de los desechos (ya sea en vertedero o incineración). Siguiendo dicha Directiva, los estados miembros han presentado diferentes planes para la gestión.

De esta manera, los objetivos cuantitativos para la gestión de lodo EDAR en España para el año 2015 definidos en el Plan Nacional Integral de Residuos (PNIR) (2008-2015) quedan resumidos en la Tabla I.4.

Tabla I.4. Objetivos cuantitativos de la gestión de los lodos de EDAR para el año 2015.

| Vía de gestión | Porcentaje de la producción de lodo que se debe gestionar en 2015 |
|---|---|
| Aplicación a suelos agrícolas | 67 |
| Depósito en vertedero | 12 |
| Incineración (únicamente como tratamiento de destrucción y sin recuperación de energía) | 3 |
| Valorización en otros suelos u otros tipos de valorización | 18 |
| Correcta gestión ambiental de las cenizas de incineración | 100 |

A continuación se describen las diferentes vías de gestión nombradas.

I.5.1 Aplicación a suelos agrícolas

Como puede observarse en la Tabla I.4, el 67% de los lodos producidos en el año 2015 deberán gestionarse mediante esta vía.

La aplicación del lodo de depuradora sobre suelos de cultivo puede resultar beneficiosa por las mejoras en la estructura de dichos suelos, la aportación de nutrientes como nitrógeno, fósforo y potasio o la estimulación de la actividad microbiana entre otros. Es necesario destacar que para que puedan ser aprovechados de esta forma, previamente han de ser estabilizados o sometidos a un proceso de compostaje.

Uno de los inconvenientes de esta vía de gestión se encuentra en la composición de los lodos. Su contenido en metales pesados resulta perjudicial para esta aplicación por el riesgo de que éstos lleguen a incorporarse a la cadena alimentaria. Por ello existen leyes que controlan el uso de estos lodos en la agricultura. En este caso, es la Directiva 86/278/CEE la que limita el uso de los lodos como fertilizantes³¹, estableciendo los valores límite de metales pesados en los lodos y en los suelos en los que se van a utilizar, los análisis periódicos al

suelo o la prohibición de su uso en algunos cultivos, entre otros. Además, esta vía de gestión requiere de grandes espacios de almacenamiento de lodo, ya que su utilización en los suelos es estacional y depende del tipo de cultivo.

Estos inconvenientes y algunos otros como la controversia social han conducido a que en muchos países de la Unión Europea no se considere esta opción para la gestión de los lodos.

I.5.2 Deposición en vertedero

El depósito de los lodos en vertedero constituye la última opción en la jerarquía de gestión de residuos. En el PNIR se ha propuesto el 12% como la cantidad máxima de lodos depositada en vertederos. Esta vía de gestión requiere un adecuado sellado del suelo para evitar el lixiviado y filtrado de componentes tóxicos.

Además, previo al depósito en vertedero es necesario someter a los lodos a un tratamiento de estabilización y deshidratación para evitar en la medida de lo posible las filtraciones a aguas residuales y la emisión de gases y olores.

I.5.3 Incineración (como tratamiento de destrucción)

El PNIR II marca como objetivo para el año 2015 que, como máximo, el 3% de los lodos de EDAR sean gestionados mediante incineración sin recuperación de energía.

Los principales métodos de incineración sin recuperación energética son los siguientes:

- Incineración de lodos en la misma estación depuradora.
- Incineración de lodos junto con otros residuos.

Esta vía de gestión se da cuando los lodos incinerados en las propias depuradoras no son aprovechados energéticamente. Además, la incineración de residuos está muy controlada y limitada por la legislación, llegando a estar prohibida en algunas comunidades autónomas como Aragón.

I.5.4 Valorización en otros suelos u otros tipos de valorización

De acuerdo al PNIR, para el año 2015 el 18% de la producción de lodo deberá ser gestionada en otros tipos de suelo o mediante otros tipos de valorización. En este caso, la legislación se refiere a dos tipos de utilización. Por un lado, al uso del lodo para la reconstrucción de

Antecedentes

espacios. Por otra parte, a la valorización de éste por medio de cualquier otro tratamiento diferente a las otras vías de gestión y que cumpla la legislación que le deba ser aplicada.

a) Valorización en otros suelos

Según lo descrito anteriormente, la valorización en otros suelos es una aplicación dirigida básicamente a la reconstrucción de espacios. Así, el lodo, una vez estabilizado y deshidratado, puede ser inyectado en el suelo para la recuperación de espacios degradados por la actividad humana. La estabilización y deshidratación se realiza para evitar el desprendimiento de gases y olores y el filtrado de agua.

Por otro lado, en lo referente a los otros procesos de valorización, ya ha sido comentado que en este apartado la legislación deja abierta la posibilidad de gestionar los lodos mediante tratamientos diferentes a los ya planteados. Entre éstos se pueden encontrar los procesos de valorización energética, como la incineración con recuperación de energía, la gasificación o la pirólisis.

b) Incineración

En la actualidad, la incineración con recuperación de energía es el proceso de valorización energética más extendido. Es un método de tratamiento térmico que consiste en la combustión de los lodos a alta temperatura. Los métodos más utilizados para este tipo de incineración quedan descritos en los dos siguientes apartados.

a) Procesos termoquímicos de valorización energética

Podrían citarse varios procesos termoquímicos de valorización energética. Los que se han considerado más importantes son: la incineración de lodos con otros combustibles en centrales térmicas, la combustión en cementera, que actualmente ya se está empleando; la gasificación y la pirólisis. Estos dos últimos, aunque sean procesos que apenas se han utilizado a nivel industrial, están siendo investigados en la actualidad ya que podrían presentar ventajas por sus propias características.

Como ejemplos directos de aplicación de estos procesos termoquímicos, es interesante citar dos plantas que se han servido (o siguen haciéndolo) de dichos procesos en el funcionamiento normal de sus instalaciones.

Así, en Enero del 2004, en Austria se puso en marcha el proyecto Bad Vöslau que consiste en una instalación combinada para secado y gasificación de lodo. Pertenece al proceso patentado Thermo-System, de la empresa alemana Thermo-System Industrie & Trocknungstechnik GmbH, Austria. En su funcionamiento utiliza el calor residual de la gasificación para el secado de los fangos que consigue reducir la humedad desde una cantidad inicial del 28% en materia seca hasta un 60% tras el proceso integrado. El consumo de energía térmica de este proceso se cubre completamente mediante el aporte de la energía solar con el apoyo de calor sobrante de otros procesos como la gasificación. En los secadores convencionales, el consumo de energía térmica se encuentra entre 720 y 1000 kcal/kg de agua evaporada³².

En Australia estuvo operando durante cuatro años la planta llamada Brightstar Environmental localizada en Wollongong, New South Wales, Australia. Utilizaba la tecnología de gasificación de residuos sólidos urbanos seguida de combustión de gases y aceites. Sin embargo, los altos niveles de partículas finas en la unidad de gasificación de residuos de combustión, los problemas relacionados con la manipulación de materiales o los altos niveles de emisiones de niebla ácida entre otros, obligaron al cierre de la planta³³.

De nuevo en Australia existe un proyecto de instauración de una planta de pirólisis. Se trata de la compañía "Renewable Oil Corporation" (ROC), que trabaja en el campo de la energía renovable y se basa en la innovación y comercialización de la tecnología de la pirólisis. Tiene un acuerdo de licencia con la compañía "Dynamotive Energy Systems" de Canadá y sus proyectos de trabajo poseen una estrecha relación con Dynamotive y sus socios³⁴. ROC se ha establecido en cooperación con Enecon Pty Ltd, la cual está especializada en tecnologías bioenergéticas. En su nuevo proyecto están trabajando en la construcción de la primera planta de pirólisis a escala comercial de Australia.

Las plantas de pirólisis de "Renewable Oil Corporation" se localizarán cerca de las fuentes de biomasa para disminuir los costes derivados del transporte. En dichas plantas se produce fuel que debe ser transportado hasta el punto requerido para que sea posible la producción de energía renovable en cualquier punto remoto.

El esquema de trabajo de esta planta será el propio de una planta de pirólisis:

- Alimentación de la materia prima: en este caso, 65000 toneladas/año
- Preparación de la materia prima: reducción del tamaño de partícula y secado

Antecedentes

- Proceso de pirólisis: en el cual pretenden generar 45000 toneladas anuales de líquido de pirólisis y 10000 toneladas anuales de carbón vegetal.
- Transporte del líquido de pirólisis generado a una planta de producción de energía.
- En la planta de producción energética, se pretende obtener 8 MW a través de la recuperación de calor³⁵.

Algunas de las numerosas ventajas que los procesos termoquímicos de valorización energética de gasificación y pirólisis podrían aportar sobre la combustión son:

- Una combustión más eficiente de los principales productos de estas reacciones: líquido de pirólisis y gas de gasificación, que en el caso de incineración del propio lodo.
- Posibilidad de obtener productos químicos
- Posibilidad de obtener un líquido como producto de la reacción de pirólisis que facilita su transporte y su almacenamiento sin limitar su uso “in situ”³⁶.

Tras haber mostrado algunos grandes proyectos que se sirven de la gasificación y la pirólisis en su funcionamiento, en posteriores apartados se describirá con más detalle cada uno de estos procesos y en especial el de pirólisis. En el caso de este último, por la importancia que tiene en este Proyecto Fin de Carrera, se resumirán los estudios ya realizados y los planteados para un futuro próximo. De este modo, se podrá contextualizar la investigación llevada a cabo en este Proyecto Fin de Carrera.

De acuerdo al proceso termoquímico más utilizado a nivel industrial, la combustión, es interesante comentar su aplicación en cementeras para la fabricación de cemento. Así, en el apartado c.2) se describe brevemente el principio de funcionamiento de las cementeras. Además también se citarán las ventajas de la utilización de lodos como materia prima de la combustión.

c.1) Incineración de lodos con otros combustibles en centrales térmicas.

Se realiza la incineración de lodos en hornos de cementeras sustituyendo parte de los combustibles convencionales (este método será descrito con mayor profundidad en el próximo apartado). De este modo, además de estabilizar los lodos, reducir su volumen hasta el 70-90% y destruir térmicamente los compuestos orgánicos tóxicos y los patógenos³⁷, se consigue obtener energía en forma de calor y/o electricidad. La principal ventaja que puede tener esta vía de gestión además de la disminución de volumen de residuo antes de su

deposición en vertedero, es su valorización en forma de calor (horno de cementera) o de energía (central térmica).

Entre los otros procesos de valorización energética nombrados es interesante resaltar que, aunque la gasificación y la pirólisis son procesos menos extendidos que la combustión, numerosos estudios demuestran que éstos pueden ofrecer interesantes ventajas sobre la combustión.

c.2) Combustión en cementeras

Hasta ahora, ha sido frecuente la utilización de residuos peligrosos como parte de la materia prima combustible en los hornos de cementeras. Las mezclas utilizadas suelen presentar, además del combustible convencional, residuos que contienen compuestos orgánicos clorados que, al quemarse emiten dioxinas y furanos a la atmósfera. Además, otros residuos utilizados pueden contener metales pesados tóxicos como mercurio, cadmio, arsénico y plomo que son liberados al medio ambiente. Todos estos productos son considerados de extrema peligrosidad para el ser humano por su toxicidad, persistencia y tendencia a la bioacumulación³⁸.

Por ello, la progresiva sustitución del combustible convencional propio de las cementeras por lodo de depuradora despierta un gran interés en esta industria.

El tratamiento de lodos para fábricas de cemento presenta importantes ventajas.

- Permite darle un uso al lodo generado en depuradoras, por lo que puede considerarse como una opción de gestión de lodos.
- Con la utilización de lodo en lugar de residuos peligrosos se consigue que el cemento producido no esté contaminado con metales pesados y sustancias organocloradas. Dichos compuestos proceden de la composición de los residuos utilizados y no es posible su eliminación en este proceso.
- Disminuyen las emisiones de algunos compuestos contaminantes como dioxinas, furanos, compuestos orgánicos y ácidos fluorhídrico y clorhídrico³⁹.
- Por último, presenta ventajas medioambientales importantes: Se disminuye la producción CO₂ debido a la utilización de una fuente de energía renovable reduciendo así el consumo de materias fósiles. Este hecho produce una gran repercusión social, dado el interés que las energías renovables tienen en la actualidad.

Antecedentes

Para poder entender la importante repercusión de este cambio en la materia prima utilizada en las cementeras, es importante conocer que el lodo, una vez sometido a secado hasta obtener un 90% de materia seca, produce unos valores de poder calorífico comprendidos en el intervalo (10-12 MJ/kg).

Además, el hecho de que el calor residual generado en el proceso de fabricación de cemento pueda ser utilizado para el secado del lodo, hace este proceso aún más atractivo. Se debe a que la minimización de los costes de energía térmica permitirá disminuir los costes externos del proceso.

Uno de los aspectos de estudio de este Proyecto aplicables al proceso que los lodos llevan en una cementera, podría ser el análisis de las ventajas de la torrefacción del lodo utilizado en cementeras. Normalmente, los lodos que llegan a una cementera presentan una cantidad de materia seca alrededor del (18-25%). Por ello, es necesaria una etapa previa que permita reducir su contenido en humedad hasta obtener un producto con, al menos un 90% de materia seca. Un ejemplo práctico de aplicación de dicha etapa tiene lugar en la industria cementera CEMEX en la cual someten al lodo al proceso de secado. Los factores que han potenciado la instauración de esta etapa en el tratamiento de secado del lodo de depuradora de EDAR en la cementera han sido: la reducción del consumo de materia prima fósil, la disminución de la liberación de diversos residuos sólidos tóxicos, la reducción de la liberación de CO₂, las múltiples aplicaciones del producto final y la disminución de la repercusión medioambiental. Así, en dicho proceso de secado, la temperatura alcanzada por el aceite térmico utilizado para secar los lodos (por contacto indirecto) está comprendida en el intervalo (200-230 °C). Dicha temperatura es ligeramente inferior pero muy cercana a la temperatura utilizada comúnmente en el proceso de torrefacción⁴⁰. Por este motivo, se considera que la incorporación de la torrefacción podría adquirir una gran importancia en este proceso.

c.3) Gasificación

En este proceso termoquímico, el lodo reacciona con el agente gasificante a alta temperatura (700-1000 °C) y atmósfera reductora para dar un gas combustible y un producto sólido. La composición del gas producto depende, entre otros factores, del gas utilizado. Así, en el caso de que el agente gasificante sea aire, el gas producto tendrá principalmente los siguientes compuestos: H₂, N₂, CO₂, CO, H₂O, C₂H₂, C₂H₄ y C₂H₆ además de

contaminantes como alquitranes, NH_3 , H_2S y otras partículas. Este gas tiene un poder calorífico de, aproximadamente, $4\text{MJ}/\text{m}^3\text{N}^{41}$.

Actualmente, la principal limitación para la utilización de esta tecnología reside en la producción de alquitranes que se obtienen junto con el gas de gasificación y dificultan el aprovechamiento del gas en motores y turbinas.

En los trabajos experimentales de investigación realizados en el Grupo de Procesos Termoquímicos de la Universidad de Zaragoza (GPT) se comprobó que la relación estequiométrica, la temperatura de gasificación y la temperatura del *freeboard* tienen un efecto muy importante sobre la composición del gas y en la concentración de alquitranes.⁴¹

c.4) Pirólisis

La pirólisis es un proceso de descomposición térmica en atmósfera inerte en el que tienen lugar una serie de reacciones químicas complejas y donde existen diversos procesos de transferencia de materia y de calor. Además de una reacción en sí misma, también es una etapa previa de la gasificación y de la combustión. El proceso global de pirólisis es endotérmico.

Como consecuencia de la descomposición térmica del material, se producen tres corrientes de productos:

- Gas: compuesto principalmente por H_2 , CO_2 , CO e hidrocarburos ligeros (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 y C_2H_6), que puede servir como aporte energético para el proceso²⁰.
- Un condensado, procedente de los gases condensables que se producen en las reacciones de pirólisis: compuesto principalmente por agua y compuestos orgánicos. Entre sus posibles aplicaciones se puede destacar su utilización como materia prima para la obtención de fertilizantes y resinas^{42,43} o la aplicación directa como combustible en calderas, motores y turbinas.
- Por último, se obtiene un sólido que, debido a su bajo/medio poder calorífico, también puede ser utilizado como combustible para mantener el propio proceso o como materia prima en la producción de carbón activo, entre otros.

La pirólisis puede estar enfocada hacia la maximización de cualquiera de estos tres productos. En la mayoría de los casos suele estar dirigida a la maximización de la producción de fracción líquida o sólida puesto que, para la obtención de una fracción gaseosa

Antecedentes

mayoritaria se prefieren los procesos de gasificación. Una variación de los principales parámetros de la reacción: temperatura, tiempo de residencia del sólido y de los vapores, presión y velocidad de calentamiento, puede modificar la distribución de productos de la reacción de pirólisis²⁰.

Debido al interés del líquido de pirólisis para su aplicación como combustible en hornos, calderas, turbinas y motores que habían sido diseñados para combustibles derivados del petróleo²⁰, sus propiedades fisicoquímicas han sido estudiadas por diversos autores¹⁶. De la misma forma que ocurre en la mayoría de los líquidos de pirólisis procedentes de diversos tipos de biomasa, en el lodo de EDAR el agua es compuesto más abundante y varía en el intervalo de 20% y 80%^{2,12}.

La influencia del contenido en agua ha sido estudiada por diversos autores que han analizado su influencia sobre las propiedades de combustión del líquido de pirólisis^{44,45}. Todos ellos afirman que un mayor contenido en agua disminuye el poder calorífico del producto y que las propiedades de ignición se ven negativamente afectadas. Por este motivo es interesante obtener un líquido con la menor cantidad de agua posible, ya que el poder calorífico de los líquidos de pirólisis es ya de por sí algo bajo en comparación con otros combustibles líquidos derivados del petróleo.

En función de la aplicación para la que pueda ser utilizado el líquido de pirólisis, éste requiere diferentes especificaciones respecto a su contenido en agua. En el caso de la combustión en calderas y motores diesel, Oasmaa y cols⁴⁶ muestran en sus resultados que el contenido el agua debe ser inferior al 27% en peso para prevenir la separación de fases, el retraso de la ignición y disminuir la emisión de partículas. En cambio, si se utiliza dicho líquido para la co-alimentación en una refinería de petróleo, prácticamente toda el agua y la mayoría de los compuestos oxigenados deberían ser eliminados⁴⁷. Una de las aplicaciones más estudiadas del líquido de pirólisis es su utilización como su combustible en motores, turbinas, hornos y calderas²⁰. Sin embargo, para su aplicación es necesario solventar algunos problemas originados por las propiedades fisicoquímicas de los líquidos de pirólisis. Por ello, la Tabla 1.5 recoge los valores recomendados de las propiedades más importantes para su uso como combustible.

Tabla I.5. Valores recomendados de las propiedades del líquido de pirólisis para su uso como combustible⁴⁶.

| Propiedad | Método | Valores recomendados |
|--|---|---|
| Contenido en agua | Karl Fischer | < 30% |
| Viscosidad | Viscosímetro | 4-7 cSt a 80°C |
| Sólidos | Insolubles en etanol filtro de 3 µm | Máximo 1% (peso en base húmeda) |
| Acidez | Valoración | 2,5-7 |
| Estabilidad | Almacenamiento de muestras y medidas de la viscosidad a | No separación de fases. |
| | 20 h a 40°C | 0,1% de aumento de contenido en sólidos. |
| | 6 h a 80°C | 5% de aumento de viscosidad. |
| | 8 h a 80°C | |
| | 7 días a 80°C | |
| Poder calorífico superior | Bomba calorimétrica | Mínimo 18 MJ/kg |
| Análisis cromatográfico: | | Mejor hidrocarburos de bajo peso molecular, para que la viscosidad sea menor. |
| - Ácidos orgánicos | GC MS | |
| - Aldehídos y cetonas | GC FID | |
| - Azúcares | | Mejor alcanos para que disminuya el contenido en agua. |
| - Fenoles | | |
| - PAH | | |
| Contenido en metales, Na+K, Ca, V, Pb, Cl, S | ICP, AA | < 5ppm < 3ppm |

Todo esto refleja la gran importancia del control del contenido en agua en los líquidos de pirólisis de biomasa, que lo hace un tema de estudio de gran interés en la actualidad.

Además, en el estudio de otras propiedades del líquido se ha observado que el contenido en agua presenta un efecto importante. La viscosidad es una de las propiedades más estudiadas. Así, varios autores^{44,48-49} reflejan en los resultados de sus experimentos que un aumento del contenido en agua supone una disminución de la viscosidad. Este efecto es beneficioso para el proceso de bombeo del líquido. También se ha estudiado el efecto del contenido en agua sobre la densidad del líquido de pirólisis y se ha concluido con que un aumento del contenido en agua hace disminuir la densidad del líquido^{44,502,49}.

La separación de fases que sucede en el líquido de pirólisis es otro de los aspectos destacados en el análisis de los líquidos de pirólisis. Dichos líquidos procedentes de materiales lignocelulósicos presentan el agua como material más abundante (entre un 15 y un 35% de agua). En el caso en el que el contenido en agua exceda cierto límite (alrededor de un 30%) o debido a la alta presencia de compuestos apolares (extractivos), se puede producir en el líquido una separación en dos o incluso tres fases⁵¹.

La mayoría de los investigadores observaron la existencia de las dos fases en el líquido de pirólisis, o incluso tres en algunos casos^{16,15}. De éstas, una de ellas es acuosa y otra/s son rica/s en compuestos orgánicos y con un poder calorífico alto^{2,9}.

Antecedentes

En el caso de la pirólisis de lodos de EDAR, el producto líquido se separa en tres fases con características muy diferentes cuya principal diferencia es su contenido en agua. Por este motivo, se espera que los compuestos orgánicos se distribuyan en las tres fases en distinta proporción en función de su polaridad¹⁸.

Las tres fases citadas tienen las siguientes propiedades:

- Una fase orgánica ligera: minoritaria, apenas contiene agua y en ella predominan los compuestos orgánicos apolares. Es la que presenta mejores propiedades para aplicaciones combustibles debido, principalmente a su alto poder calorífico (43 MJ/kg).
- Una fase orgánica pesada: también es orgánica pero su contenido en agua es mayor que en la fase superior. Tiene un poder calorífico medio-alto (alrededor de los 30 MJ/kg)
- Por último, la fase acuosa: mayoritaria, su componente principal es el agua y por ello no presenta las propiedades adecuadas para su uso combustible.

Las diferencias entre las fases del líquido de pirólisis hacen inviable la utilización conjunta del líquido en una sola aplicación.

En estudios previos del GPT, se observó que la fracción líquida del producto de pirólisis de ciertas muestras de lodo tenía un contenido en agua tan elevado, 45-50%, que dificultaba su aplicación como combustible.

Con el objetivo de reducir dicho contenido en agua se estudió un sistema de condensación compuesto por un scrubber con un líquido lavador polar seguido de un precipitador electrostático. Con este nuevo sistema de condensación se consiguió recoger selectivamente los vapores de la reacción y reducir hasta en un 90% el contenido en agua del líquido. Sin embargo, el 33% de los compuestos orgánicos se perdieron junto con el agua eliminada. Ésta pérdida supuso una disminución del poder calorífico del líquido¹⁵.

Tras estas investigaciones y con el objetivo de conseguir una reducción del contenido en agua sin perder una cantidad de compuestos orgánicos tan elevada, se propuso tratar el lodo mediante una etapa previa de torrefacción. Esta etapa se incorporará al proceso de valorización energética del proyecto integrado del lodo de EDAR que tiene lugar en el GPT.

Dicho proyecto integrado es el que se muestra en la Figura I.2.

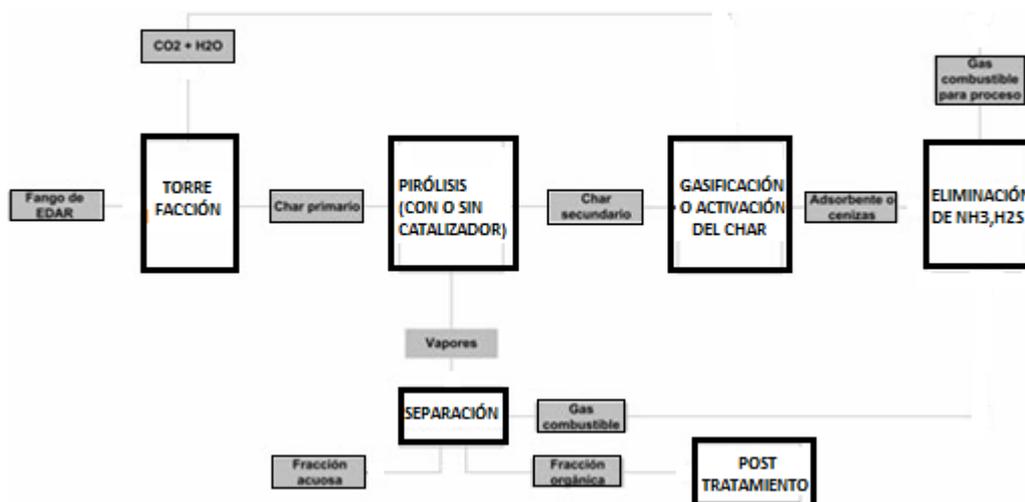


Figura I.2. Esquema del proceso integrado desarrollado en el GPT de la Universidad de Zaragoza.

La propuesta de este tratamiento integrado de lodo de EDAR que se desarrolla en el GPT se produjo a raíz de los resultados obtenidos en el marco de dos proyectos nacionales (CTQ2004-05528, CTQ2007-66885PPQ)^{52 41 53 54}. Además, desde hace aproximadamente 12 años, en el GPT ya se están estudiando la gasificación y la pirólisis como procesos alternativos de valorización energética. En el caso de la gasificación se dará mediante la producción de un gas combustible de poder calorífico medio-alto y en la pirólisis mediante la producción de un líquido que podría ser utilizado como biocombustible.

I.6. Estudios de torrefacción de lodos de EDAR

La torrefacción es un proceso termoquímico que se lleva a cabo a una temperatura de unos 300°C en una atmósfera inerte. En esta reacción se liberan principalmente agua y CO₂, lo cual puede resultar muy beneficioso para mejorar las propiedades combustibles de la biomasa torrefactada, puesto que, al no contribuir al poder calorífico de combustión, se produce una pérdida de masa, mientras que la energía química permanece en el sólido⁵⁵.

Hasta ahora, prácticamente todos los estudios de la torrefacción han estado orientados hacia su influencia como etapa previa de la gasificación/combustión, centrándose en el efecto sobre las propiedades de los productos finales de estos procesos termoquímicos. Dichas propiedades son, en la mayoría de los casos, las que pueden mejorar el valor energético del producto. Se han estudiado numerosas opciones para ello. Así, en el GPT se han realizado varios estudios acerca la pirólisis con los que se pretende mejorar las

Antecedentes

propiedades de combustión de su producto líquido^{24,15,56}. Por ello, se ha considerado interesante incorporar la torrefacción como etapa previa de dicho proceso termoquímico para continuar la línea de investigación del proyecto anteriormente citado del GPT.

I.6.1 Estudios previos de torrefacción. Motivación del estudio

Con el objetivo de maximizar la valorización energética del producto de pirólisis, en el GPT se han realizado algunos estudios previos experimentales sobre la torrefacción de los lodos de EDAR.

Así, se ha comprobado que es necesario un cuidadoso control de las condiciones operativas en el proceso termoquímico. Esto es debido a que altos tiempos de residencia o temperaturas excesivamente elevadas podrían dar lugar al desprendimiento de volátiles que produzcan una disminución del poder calorífico del producto. La Tabla I.6, recoge un resumen de los trabajos de torrefacción más significativos para este estudio.

Tabla I.6. Resumen de los trabajos de torrefacción más significativos.

| Referencia | Material | Reactor o equipo utilizado | Temperatura[°C] y calentamiento | Caudal de sólido o peso/dimensiones de la muestra | Objetivo |
|--|---|--|---|--|--|
| Ábrego J ²³ | Lodos de EDAR | Reactor de lecho fijo | 250-350°C | Caudal de alimentación de sólido: 3g/min | Obtener cantidad suficiente de lodo torrefactado para que sea pirolizado |
| Bridgeman, T.G.; Jones, M.J.; Shield, I. ⁵⁵ | Junco canario, paja de trigo, madera de sauce | Equipo termogravimétrico | Rampa de temperatura: 230-290°C | 25-35 g en cada experimento. | Torrefacción de biomasa para mejorar la calidad del sólido torrefactado y sus propiedades como combustible |
| Rodrigues, T.O.; Rousset, P.L.A. ⁵⁷ | Madera de eucalipto | Equipo termogravimétrico | Rampa de temperatura: 220-280°C | Muestras de 2×4×8 cm | Efecto de la torrefacción en las propiedades energéticas del producto, modificación de la estructura fisicoquímica de la madera |
| Mark J. Prins, Krzystof J. Ptasinski, Frans J.J.G. Janssen ⁵⁸ | Madera de haya y de sauce, paja, madera de alerce y de conífera | Reactor de lecho fijo | 250 y 300°C para la torrefacción, 950 y 1200°C para la gasificación | Muestras de 5-10 g. para la torrefacción, tamaño de partícula de 100 µm para la etapa de gasificación | Mejora de la gasificación de la biomasa por la incorporación de la torrefacción, composición de cada fracción producto |
| Couhert, C.; Salvador, S.; Commandre, J.M. ⁵⁹ | Partículas de diversos tipos de madera | Reactor de lecho fijo "cruzado" | 240°C, 260°C | Diámetro de partícula de 80 a 200 µm | Repercusión de la torrefacción en la producción de gas de síntesis a partir de la madera |
| Pimchuai, A; Dutta, A, Basu, P. ⁶⁰ | Cáscara de arroz, cáscara de cacahuete, serrín, jacinto | Unidad de torrefacción a escala de laboratorio | 250°C, 270°C, 300°C | 1 kg de cada tipo de biomasa | Mejora de las propiedades combustibles del producto para su posterior combustión, análisis de: humedad, materia volátil y densidad energética. |
| Repellin, V.; Govin, A.; Rolland, M.; Guyonnet, R. ⁶¹ | Madera de abeto y de haya | Planta piloto de horno rotatorio | 180°C-260°C | Las muestras de madera han de ocupar un volumen de, al menos 6 litros para rodear bien al termopar. | Análisis de la pérdida de masa anhidra, efecto de la temperatura y del tiempo de residencia, estudio cinético |
| Prins, M.J.; Ptasinski, K.J.; Janssen, F. ⁶² | Madera de haya, de sauce y de alerce | Equipo termogravimétrico | Rampa de temperatura: 220°C-300°C | Tamaño de partícula comprendido en el intervalo 0,7-2mm Peso de la muestra en cada experimento de 2 a 10 mg | Estudio cinético |
| Prins, M.J.; Ptasinski, K.J.; Janssen, F. ⁶³ | Madera de haya, de sauce y de alerce | Reactor de lecho fijo | Rampa de temperatura: 220°C-300°C | 10 gramos de biomasa en cada experimento de torrefacción | Análisis de la influencia de los parámetros de operación de temperatura y tiempo de residencia sobre los productos |

Antecedentes

Hasta el momento apenas se conocen estudios acerca de la torrefacción sobre lodo de depuradora. Sin embargo, algunos investigadores sí que han analizado diversos tipos de biomasa y el efecto de la torrefacción sobre éstos^{55,64,62}. La composición del lodo de depuradora en determinados aspectos presenta algunas similitudes con la biomasa lignocelulósica. Este hecho permite que los estudios realizados hasta el momento puedan resultar orientativos para contextualizar nuestro estudio. Por ello, se va a considerar que las variables de estudio para la torrefacción de la biomasa lignocelulósica pueden ser aplicables al estudio de lodo de EDAR. Sin embargo, se tendrá en cuenta que los lodos tienen una cantidad de cenizas superior. Por ello, se podría esperar que se diesen reacciones a menor temperatura como consecuencia del efecto catalítico de las mismas. Por todo esto, se considera interesante y novedoso estudiar la torrefacción sobre otro tipo de biomasa como los lodos¹. Todo ello con el objetivo de continuar en esta línea de investigación y de aportar nuevas opciones que permitan obtener un producto con un mayor valor energético.

Hasta ahora, la mayor parte de los estudios de torrefacción de biomasa se han desarrollado en reactores de lecho fijo o de horno rotatorio^{59,61,65}. Por ello, se ha considerado interesante utilizar un reactor de lecho fluidizado.

En relación a las propiedades físicas, muchos de los autores citados han estudiado el efecto de la torrefacción sobre la estructura final del producto torrefactado⁶⁶. El objetivo de dichos estudios ha sido “debilitar” la estructura de la biomasa para disminuir la energía requerida en el tratamiento de molienda para su posterior combustión/gasificación⁶⁰. El interés en este proceso viene dado por el alto consumo energético requerido en la molienda de la biomasa y por el aumento de la densidad energética conseguido con la torrefacción. La elevada cantidad de energía necesaria en la molienda se debe al comportamiento plástico y viscoelástico de la biomasa que hace que ésta absorba mucha energía antes del fallo. Se ha demostrado que la madera torrefactada es más frágil puesto que la torrefacción modifica las propiedades físicas de la biomasa facilitando su preparación para posteriores tratamientos termoquímicos^{66,67}.

Sin embargo, también hay que afirmar que no existe una confianza plena por parte de todos los investigadores en que dicha disminución de la energía requerida para preparación del lodo compense energética y económicamente al proceso completo. La falta de acuerdo se da

por la posibilidad de que el consumo energético/económico requerido en la torrefacción sea mayor que la reducción de necesidad energética en la puesta a punto de la biomasa para su posterior combustión/gasificación. No obstante, varios investigadores afirman que el balance energético resultante de la reducción de la energía requerida en la molienda y el incremento del poder calorífico de la biomasa (como valores positivos en el balance) y, por otra parte el consumo energético necesario para la torrefacción parece favorable^{58,68}.

1.6.2 Bases para determinar los intervalos de los parámetros de operación

La torrefacción tiene lugar en una atmósfera inerte. Lo más común es utilizar N₂ u otros gases como argón^{60,61,66,68}. De esta forma se evitan las reacciones exotérmicas propias de una atmósfera de O₂ y por tanto, el aumento incontrolado de la temperatura. A pesar de ello, la creación de una atmósfera inerte no es suficiente para llevar un buen control de la temperatura y es necesario utilizar reactores adecuados para ello.

Varios investigadores proponen 220-350°C como intervalo de estudio puesto que se observa que un aumento de la temperatura en dicho intervalo supone un aumento del contenido de carbono y una disminución del contenido de hidrógeno y oxígeno en el sólido obtenido, así como una disminución del rendimiento a agua y un aumento del poder calorífico del mismo^{23,55}.

Además, con determinados tipos de madera, una temperatura superior a 280°C supone una disminución del rendimiento a CO₂⁶³ del producto, lo cual produce un aumento del poder calorífico de la madera. Por otro lado, algunos estudios revelan que la proporción de carbono fijo en el lodo se ve incrementado cuando la temperatura de torrefacción y el tiempo de residencia aumentan^{23,69}.

Otra de las razones por las que se considera interesante el estudio de la torrefacción tiene relación con el aspecto medioambiental. Así, los experimentos llevados a cabo por Pentanamunt en el "Asian Institute of Technology" revelaron que la combustión de la madera que había sido torrefactada durante 2-3 horas producía menos humos que la no torrefactada⁷⁰.

A la vista de estos resultados, se espera que la incorporación de la torrefacción como etapa previa a su tratamiento termoquímico, pueda producir una mejora⁷¹⁻⁷². Un caso práctico se

Antecedentes

puede encontrar en su aplicación a los lodos utilizados en la combustión en cementeras. Además, existen otras ventajas que las empresas que utilizan la combustión pueden encontrar en la incorporación de esta etapa previa puesto que se ha comprobado que la combustión es más rápida. Además, el tiempo de ignición del producto sólido (más conocido como *char* en terminología anglosajona) se ve reducido⁵⁵.

Con todo lo estudiado se llega a la conclusión de que la torrefacción es un proceso termoquímico prometedor tanto en el aspecto medioambiental como en la valorización energética de la biomasa. Por ello, se considera interesante seguir investigando e introduciendo variaciones en el proceso operativo para descubrir nuevas aplicaciones o mejorar las ya existentes. Además, el principal objetivo de este Proyecto es el de optimizar las condiciones de operación de la torrefacción para obtener un lodo tal, que las propiedades de combustión del producto de pirólisis (concretamente del líquido) sean mejores.

ANEXO II: MATERIALES Y MÉTODOS

II. Anexo II. Materiales y métodos

En este anexo se hará una descripción detallada de la materia prima y del procedimiento experimental utilizado en este Proyecto Fin de Carrera, se trata de lodo procedente de una estación depuradora de aguas residuales (EDAR) de Butarque, Madrid.

Las características principales de producción de esta estación son las siguientes:

- Producción anual de fangos: 33186 toneladas/año
- Producción de biogas: 2618186 m³/año
- Producción anual de energía: 4076190 kWh/año⁷³

II.1. Materiales

Las aguas residuales se someten a un tratamiento biológico de fangos activos. A continuación, el lodo se estabiliza a través de un proceso de digestión anaerobia y se seca a 110°C para eliminar la mayor parte de su humedad. Al finalizar el tratamiento, el tamaño de las partículas de lodo es aproximadamente de 5 mm de diámetro. Ésta es la forma en que se reciben las muestras.

Para hacer un estudio del análisis del lodo empleado, en primer lugar se mostrarán los resultados obtenidos del análisis elemental, del análisis inmediato y de los valores del poder calorífico superior e inferior. La mayor parte de estos datos fueron obtenidos en el Instituto de Carboquímica de Zaragoza (CSIC), y algunos en el departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente (IQTMA) de la Universidad de Zaragoza.

a) Análisis elemental

La Tabla II.1 muestra la composición del lodo de Butarque y algunos ratios que se consideran importantes.

Materiales y métodos

Tabla II.1. Análisis elemental a lodo de EDAR de Butarque. El porcentaje de hidrógeno reflejado en la Tabla incluye la humedad del lodo.

| <u>Análisis elemental</u> | <u>Contenido en el lodo de Butarque</u> |
|---------------------------|---|
| Carbono (%peso) | 29,5 |
| Hidrógeno (%peso) | 4,67 |
| Nitrógeno (%peso) | 5,27 |
| Azufre (%peso) | 1,31 |
| Oxígeno (%peso) | 20,21 |
| H/C (mol/mol) | 1,9 |
| O/C (mol/mol) | 0,51 |
| N/C (mol/mol) | 0,15 |

El % en peso de oxígeno de la muestra se ha calculado de acuerdo a la Ecuación II.1:

$$O (\% \text{ peso}) = 100\% - \text{cenizas} (\% \text{ peso}) - C (\% \text{ peso}) - H (\% \text{ peso}) - N (\% \text{ peso}) - S (\% \text{ peso}) \text{ (Ec.II.1)}$$

Como aspectos a destacar del análisis elemental mostrado en la Tabla II.1, se tienen el alto contenido en azufre y en nitrógeno en comparación con otras biomásas combustibles.³⁶ Dicha abundancia se debe principalmente al contenido proteico procedente de la incorporación de microorganismos utilizados en el tratamiento de depuración las aguas.

b) Análisis inmediato

La Tabla II.2 muestra la información del análisis inmediato del lodo de EDAR de Butarque con las respectivas normas analíticas utilizadas para la determinación de cada componente.

Tabla II.2. Análisis inmediato a muestra de lodo de EDAR de Butarque (% peso)

| | <u>Norma analítica</u> | <u>% en peso en el lodo</u> |
|--------------|------------------------|-----------------------------|
| Humedad | ISO-589-1981 | 6,48 |
| Cenizas | ISO-1171-1976 | 39,04 |
| Volátiles | ISO-5623-1974 | 50,09 |
| Carbono fijo | Por diferencia | 4,4 |

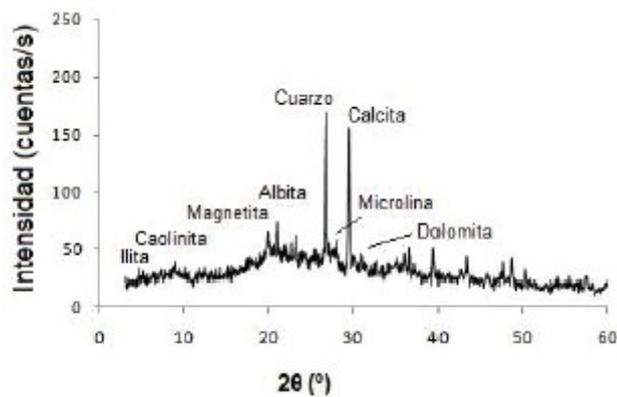
El aspecto más llamativo es la presencia de una gran cantidad de cenizas, que alcanza casi el 40% del peso total. En el proceso de digestión aerobia del agua, se digiere gran parte de la materia orgánica. Dicha disminución aumenta la importancia relativa de las cenizas en la composición del lodo, lo que hace necesario el análisis de la composición de éstas para tener una idea completa de la composición del lodo. La Tabla II.3 muestra la composición de las cenizas determinada mediante plasma acoplado inductivamente y espectrometría de emisión óptica (ICP-OES).

Tabla II.3. Composición de las cenizas de lodo de Butarque.

| Óxido/metal | % en peso en las cenizas |
|--------------------------------|--------------------------|
| Al ₂ O ₃ | 9,68 |
| CaO | 9,09 |
| Fe ₃ O ₃ | 26,62 |
| K ₂ O | 1,68 |
| MgO | 2,8 |
| Na ₂ O | 0,6 |
| SiO ₂ | 26,07 |
| TiO ₂ | 0,67 |

c) Análisis mediante difracción de rayos X (XRD)

Para la caracterización de las especies de estructura cristalina se realizó un análisis del lodo por difracción rayos X de las cenizas de una muestra de dicho lodo. En la Gráfica II.1 se, representan los principales compuestos inorgánicos de la muestra.



Gráfica II.1. Espectro de difracción de rayos X de lodo de EDAR de Butarque.

El cuarzo y la calcita son los dos minerales más abundantes. Estos minerales contienen sílice y calcio. Entre las características del calcio debe destacarse sus propiedades como catalizador para reacciones de pirólisis⁷⁴.

d) Poder calorífico superior e inferior

Por último, se ha determinado el poder calorífico superior e inferior (PCS y PCI respectivamente) de la muestra. La Tabla II.4 muestra que dicho lodo tiene un PCI menor al propio de otros tipos de biomasa (20 MJ/kg^{57,75}).

Tabla II.4. PCS y PCI de lodo de EDAR de Butarque.

| | Norma analítica | Lodo de Butarque |
|-------------|-----------------|------------------|
| PCS (MJ/kg) | ASTM-3286-96 | 12,79 |
| PCI (MJ/kg) | ASTM-3286-96 | 11,76 |

e) Densidad del lodo

La densidad fue determinada por pesada de una muestra en un volumen conocido. El proceso utilizado para la determinación de esta propiedad está explicado en el apartado de procedimiento experimental. El valor medio obtenido fue 0,86 kg/dm³.

f) Contenido de fósforo

Debido a la importancia del lodo para el medio ambiente, se consideró interesante determinar la cantidad de este compuesto en la muestra. El análisis fue realizado mediante ICP-OES en el Servicio de Análisis de Ciencias de la Universidad de Zaragoza y la cantidad determinada fue de 2,94 %.

g) Contenido en extractivos

Los extractivos son los compuestos más apolares del lodo. Fueron determinados utilizando el método de extracción Soxhlet, y se obtuvo una cantidad del 4,50 % de estos extractivos en la composición del lodo original. Por sus propiedades apolares, los líquidos extractores utilizados fueron pentano y diclorometano. Se llevaron a cabo tres repeticiones de este método para tres porciones distintas de lodo torrefactado de cada uno de los experimentos realizados. De este modo, se pueden descartar conclusiones erróneas causadas por errores experimentales en el análisis.

Una vez terminada la extracción, se dejó la muestra al aire durante 24 horas para eliminar los disolventes y posteriormente se secó en la estufa a 100°C durante treinta minutos.

Para la identificación de los compuestos extraídos recuperados con la extracción Soxhlet se realizó mediante cromatografía de gases con espectrómetro de masas (GC-MS) un análisis cualitativo de los compuestos extraídos.

Puesto que en algunos casos la determinación de estos grupos no fue muy evidente se sometió a los extractivos a una reacción de derivatización. Con este método se confiere volatilidad y estabilidad a los compuestos y se mejora la resolución cromatográfica.

Composición cualitativa de los extractivos del lodo

Los compuestos identificados mediante GC-MS en los extractivos del lodo original se recogen en la Tabla II.5. Además, también se muestra el tiempo de retención y la probabilidad determinada por el programa en el análisis de la identificación de cada compuesto:

Tabla II.5. Composición cualitativa del lodo de Butarque.

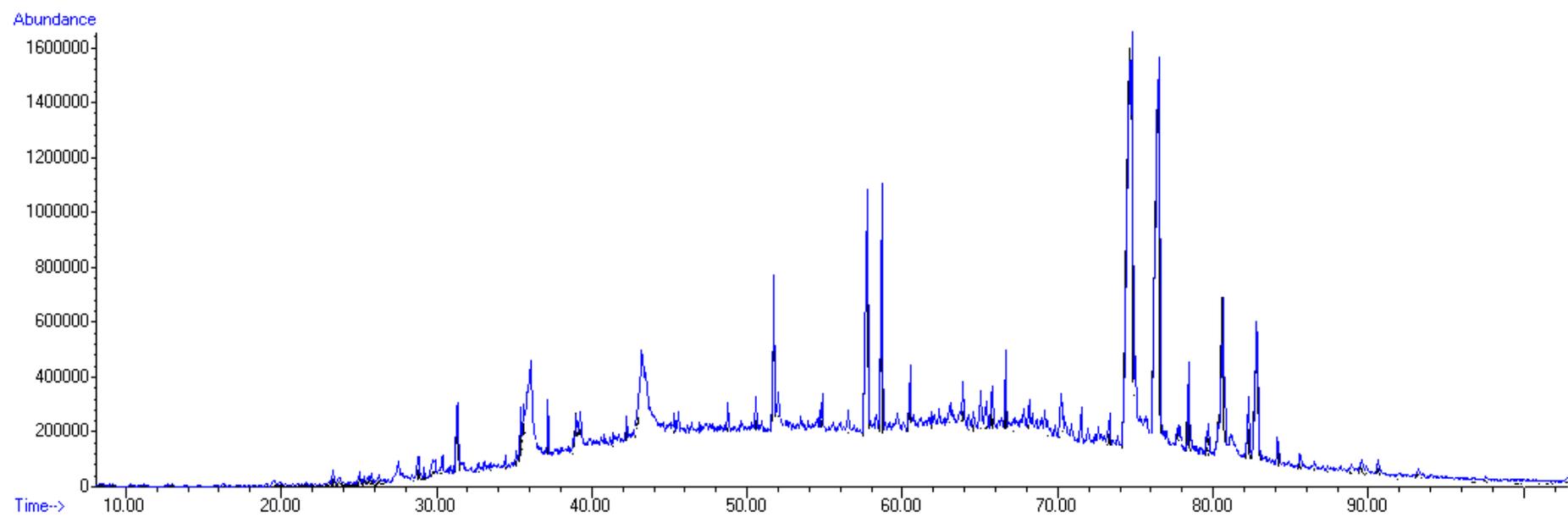
| Nº pico | Compuesto identificado | Tiempo (min) | Probabilidad (%) |
|---------|--|--------------|------------------|
| 1 | 1-(eteniloxi)-octadecano | 23,36 | 72 |
| 2 | Ácido sulfúrico, butil heptadecil ester | 27,58 | 50 |
| 3 | Benceno (1 pentiloxil) | 28,86 | 64 |
| 4 | 2- Etil-1 dodecanol | 29,93 | 47 |
| 5 | 7-metil-Z-tetradecen-1-ol acetato | 30,40 | 40 |
| 6 | Ácido carbónico, heptadecil, propil | 31,36 | 91 |
| 7 | Hexadecanol, 2 metil | 35,12 | 55 |
| 8 | 7-acetil-etil, 1,1,4,4-tetrametiltetralin | 35,40 | 95 |
| 9 | Lamotrigine | 35,58 | 93,3 |
| 10 | n-hexadecanoico | 36,04 | 59 |
| 11 | didodeciltalato | 37,16 | 73 |
| 12 | docoseno | 38,97 | 91 |
| 13 | oxirano, tetradecil | 39,07 | 86 |
| 14 | oxirano hexadecil | 39,22 | 52 |
| 15 | ácido nonahexacontanoico | 42,217 | 64 |
| 16 | ácido carbónico, butil octadecil éster | 43,23 | 53 |
| 17 | 17-pentatriaconteno | 44 | 72 |
| 18 | hexadecanol, 2-metil | 45,32 | 58 |
| 19 | cicloecosano | 45,57 | 55 |
| 20 | ácido nonahexacontanoico | 48,76 | 87 |
| 21 | ácido oxálico, isobutil octadecil ester | 50,56 | 49 |
| 22 | ácido oxálico, 2-etilhexil tetradecil ester | 51,75 | 50 |
| 23 | 9-nonadeceno | 51,848 | 50 |
| 24 | ácido nonahexacontanoico | 52,01 | 64 |
| 25 | tetrapentacontano, 1,54-dibromo | 54,64 | 53 |
| 26 | cicloecosano | 54,83 | 60 |
| 27 | 17-pentatriaconteno | 56,53 | 53 |
| 28 | 2-propanona- 2-propenil hidrazona | 57,76 | 53 |
| 29 | ácido 1,2,-bencenodicarboxílico, diisooctil ester | 58,68 | 78 |
| 30 | ácido oxálico, isobutil hexadecil éster | 59,67 | 72 |
| 31 | etanol 2- dodeciloxi | 60,50 | 64 |
| 32 | 2-piperidinona, N-[4-bromo-n-butil] | 63,04 | 72 |
| 33 | 9-nonadeceno | 63,16 | 83 |
| 34 | 9-tricoseno | 63,56 | 50 |
| 35 | 1-decanol, 2 hexil | 63,919 | 50 |
| 36 | 2-etil-1-dodecanol | 64,57 | 53 |
| 37 | 2-hexadecanol | 65,05 | 76 |
| 38 | Ácido carbónico, hexadecil isobutil ester | 65,32 | 43 |
| 39 | Ácido acético, octadecil ester | 65,42 | 49 |
| 40 | Nonahexacontanoico | 65,78 | 58 |
| 41 | Fosfina, metil-(2,4,6-triisopropilfenil) | 66,66 | 25 |
| 42 | 2-Piperidinone, N-(4-bromo-n-butyl) | 68,16 | 93 |
| 43 | Ácido carbónico, pentadecil 2,2,2-tricloroetil éster | 69,20 | 53 |
| 44 | Ácido carbónico, isobutil octadecil éster | 70,22 | 58 |
| 45 | Ácido carbónico, octadecil 2,2,2-tricloroetil éster | 70,34 | 38 |
| 46 | Ácido 2-cloropropiónico, octadecil éster | 71,53 | 58 |
| 47 | 1-hexadecanosulfonilo clorido | 71,97 | 49 |
| 48 | 17-pentatriaconteno | 72,64 | 58 |
| 49 | 28-Nor-15.beta. (H) hopano | 73,36 | 70 |

Materiales y métodos

| | | | |
|----|--|--------|----|
| 50 | Colestan-3-ol, (3.beta, 5.beta.) | 74,67 | 89 |
| 51 | Colestanol | 74,83 | 46 |
| 52 | Ácido acético, octadecil éster | 75,032 | 55 |
| 53 | Colestan-2-ona | 76,55 | 64 |
| 54 | Longifonaldehído | 77,78 | 83 |
| 55 | (2,2,6-trimetilbicyclo(4.1.0) hept-1-il)-metanol | 77,92 | 38 |
| 56 | Colestan-3-ona | 78,47 | 97 |
| 57 | 3-buten-2-ona, 4-(5,5-dimetil-1-oxaspiro[2.5]oct-4-il | 79,58 | 50 |
| 58 | Azuleno,1,2,3,3a,4,5,6,7-octahidro-1,4-dimetil-7-(1-metiletetil) -, [1R-(1.alfa.,3a.beta.,4.alfa.,7.beta)] | 79,71 | 49 |
| 59 | 7,8-Epoxi-.alfa.-ionona | 80,31 | 64 |
| 60 | Metil isolitocolato | 80,65 | 89 |
| 61 | Colest-4-en-3-ona | 82,25 | 98 |
| 62 | Metanoazuleno, decahidro-4,8,8-trimetil-9-metileno, [1S-(1.alfa.,3a.beta.,4.alfa.,8abeta)] | 82,79 | 53 |
| 63 | Colesta-4,6-dien-3-ona | 84,141 | 43 |

La Tabla II.6 recoge los compuestos que han sido identificados a partir de una probabilidad mínima en torno al 50 %. Se puede observar que los principales extractivos determinados son hidrocarburos alifáticos lineales y ramificados, ácidos grasos, bencenos con cadenas ramificadas y esteroides y esterolés.

Para analizar la composición de los extractivos del lodo de Butarque se ha utilizado un método de derivatización que permite mejorar la elución de los compuestos más polares para conseguir una mejor identificación de los picos. La Gráfica II.2 representa el cromatograma de la disolución obtenida al disolver los extractivos del lodo de Butarque en CH_2Cl_2 .



Gráfica II.2. Cromatograma de los extractivos de lodo de Butarque disueltos en CH_2Cl_2

Materiales y métodos

La mayor parte de los compuestos eluyen con un tiempo de retención comprendido entre 30 y 84 minutos, donde los picos con mayor abundancia se concentran entre 72 y 83 minutos de retención. Los compuestos identificados en este intervalo de tiempo son principalmente colestanos. Además, entre 58 y 60 minutos también se observan picos bastante pronunciados que corresponden a ácidos carboxílicos, ver Tabla II.6.

Puesto que el lodo original que llega de la depuradora tiene un tamaño de partícula excesivamente grande como para ser directamente utilizado, por ello es necesario un proceso de preparación previo al tratamiento termoquímico. Según experimentos previos realizados en el GPT, el tamaño de partícula adecuado para mantener el lecho en régimen fluidizado debe tener un diámetro comprendido en el intervalo 250-500 μm . Para conseguirlo, el lodo es ha sido molido y tamizado con los tamices adecuados para el proceso.

II.2. Sistema experimental

En este apartado se describe la planta de lecho fluidizado donde tienen lugar todos los experimentos de torrefacción de lodos de EDAR de Butarque realizados en este Proyecto Fin de Carrera.

La planta experimental a escala de laboratorio en tiene una capacidad aproximada de 300 g/h y se encuentra en una de las naves del GPT de la Universidad de Zaragoza. La planta está equipada de un reactor de lecho fluidizado que trabaja a presión atmosférica, con alimentación de sólidos y eliminación de producto sólido, ambos en continuo.

La Figura II.1 muestra el esquema general de la planta con cada uno de sus componentes.

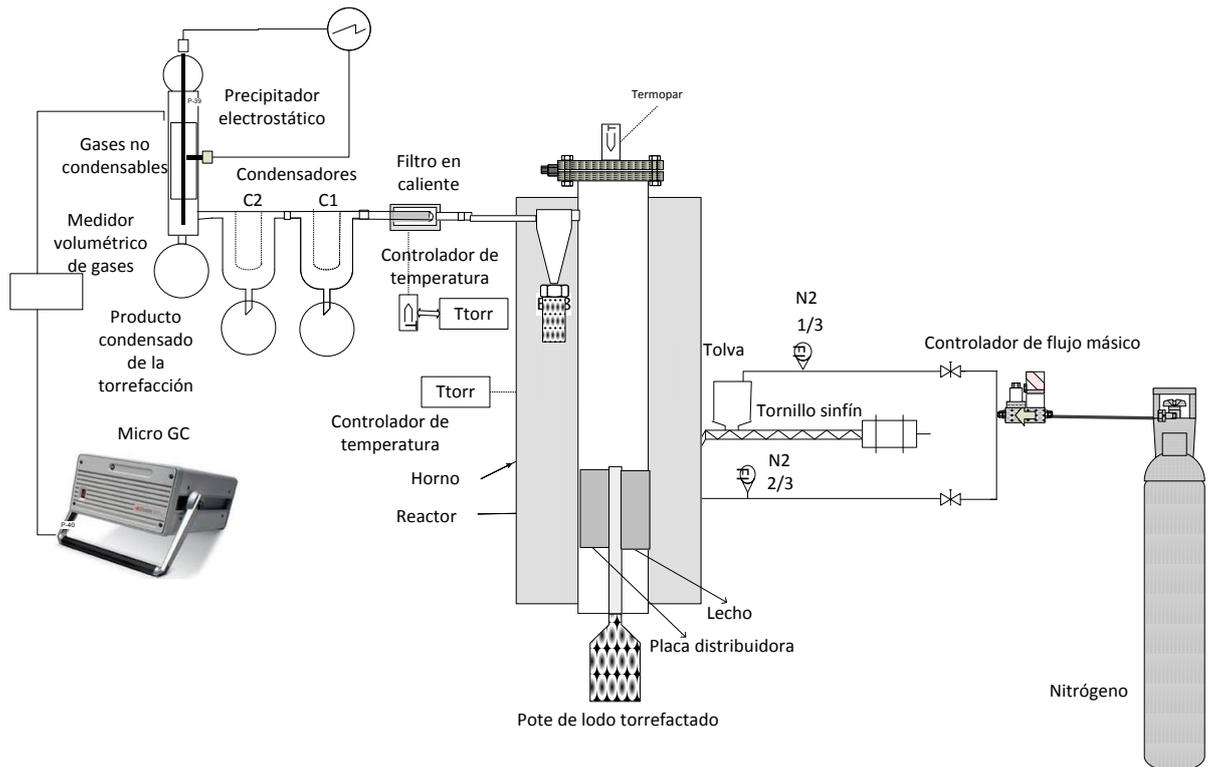


Figura II.1. Esquema general de la planta utilizada en los experimentos de torrefacción.

Como puede deducirse de la Figura II.1, la atmósfera inerte se consigue a través de la introducción de una corriente de nitrógeno a través de un controlador de flujo que mantiene dicho flujo a $4,5 \text{ dm}^3\text{N}/\text{min}$.

El proceso global que sigue el lodo introducido y los productos generados en la planta es el siguiente:

La entrada del lodo al reactor se regula a través del tornillo sinfín que conecta la tolva con el reactor. A continuación, en el reactor, el lodo alcanza la temperatura de torrefacción y se producen las reacciones propias de ésta. Antes de que el flujo de gas de salida del reactor alcance los condensadores, éste pasa a través de un ciclón y posteriormente por un filtro en caliente. De este modo evita que pequeñas partículas que han sido elutriadas en el reactor (finos) sean arrastradas por el flujo de gases.

Tras atravesar el filtro en caliente, la corriente gaseosa llega los condensadores donde se produce una disminución de temperatura. Dicha disminución está causada por el contacto indirecto con hielo a $0 \text{ }^\circ\text{C}$ que provoca el condensado de determinados compuestos. Éstos serán los menos volátiles. El resto de gases alcanzan el precipitador, donde condensan otros compuestos gaseosos más ligeros que los anteriores. Los compuestos no condensables

Materiales y métodos

continúan en el flujo gaseoso, atraviesan el filtro de algodón y, por último, llegan a un microcromatógrafo de gases donde son analizados cualitativa y cuantitativamente.

A continuación se describe con más detalle cada uno de los equipos de la planta.

a) Tolva de alimentación de sólidos

La tolva permite la alimentación de sólidos en continuo. El control del caudal de entrada de sólidos se realiza a través de un sistema electrónico que regula la velocidad de giro del tornillo sinfín del que la tolva está dotada. El tornillo sinfín es el elemento que conecta la tolva con el conducto de entrada al reactor de lecho fluidizado.

b) Reactor de lecho fluidizado

El reactor de lecho fluidizado utilizado en los experimentos de torrefacción está construido con acero inoxidable refractario AISI 310. La Figura II.2 muestra dicho reactor con las dimensiones de cada uno de sus componentes.

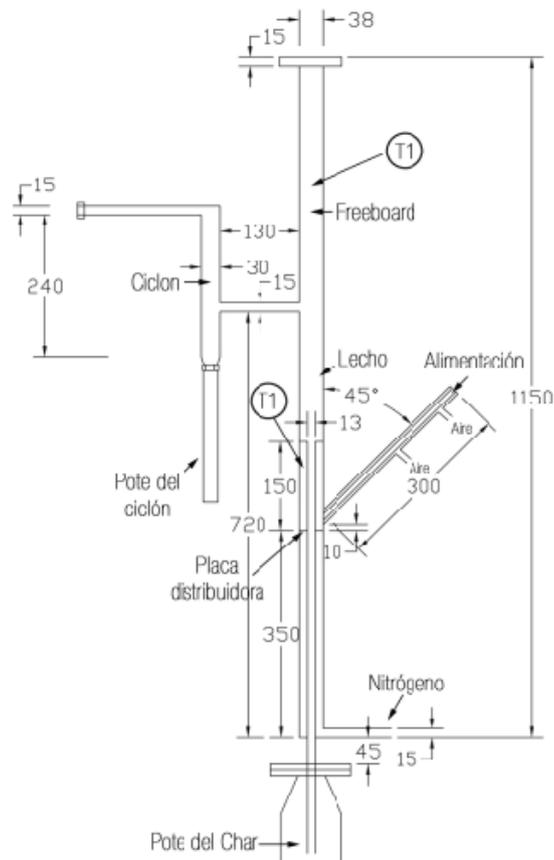


Figura II.2. Esquema del reactor de lecho fluidizado. Todas las unidades son mm.

El cuerpo del reactor es un tubo cilíndrico de 1150 mm de altura y 38 mm de diámetro interno. A 350 mm de la base se sitúa la placa distribuidora que está perforada con orificios de 1 mm de diámetro. La alimentación de sólido se introduce por un tubo de 300 mm de longitud que se encuentra alrededor de unos 10 mm por encima de la placa distribuidora. Para que la mezcla de alimentación quede refrigerada a su paso por este tubo, un flujo de aire circula a contracorriente a través de una camisa concéntrica a dicho tubo.

Un tubo perforado de 12,4 mm de diámetro interno y 150 mm de longitud que se encuentra en el centro de la placa distribuidora que acota la altura del lecho. El lecho se sitúa sobre la capa distribuidora, en el espacio comprendido entre la pared externa de este tubo y la pared interna del reactor. De este modo, el área transversal del lecho es, aproximadamente 1020 mm². Así, el producto sólido y los inertes que rebosan del lecho pasarán por dicho tubo atravesándolo longitudinalmente hasta caer al depósito que está conectado a la parte inferior del reactor y que se denomina pote central. La conexión del reactor con dicho pote se realiza con cuatro tornillos a través de una brida circular de 95 mm de diámetro circular.

La corriente de gases tiene su salida a 370 mm sobre la placa distribuidora. Se denomina *freeboard* a la zona comprendida entre el final del lecho y la brida superior del lecho con la cual se cierra el reactor.

Para llevar un buen control de la temperatura, el reactor está situado en un horno tubular que posee tres resistencias independientes. Dichas resistencias se encuentran en las siguientes zonas: la zona del lecho, la del freeboard y la del ciclón.

c) Ciclón

El ciclón está diseñado para que, con una velocidad de los gases de 20 m/s, se elimine el 100% de las partículas de 25 µm o mayores y el 90% de las mayores de 5 µm. El sólido eliminado se recoge en un depósito denominado pote del ciclón.

d) Filtro en caliente

Este equipo se sitúa a continuación del ciclón y tiene el objetivo de eliminar las partículas sólidas de la corriente de gases que no han sido retenidas en el ciclón. Consta de un cartucho de fibra que se introduce en el interior del cuerpo metálico. El filtro se calienta a través de una resistencia con control de la temperatura.

Materiales y métodos

e) Sistema de condensación

Consta de dos condensadores y un precipitador. Su objetivo consiste en disminuir la temperatura de la corriente de gases de tal forma que la mayor parte de los gases condensables pasen a la fase líquida en esta etapa del proceso.

En la Figura II.3 se pueden observar los dos condensadores con sus respectivos matraces bola utilizados para la recogida de condensados.

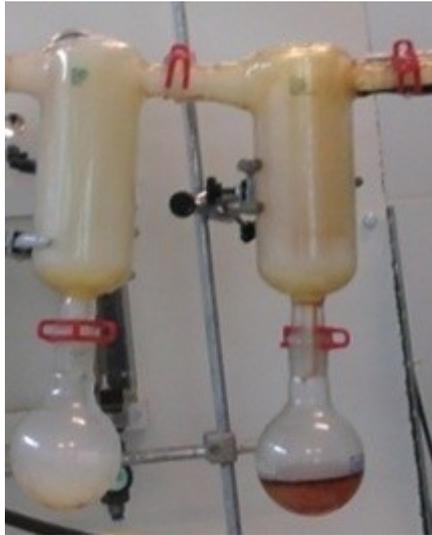


Figura II.3. Sistema de los dos condensadores con sus respectivos matraces de tipo bola.

Los gases más ligeros de los que se consideran no volátiles condensan en el precipitador electrostático (ver Figura II.4).

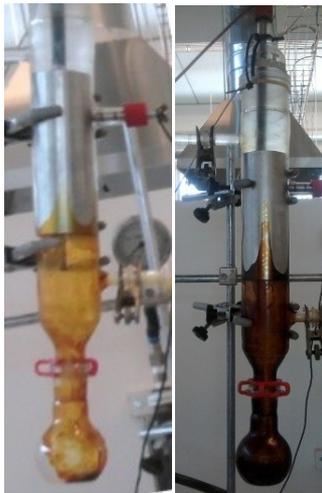


Figura II.4. Precipitador electrostático.

La última fase en la etapa de condensación de los gases está en el paso de la corriente de éstos por el filtro de algodón (ver Figura II.5), su función es principalmente de seguridad.



Figura II.5. Filtro de algodón utilizado en los experimentos de torrefacción.

f) Microcromatógrafo de gases

Por último, los compuestos más volátiles de la corriente de gases pasan por un medidor de volumen y, a continuación llegan a un microcromatógrafo de gases (microGC). El equipo utilizado es el modelo 3000A de la marca Agilent. En el microGC los gases no condensables generados en los experimentos son analizados cualitativa y cuantitativamente en continuo. El método cromatográfico utilizado cuantifica los siguientes compuestos: N_2 , H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 y H_2S .

Para poder almacenar y procesar los datos de los cromatogramas obtenidos, el cromatógrafo está conectado a un ordenador que posee el software Agilent Cerity QA/QC.

II.3. Procedimiento experimental

El primer paso previo a la realización de los experimentos es la preparación de la alimentación. El lodo tiene que reunir las características requeridas para ser tratado. Para ello se somete a molienda y tamizado hasta conseguir partículas de un diámetro comprendido entre 250 y 500 μm . A continuación, una vez se han fijado las condiciones experimentales, se introduce en la tolva una cantidad de lodo suficiente que proporcione la alimentación deseada a lo largo del experimento.

Posteriormente, se acondiciona la planta para poder comenzar los experimentos. Para ello, se pesan todos los equipos en los que se van a recoger productos y se hace el montaje de la instalación. Además, en el reactor se debe introducir el material inicial que forma el lecho para evitar el estado transitorio inicial que se daría hasta el llenado de esta cavidad. Éste será lodo torrefactado de otro experimento que haya trabajado con las condiciones de caudal y

Materiales y métodos

temperatura lo más parecidas posibles a las del que se va a realizar. Para finalizar el montaje, se cierra la tolva y se conecta al resto de la planta.

El agente fluidizante de los experimentos es nitrógeno. Un tercio del flujo va por la tolva y los dos tercios restantes se dirigen a la placa distribuidora del lecho.

Se selecciona la temperatura deseada en los controladores correspondientes al lecho, al *freeboard* y al filtro en caliente y se espera a que los equipos la alcancen. En este momento, la planta ya está preparada para operar.

II.3.1 Procedimiento experimental: Propiedades estudiadas y análisis post-experimental.

Para identificar las variables de estudio, se ha tenido en cuenta el principal objetivo de esta investigación:

- Conocer las condiciones de operación de la torrefacción que permitan obtener un producto sólido que, tras ser pirolizado, optimice las propiedades del producto líquido.

Por ello, los productos analizados con más detalle son, por una parte el producto sólido de la torrefacción (como producto intermedio del proceso global) y por otra, el líquido de pirólisis.

Así, este apartado se puede subdividir en:

- El estudio de algunas de las propiedades de los productos de la torrefacción. No sólo se estudiará el sólido, sino también el líquido y el gas puesto que aportan información acerca de las reacciones ocurridas durante la torrefacción.
- Propiedades del producto líquido de la pirólisis.

❖ Variables respuesta en el estudio de la torrefacción del lodo de EDAR de Butarque

Para comenzar, se definen cada una de las propiedades elegidas como variables respuesta en los productos de la torrefacción, mostradas en la Tabla II.6.

Tabla II.6. Variables respuesta estudiadas en los experimentos de torrefacción.

| Producto | Variable respuesta | Nomenclatura (unidades) |
|----------|---|--|
| SÓLIDO | Rendimiento másico a lodo torrefactado. | $\eta_{sol.}(\%)$ |
| | Densidad del lecho | $\rho_{sol} (Kg/dm^3)$ |
| | Poder calorífico superior del sólido | $PCS_{sol} (kJ/kg)$ |
| | Densidad energética | $\rho_{en} (kJ/dm^3)$ |
| | Rendimiento a extractivos | $Cont_{ext} (\%)$ |
| LÍQUIDO | Rendimiento másico a líquido | $\eta_{liq} (\%)$ |
| | Rendimiento másico a agua | $\eta_{H_2O} (\%)$ |
| | Rendimiento másico a orgánicos | $\eta_{org} (\%)$ |
| GAS | Rendimiento másico a gas | $\eta_{gas} (\%)$ |
| | Composición del gas | $C_{gas_i} (g\ gas_i / 100g\ lodo\ inicial)$ |

Propiedades del sólido

a) Rendimiento másico a lodo torrefactado

Para el cálculo de los rendimientos se ha utilizado como base la cantidad de lodo introducida en el reactor, calculada como diferencia entre la masa de lodo introducida inicialmente en la tolva y la que queda en ésta tras realizar el experimento.

b) Poder calorífico

Se define el poder calorífico (PC) como la máxima cantidad de energía desprendida en una combustión completa por unidad de masa. Esta propiedad de estudio es un aspecto muy importante puesto que da una información directa de las propiedades del producto como combustible.

El equipo utilizado para la determinación del PC de las muestras de lodo torrefactado es una bomba calorimétrica modelo IKA C 2000 basic. Debido a que las condiciones de trabajo de presión y temperatura hacen que el agua de los gases de combustión pase a estado líquido, el dato proporcionado por este equipo es el poder calorífico superior (PCS). Para determinar el PCS_{sol} de la muestra, en la bomba calorimétrica se produce la combustión de la muestra en atmósfera de oxígeno.

Materiales y métodos

Para proceder al análisis, la muestra se coloca en el recipiente de descomposición. A continuación se coloca el hilo de encendido de tal forma que esté en contacto con la muestra, se cierra el recipiente de descomposición y se encaja en la cabeza de llenado de oxígeno. El recipiente se sumerge en el calderín interior de la bomba calorimétrica y se comienza el análisis.

Los análisis del PCS_{sol} se han realizado por duplicado o por triplicado comprobando su repetitividad para poder considerarlos válidos.

c) Densidad del lecho

La densidad se ha calculado mediante la relación masa/volumen. Para ello se ha utilizado un matraz de 25 mililitros y se ha pesado la masa del lecho compactada que ocupa este volumen. Se investigaron diversos procedimientos para compactar la muestra a través de un método normalizado. El utilizado en el laboratorio ha sido la compactación mediante golpes cortos y secos hasta el punto en que no fuese posible compactar más la muestra. Se han encontrado algunos equipos en los que el método de compactación es similar al utilizado. Uno de ellos se basa en la introducción de una muestra de masa conocida en un tubo que se somete a un cierto número de golpes durante un tiempo determinado y, posteriormente, se mide el volumen ocupado por la muestra.

d) Densidad energética

Una vez se conocen el PCS y la ρ de la muestra, se puede calcular la ρ_{en} del producto sólido como producto de ambas. Esta propiedad es muy importante debido al ahorro económico que puede suponer un aumento de la densidad energética en el transporte del lodo.

e) Determinación del contenido de extractivos

Para cada uno de los productos sólidos se ha determinado el contenido en extractivos de la manera que está descrita en el apartado de materiales.

f) Análisis cromatográfico de los extractivos

Para determinar la composición de los extractivos obtenidos en el proceso de extracción de Soxhlet se realizó un análisis cromatográfico que permitió la determinación cualitativa de dichos compuestos. Es importante saber que dicha técnica no permite la identificación de todos los compuestos presentes en los extractivos ya que éstos contienen algunos

compuestos no volátiles o muy polares que no pueden ser detectados por este método. Como ya se ha explicado anteriormente, se utiliza el método de derivatización para facilitar la identificación de dichos compuestos y mejorar la resolución cromatográfica.

El modelo del cromatógrafo de gases utilizado en el laboratorio es un Agilent 7890 A. Los principales componentes del equipo y algunas de las características del método elegido son: un sistema de inyección, que consiste en una microjeringa de 10 μl y realiza la inyección en splitless; un gas portador; una columna capilar HP 5, que se encuentra en un horno en el que se ha programado una rampa de temperatura que permite una buena separación de los compuestos presentes en la muestra; y por último, un espectrómetro de masas que actúa de detector.

Antes de su inyección en el cromatógrafo es necesario preparar la muestra en los viales de cromatografía. Para ello se redisuelven los extractivos en diclorometano, elegido debido a la alta solubilidad que los extractivos presentan en él.

Propiedades del producto condensado de la torrefacción

Dados los objetivos buscados en este estudio, ya descritos anteriormente, el contenido en agua del líquido de torrefacción es uno de los aspectos más importantes en el análisis del producto.

a) Rendimiento másico a líquido sobre el lodo alimentado

En este caso, el rendimiento a líquido se refiere a la materia no volátil recogida en los equipos del sistema de condensación, que son: los dos condensadores con sus respectivos matraces bola, un precipitador con su matraz bola, y el filtro de algodón.

b) Contenido en agua y rendimiento másico a agua

Para la determinación del contenido en agua se ha utilizado el método de Karl Fischer. El modelo del equipo utilizado en el laboratorio es un Mettler Toledo V-20.

En el procedimiento experimental, es necesario en primer lugar que el equipo se estabilice y que esté a punto para la determinación. Los reactivos utilizados para la determinación del agua son:

- Un reactivo hidranal (reactivo KF). Es el medio valorante de la valoración volumétrica de Karl Fischer. Contiene metanol y yodo.

Materiales y métodos

- Una disolución hidranal solvente, que contiene imidazol, metanol y dióxido de azufre. Es el disolvente utilizado en la valoración.

Una vez el equipo está listo, se introduce con una jeringa una cantidad conocida de muestra en el vaso del equipo. La cantidad introducida se conoce por diferencia de pesada de la jeringa antes y después de la adición.

c) Rendimiento másico a orgánicos sobre el lodo alimentado

De la misma forma que ocurre con el rendimiento a agua, para calcular el rendimiento a orgánicos es necesario calcular previamente el contenido en orgánicos del producto condensado. Las ecuaciones utilizadas se han definido en el capítulo de resultados.

Propiedades del gas

a) Rendimiento másico a gas sobre el lodo alimentado

Se han utilizado dos formas para calcularlo:

- Por diferencia con los rendimientos a sólido y a líquido obtenidos.
- Utilizando los datos obtenidos en el microcromatógrafo de gases. Método que permite cerrar el balance.

b) Composición del gas

La composición del producto gaseoso de cada experimento se determina a través de los datos obtenidos en los análisis cromatográficos llevados a cabo en continuo. La forma de calcularla ya ha sido comentada en el apartado del sistema experimental.

❖ **Variables respuesta para el estudio del producto líquido de pirólisis**

Se han realizado dos experimentos de pirólisis. En el primero se ha utilizado lodo sin torrefactar y en el segundo, lodo torrefactado a 320°C y 11 g/min. Se ha elegido este lodo porque es el que presenta mejores propiedades (de cara a conseguir un producto líquido con buena propiedades como combustible) de todos los obtenidos los experimentos de torrefacción realizados. El objetivo principal es comparar las propiedades de los productos obtenidos en la pirólisis de estos lodos.

En la Tabla II.7 se recogen las variables analizadas en el producto líquido de pirólisis.

Tabla II.7 Propiedades analizadas en el líquido de pirólisis.

| Propiedad analizada en el líquido de pirólisis | Nomenclatura y unidades |
|--|---|
| Proporción volumétrica de cada fase. | Prop _{vol. i} (%) |
| Densidad de cada fase del líquido | $\rho_{\text{liq fasei}}$ (kg/dm ³) |
| Rendimiento másico a cada fase referido al lodo alimentado | η_{fasei} (%) |
| Contenido en agua de cada fase del líquido | Cont _{H₂O fasei} |
| Contenido en agua total del líquido | Cont _{H₂O} |
| Rendimiento másico a agua referido al lodo alimentado | $\eta_{\text{H}_2\text{O}}$ (%) |
| Rendimiento másico a orgánicos referido al lodo alimentado | η_{org} (%) |
| Poder calorífico | PC (kJ/kg) |
| Viscosidad | cSt |
| pH | |

Puesto que la mayor de las propiedades de la Tabla II.6 ya ha sido estudiada en el líquido de la torrefacción, se van a describir únicamente las que todavía no han sido comentadas.

Separación de fases y proporción volumétrica de cada fase

Las muestras se someten a un proceso de centrifugación (4500 rpm durante 30 minutos) para favorecer la separación y estudiar las propiedades de cada fase. Tras la centrifugación las fases se separan físicamente con ayuda de una pipeta Pasteur. Para una buena caracterización de las fases, es importante que la fracción recogida de cada una no esté mezclada con líquido de las fases contiguas.

Densidad de cada fase

En función de las cantidades disponibles de cada una de las fases, el método utilizado será uno de los siguientes.

- Pesando la masa de un volumen de líquido perfectamente conocido
- Utilizando un densímetro (modelo Densito 30 PX Mettler)

pH

Se ha determinado el pH de la fase acuosa del líquido de pirólisis. En el laboratorio se dispone de un medidor de pH/ISE modelo Sension 4 (HACH).

Las propiedades definidas a continuación se han estudiado únicamente en el producto líquido final de los dos procesos globales definidos (con y sin torrefacción).

Materiales y métodos

Viscosidad

La viscosidad se define como la resistencia que ofrece un fluido al esfuerzo cortante, es decir, su resistencia a fluir. La viscosidad de un combustible es importante por su influencia en el bombeo e inyección del mismo.

En el laboratorio del GPT se dispone de un viscosímetro rotacional, modelo Visco Basic Plus, para la determinación de la viscosidad dinámica de los líquidos. La viscosidad dinámica (cPs; 1cPs = 1mPa.s) y la viscosidad cinemática (cSt) se relacionan a través de la densidad como se muestra en la Ecuación II.2:

$$cSt = \frac{cPs}{densidad(kg/dm^3)} \quad (Ec.II.2)$$

Puesto que la viscosidad de un líquido depende de su temperatura, el recipiente contenedor de la muestra está rodeado de una camisa por la que circula un líquido termostatzado, habitualmente agua.

Determinación de NH₃ en la fase acuosa del líquido de pirólisis

En la determinación de la cantidad de amoníaco en la fase acuosa del producto líquido final de cada uno de los dos procesos, el primer paso a seguir consiste en la separación por destilación del NH₃ del agua y de los compuestos de volatilidad similar. Para ello, se tampona la muestra a pH 9,5 con un tampón de borato para reducir la hidrólisis de los cianatos y de los compuestos orgánicos nitrogenados. Durante la destilación se recoge el producto en ácido bórico (se utiliza como absorbente del destilado), que retiene el amoníaco. El destilado obtenido se analiza valorando con H₂SO₄, utilizando como indicador la propia disolución de ácido bórico sobre la cual se ha recogido el destilado, hasta que se observa un viraje a color lavanda pálido. Los mg NH₃-N/l en la muestra analizada de alquitrán se calculan según la Ecuación II.3

$$\frac{mgNH_3 - N}{l} = \frac{(A - B) \cdot N \cdot 14 \cdot 1000}{V} \quad (Ec. II.3)$$

siendo:

A = ml de ácido sulfúrico consumidos en la titulación de la muestra.

B = ml de ácido sulfúrico gastados en el blanco.

N = normalidad del ácido sulfúrico (1N).

V = ml de muestra (25 ml).

14 es el peso equivalente del nitrógeno.

En el producto líquido obtenido en experimentos de pirólisis, además de analizar las mismas propiedades que en el producto líquido condensado de torrefacción, se ha realizado un fraccionamiento con disolventes para caracterizar su composición, clasificando los compuestos presentes en función de su polaridad. Este método ha permitido comparar la composición de los productos de pirólisis de cada uno de los dos procesos definidos (con y sin torrefacción).

A continuación se detalla el procedimiento experimental seguido para llevar a cabo el fraccionamiento con disolventes de la fase orgánica viscosa.

1.a Extracción con agua.

En primer lugar la muestra es extraída con agua para determinar la fracción soluble e insoluble en agua. Se toman aproximadamente 3 g de muestra homogénea en un erlenmeyer previamente pesado y se añaden unos 30 mL de agua destilada de forma que se mantenga la relación 1:3. Se introduce el erlenmeyer que contiene la mezcla en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos para facilitar la separación de fases. A continuación, la fracción insoluble en agua se separa por filtración. La fracción soluble en agua que se ha obtenido tras la filtración se reserva para continuar con el análisis. El erlenmeyer que contenía la mezcla, así como el embudo y el papel de filtro utilizados se introducen en una estufa a 40 °C durante 24 horas para eliminar la humedad que contienen y así determinar la cantidad de insolubles en agua por diferencia de pesada del erlenmeyer y del conjunto papel de filtro-embudo.

1.b Extracción con dietiléter y diclorometano de la fracción soluble en agua.

La fracción soluble en agua recuperada tras la filtración de la etapa anterior se vierte en un embudo de decantación y se añaden aproximadamente 30 mL de dietiléter para tener la misma proporción volumétrica de ambas fases. Se agita bien el embudo y se deja reposar para que se separen las fases. La fase acuosa se separa abriendo la llave del embudo y el éter se vierte por la abertura superior del embudo a un crisol de vidrio previamente pesado. La fase acuosa se somete a una nueva extracción con unos 30 mL de diclorometano. La fase del diclorometano se recoge en el mismo crisol en el que se recogió el éter y se deja que se

Materiales y métodos

evaporen los disolventes a temperatura ambiente para cuantificar, por diferencia de pesada del crisol, la masa de compuestos solubles en éter y diclorometano.

La fase acuosa se vierte en un balón de vidrio para llevarlo al rotavapor.

El balón de vidrio, junto con el residuo que queda en él tras la destilación, se introduce en una estufa a 40 °C durante 24 horas y después se pesa de nuevo para determinar, por diferencia de pesada, la cantidad de compuestos solubles en agua e insolubles en dietiléter y en diclorometano.

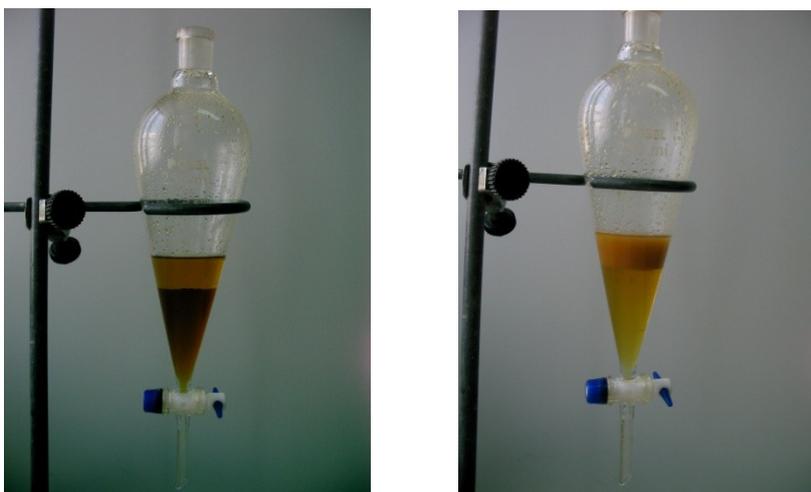


Figura II.6 Extracción de la fracción acuosa con dietiléter; (b) Extracción de la fracción acuosa con diclorometano

Análisis cromatográfico por GC-MS

Para la identificación cualitativa de algunos de los compuestos presentes en las distintas fases del líquido de pirólisis se ha utilizado la técnica de cromatografía de gases. Las muestras deben prepararse en los viales de cromatografía antes de su inyección al cromatógrafo. La preparación de las muestras consiste básicamente en la disolución de una pequeña cantidad de cada una de las fases del líquido en un disolvente elegido para cada una en función de su polaridad y solubilidad.

Además de la extracción con disolventes, también se ha estudiado el contenido en amoníaco sobre el producto líquido de pirólisis, cuya determinación se explica detalladamente en el siguiente apartado.

II.3.2 Planificación experimental: Elección de las variables de operación como factores de estudio

Uno de los objetivos de este Proyecto es estudiar la influencia de determinadas variables de operación sobre los productos obtenidos en la torrefacción de lecho fluidizado. Lo que se pretende es mejorar las propiedades de combustión del líquido de pirólisis obtenido en estudios previos realizados en el GPT^{232,13,159}. Antes de comenzar con la parte experimental, ha sido necesario decidir cuáles son los parámetros que van a ser factores de estudio y cuáles van a tener un valor determinado previamente.

Las principales variables de operación estudiadas son el caudal de alimentación (Q_{sol}) y la temperatura de reacción (T). A continuación se describen los parámetros de dichas variables de operación y el valor fijado para aquellas que no han sido estudiadas.

La elección de los intervalos de las variables de operación se realizó en función a la bibliografía existente acerca de la torrefacción de biomasa y de los estudios previos experimentales realizados en el GPT.

El principal objetivo que ha condicionado la elección de estos intervalos ha sido la mejora de las propiedades combustibles del lodo para ser posteriormente utilizado en un proceso de pirólisis.

a) Determinación del intervalo de temperatura

La determinación del intervalo de temperatura se ha basado de nuevo en numerosas investigaciones entre las cuales cabe destacar las siguientes:

- Según un estudio termogravimétrico en lodo de depuradora, a temperaturas menores de 200 - 220°C apenas se observan cambios apreciables en los productos, y los que tienen lugar, corresponden a la eliminación de agua por efecto de secado⁷⁶.
- En un estudio previo del GPT en lecho fijo, se estudió la torrefacción en un intervalo de temperaturas de 250 a 350°C. Se observó que a los 300°C el gas generado estaba constituido casi únicamente por CO₂. El líquido recogido tenía un 94,5% de agua y el producto sólido torrefactado tenía una densidad energética superior a la del lodo inicial. Además, a partir de los 350°C ya se comenzaba a apreciar que en los gases, el CO₂ iba acompañado de pequeñas cantidades de hidrocarburos ligeros²³.

Materiales y métodos

- En otros estudios realizados sobre biomasa se obtienen resultados que corroboran que a partir de 280°C se produce una disminución de la densidad energética del lodo⁵⁷.

Además, algunos investigadores que han estudiado la torrefacción de la biomasa en profundidad concluyen que, a partir de temperaturas mayores de 300 - 320°C el rápido “cracking térmico” de la celulosa puede provocar la formación de tar⁶². Otros, que han trabajado con biomasa lignocelulósica, observan en un estudio termogravimétrico que existe un pico a los 300°C. Dicho pico corresponde a la liberación no sólo de CO₂ sino también de otros compuestos que resultaría interesante que permaneciesen en el lodo torrefactado por su aportación energética al producto sólido⁷⁶. Por todo esto, la mayoría de los investigadores que han trabajado la torrefacción recomiendan una temperatura de trabajo menor de 300°C

Teniendo en cuenta lo anterior se ha decidido utilizar un intervalo de temperatura de (220-320°C) en los experimentos de este Proyecto.

g) Caudal de alimentación de sólido o tiempo de reacción

El caudal de alimentación de sólidos (Q_{sol}) influye de manera importante en la reacción de torrefacción. El tiempo de residencia del sólido ($t_{res,sol}$) es función directa del Q_{sol} y además, puede influir en el efecto catalítico de las cenizas presentes en el lodo y en el caudal de gases generado^{24,56}.

La relación entre Q_{sol} y $t_{res,sol}$ viene dada en la Ecuación II.:

$$t_{res.sol} = \frac{m_{lecho\ final} (g)}{Q_{sól.} (g/min)} \quad (Ec.II.4)$$

- $m_{lecho\ final}$: = masa del lecho del reactor tras el experimento.
- Q_{sol} : es propio de cada experimento y es función de las condiciones de operación elegidas.

El intervalo de caudal de alimentación elegido está entre 6 y 16 g/min.

h) Tamaño de partícula

En estudios cinéticos de torrefacción sobre diversos tipos de biomasa se comprobó que el tamaño de partícula tiene un efecto importante sobre la transmisión de calor. Por ello, el

tamaño de partícula deberá ser tal que minimice dicha resistencia para que la velocidad de reacción no se vea afectada por esta variable⁶².

El tamaño de partícula elegido es el mismo que el utilizado en estudios previos de pirólisis realizados en el GPT. Se encuentra entre 250 y 500 μm .

i) Caudal de nitrógeno

Basándose en los experimentos previos de pirólisis del GPT, el caudal de nitrógeno ya está fijado en 4,5 $\text{dm}^3\text{N}/\text{min}$. En dichos experimentos se optimizó el caudal de nitrógeno para maximizar el rendimiento a líquido de pirólisis y para garantizar una atmósfera inerte.

j) Tiempo de duración del experimento

La principal condición en la elección del tiempo de duración del experimento (t_{exp}) fue disponer de un tiempo de residencia del sólido suficiente como para que tuviesen lugar las reacciones propias de torrefacción. Otra condición importante fue la de obtener la cantidad de producto suficiente para los experimentos de pirólisis posteriores.

A modo de resumen, en la Tabla II.8 se recogen los factores y los intervalos de estudio además de los valores fijados para el resto de las condiciones de operación.

Tabla II.8. Intervalo de los factores de estudio y valor de las condiciones de operación fijadas previamente.

| Condiciones de operación y factores de estudio | Intervalo de estudio |
|---|--------------------------------------|
| Temperatura del lecho, freeboard y filtro en caliente | 220 - 320°C |
| Caudal de alimentación del lecho | 6 – 16 g/min |
| Condiciones de operación fijadas | Valor fijado |
| Caudal de nitrógeno | 4,5 $\text{dm}^3\text{N}/\text{min}$ |
| Diámetro de partícula del lodo | 250 – 500 μm |
| Tipo de lecho inicial | Lecho de experimentos anteriores |

II.3.3 Planificación experimental: Diseño de experimentos y análisis estadístico

Para realizar un diseño de experimentos es necesario tener definidos los objetivos del experimento y hacer una selección de las variables respuesta (propiedades de estudio). Puesto que uno de los objetivos de este estudio de investigación es el análisis de la influencia de las siguientes variables de operación (factores): temperatura (T) y caudal de alimentación de lodo (Q_{sol}), se realizó un análisis estadístico de los resultados experimentales obtenidos

Materiales y métodos

para cada nivel con el análisis de varianza (ANOVA). Dicho análisis permite conocer si los factores, sus interacciones o la curvatura tienen un efecto significativo sobre las propiedades estudiadas. Posteriormente, en los casos en los que se ha observado que alguna de las variables de operación (caudal de alimentación de sólido y temperatura) producía resultados significativamente distintos al resto, se ha utilizado la prueba de Rangos Múltiples con el método de mínima diferencia significativa (LSD) al 95% de nivel de confianza para identificar cuáles eran las parejas de valores significativamente diferentes entre sí y con el lodo original (sin torrefactor).

Este método consiste en colocar las medias para cada nivel de estudio en orden creciente y comparar la diferencia entre valores con una cantidad llamada mínima diferencia significativa que viene dada por:

$$t_{\alpha/2, n-q} \sqrt{s \left(\frac{1}{n_{j1}} + \frac{1}{n_{j2}} \right)} \quad (\text{E. II.5})$$

donde:

- $t_{\alpha/2, n-q}$ es el estadístico t de Student con un nivel de significación $\alpha = 0,05$ y 'n-q' grados de libertad, siendo 'n' el número de muestras y 'q' el número niveles.
- n_{j1} y n_{j2} son el número de experimentos de los niveles de estudio comparados, de ahí las diferencias dependiendo de si los sistemas que se comparan están o no replicados.
- s es el estimador de la varianza dentro de grupos calculado como:

$$s = \frac{\sum \text{varianza}_i}{n^\circ \text{muestras}} \quad (\text{Ec. II.6})$$

- Varianza_i es la varianza de la muestra obtenida en cada nivel (en este caso sólo hay varianza para el nivel del punto central puesto que es el único en el que se han realizado réplicas) y el número de muestras es el número de experimentos. La varianza en cada muestra se calcula con la siguiente expresión:

$$\text{varianza}_i = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(n_i - 1)} \quad (\text{Ec II.7})$$

- x_i es el valor de una variable obtenido en un experimento con unas condiciones de trabajo determinadas y \bar{x} el valor medio obtenido con esas condiciones. En este caso n_i es el número de experimentos realizado en cada nivel.

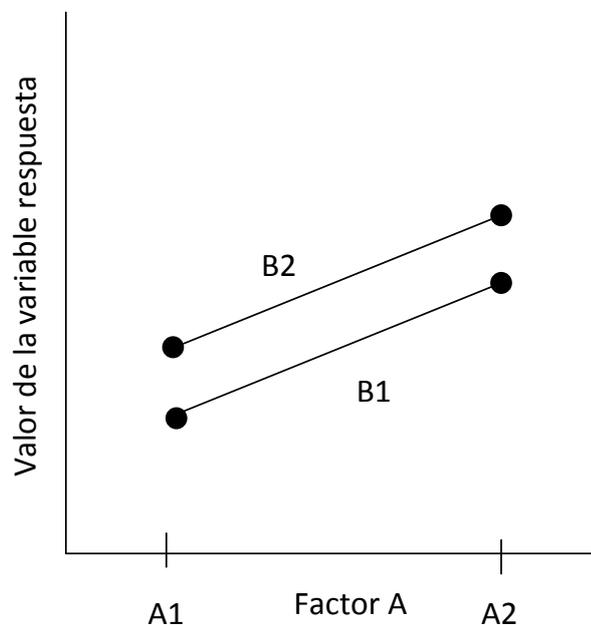
a) Diseño factorial

En el diseño factorial se estudia el efecto conjunto de las variables de operación sobre las variables respuesta, que son las propiedades analizadas de los productos obtenidos.

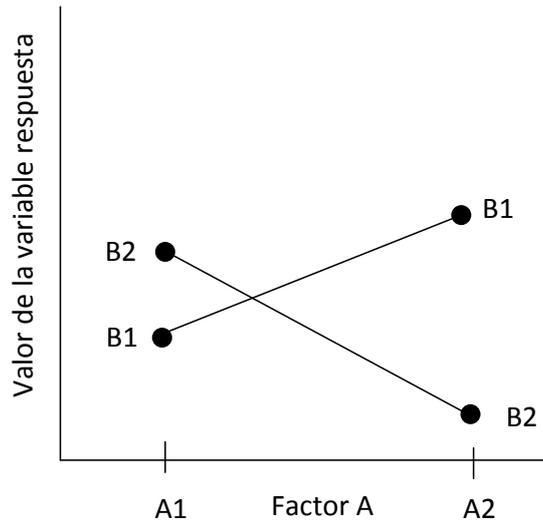
La influencia de un factor se define como la variación de la variable respuesta debida a un cambio en el valor de dicho factor. En el diseño experimental, a cada factor se le asignará un número determinado de niveles, que son los valores fijos que puede tomar.

En los casos en los que la diferencia en la respuesta entre los niveles de un factor no es la misma para todos los niveles de los otros factores, existe una interacción entre los factores, se dice entonces que existe curvatura.

Dicha interacción puede ilustrarse mediante las Gráficas de interacción de dos factores, tal y como se muestra en Gráficas II.3 a y b.



Gráfica II.3.a. Experimento factorial sin interacción.



Gráfica II.3.b Experimento factorial con interacción.

En la Gráfica II.3.a, se observa que la tendencia de las líneas con el aumento del factor A es la misma independientemente del valor que tome el factor B. Sin embargo, en el caso en el que los factores A y B presentan interacción (Gráfica II.3.b), se observa que la tendencia de ambas líneas es diferente, mientras una aumenta con el factor A, la otra disminuye.

El diseño factorial empleado en este proyecto es un diseño 2^n con n_c donde,

- n_c es el número de réplicas en el punto central (en este caso 3). Es importante la realización de réplicas para poder evaluar el error experimental y la curvatura. La curvatura da información de la existencia de un efecto cuadrático del factor de estudio.
- n representa el número de factores (en este caso 2, caudal de alimentación de lodo y temperatura).

Las condiciones del diseño del modelo factorial con el que se ha trabajado se muestran en la Figura II.7:

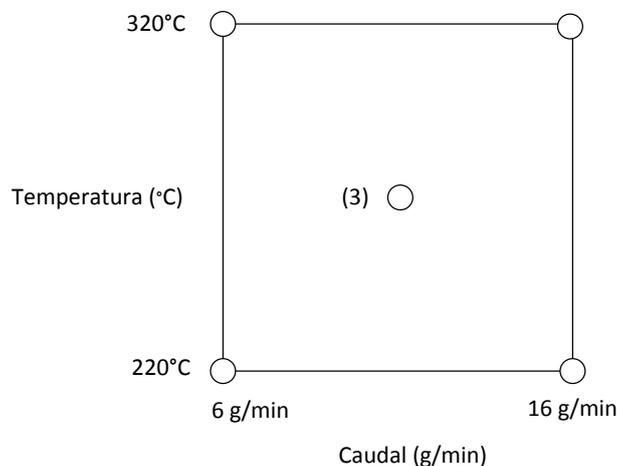


Figura II.7. Diseño factorial 2^2 con $n_c = 3$.

Para cada propiedad estudiada, se ha analizado si el efecto de la curvatura era significativo, puesto que, en caso de serlo, se debe ampliar el diseño con más experimentos para conocer qué factores están causando la curvatura y para poder cuantificar el efecto cuadrático de cada uno de ellos.

b) Diseño ampliado utilizado

Como en este caso se observó la existencia de curvatura en el análisis de la mayoría de las variables respuesta estudiadas, se hizo una ampliación del diseño realizando cuatro experimentos adicionales. Las condiciones de operación de éstos corresponden a los puntos centrales de cada una de las aristas del cuadrado que conforman el diseño. De esta manera, es posible conocer qué factores de operación ejercen una influencia cuadrática.

En total, tras ampliar el diseño se realizaron 11 experimentos de torrefacción. Éstos fueron suficientes para optimizar los factores de operación. La Figura II.8 muestra el diseño factorial ampliado utilizado.

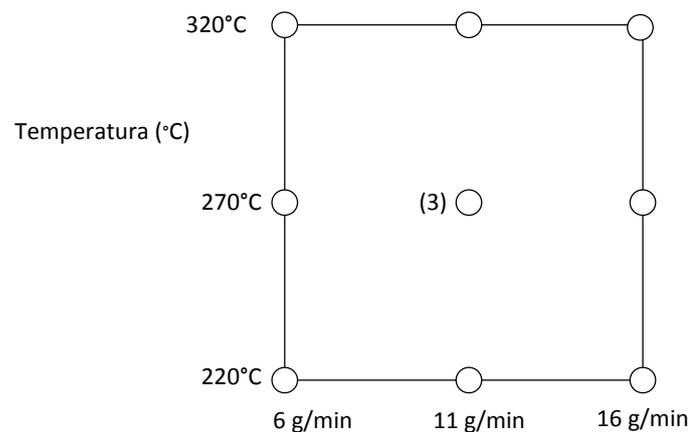


Figura II.8. Diseño factorial ampliado.

b) Construcción del modelo

El modelo del diseño ampliado utilizado para el análisis de los resultados está formulado utilizando sólo los términos que resultaron significativos en el ANOVA. Se representa el modelo en términos de variables codificadas por la facilidad con la que se puede analizar la influencia de cada uno de los términos. En éste, el nivel alto de cada variable de operación toma el valor +1, el nivel medio, 0 y el nivel bajo, -1. La Ecuación II.8 muestra la forma de pasar de coeficientes reales a codificados:

Materiales y métodos

$$\text{Factor codificado} = \frac{2(T - T_{\text{punto central}})}{\Delta T} \quad (\text{Ec. II.8})$$

Además, se puede calcular la importancia relativa de cada uno de los términos comparando los coeficientes con el término independiente de la forma que se muestra en la Ecuación II.9:

$$\text{Importancia relativa del término}_i (\%) = \frac{\text{coeficiente término}_i}{\text{término independiente}} \times 100 \quad (\text{Ec. II.9})$$

La importancia relativa representa el tanto por ciento que dicho término puede hacer variar a la variable respuesta cuando el término (principal, interacción o cuadrático) toma uno de sus valores extremos, -1 o 1, ya que se está trabajando con modelos codificados.

Además, también hay que comentar que los términos del modelo pueden tomar valores positivos o negativos. En el caso de las variables que tienen términos positivos, un aumento de éstas da lugar a un aumento de la propiedad que representa el modelo; por el contrario, el aumento de las variables con términos negativos en el modelo produce la disminución del valor de dicha propiedad.

c) Experimentos realizados y variables respuesta analizadas

En la Tabla II.9 se muestran todos los experimentos de torrefacción realizados sobre lodo de EDAR de Butarque con los valores de cada uno de los factores de estudio.

Tabla II.9. Experimentos de torrefacción de EDAR de Butarque y sus variables de operación.

| Número de experimento | Temperatura(°C) | Caudal de alimentación de sólido (g/min) | Tiempo de residencia del sólido (min) |
|-----------------------|-----------------|--|---------------------------------------|
| 1 | 220 | 6 | 10,8 |
| 2 | 220 | 16 | 3,6 |
| 3 | 270 | 11 | 6,8 |
| 4 | 270 | 11 | 6,4 |
| 5 | 270 | 11 | 6,4 |
| 6 | 320 | 6 | 10,8 |
| 7 | 320 | 16 | 3,0 |
| 8 | 220 | 11 | 6,3 |
| 9 | 270 | 6 | 9,1 |
| 10 | 270 | 16 | 4,1 |
| 11 | 320 | 11 | 4,6 |

II.3.4 Optimización de las condiciones de operación

La aplicación de líquidos de pirólisis derivados de biomasa para su uso como combustible depende de la posibilidad de producir un líquido de aceptable calidad, que dependerá de propiedades como el contenido en agua o el PCS.

En el estudio de este Proyecto, el producto sólido de los experimentos de torrefacción va a ser la materia posteriormente pirolizada. Por ello se van a buscar las condiciones de operación de torrefacción que permitan obtener un producto sólido que dé lugar a un líquido de pirólisis con las mejores propiedades de combustión posibles. Para conseguirlo se requiere alcanzar los siguientes objetivos:

- Elevado PCS
- Alto rendimiento a H₂O (η_{H_2O})
- Alto rendimiento a CO₂ (η_{CO_2})
- Bajo rendimiento a extractivos (η_{ext})

Como se tienen varios objetivos, se buscarán las condiciones de operación que den la mejor relación de compromiso entre las variables. Para ello, se ha utilizado el programa estadístico comercial llamado Design Expert que dispone de una herramienta que permite optimizar una función objetivo en la cual se engloban todos los modelos matemáticos empíricos de las variables a optimizar. En esta función objetivo se pueden especificar las siguientes opciones:

- Si se quiere que el valor de cada una de las variables sea máximo o mínimo.
- A cada variable a optimizar se le asigna un valor del 1 al 5, en función de la importancia que tenga ésta para alcanzar el objetivo de estudio.
- En función de lo necesario que se considere llegar a los valores óptimos dentro de una variable respuesta, se les puede asignar a cada variable un peso comprendido entre 0,1 y 10. Así, en el caso en el que se desee maximizar una variable respuesta y sólo se consideren óptimos los valores cercanos al máximo, se le deberá asignar un valor próximo a 10.

ANEXO III: RESULTADOS

III. Anexo III. Resultados

En este anexo se detallan los resultados que no se encuentran en la memoria y que sirven para completar la caracterización de los productos. En primer lugar, se incluye la caracterización de los productos del proceso de torrefacción, concretamente del producto gaseoso. Además, también se describe el desarrollo del método de optimización de las condiciones de operación de torrefacción. Por último se realiza un análisis más exhaustivo de algunas propiedades del producto final de pirólisis.

III.1. Caracterización de los productos del proceso de torrefacción

III.1.1 Caracterización del producto gaseoso de torrefacción

Como ya se ha comentado anteriormente, el CO_2 y el H_2S son los únicos compuestos que presentan un coeficiente de variabilidad aceptable. Por ello se ha analizado la influencia de la temperatura y del caudal de alimentación sobre el rendimiento a éstos. La Tabla III.1 recoge los términos significativos de los modelos empíricos creados.

Tabla III.1. Coeficientes de los términos significativos en el modelo empírico codificado que describe la evolución de las propiedades mostradas con un nivel de confianza del 95%.

| Propiedad | Término independiente | T | Q_{sol} | $T \times Q_{\text{sol}}$ | T^2 | $T^2 \times Q_{\text{sol}}$ | R^2 |
|-----------------------------|-----------------------|------|------------------|---------------------------|-------|-----------------------------|-------|
| η_{CO_2} | 0,24 | 0,98 | -0,19 | -0,73 | 0,79 | -0,56 | 0,99 |
| $\eta_{\text{H}_2\text{S}}$ | 0,03 | 0,14 | -0,004 | -0,11 | 0,11 | -0,11 | 0,98 |

Las buenas regresiones obtenidas en ambos modelos (0,98 y 0,99) dan un gran valor tanto a los experimentos como a los modelos creados. Todos los coeficientes de los términos en los que se encuentra el caudal de alimentación del lodo son negativos en ambos modelos. Por ello se deduce que un aumento de éste supone una disminución del rendimiento a estos compuestos. Sin embargo, la temperatura ejerce el efecto opuesto sobre el rendimiento a estos compuestos gaseosos aunque es necesario estudiar la interacción entre la temperatura y el caudal de alimentación para conocer la evolución de esta propiedad en el intervalo de estudio.

La temperatura es el término que mayor influencia ejerce sobre el rendimiento a ambos compuestos, alcanzando una importancia relativa de 408,33% sobre el η_{CO_2} y de 424,24% sobre el $\eta_{\text{H}_2\text{O}}$. Todos los términos ejercen una influencia importante sobre los rendimientos a estos compuestos, ya que ningún término presenta una importancia relativa menor de 79,17%.

Resultados

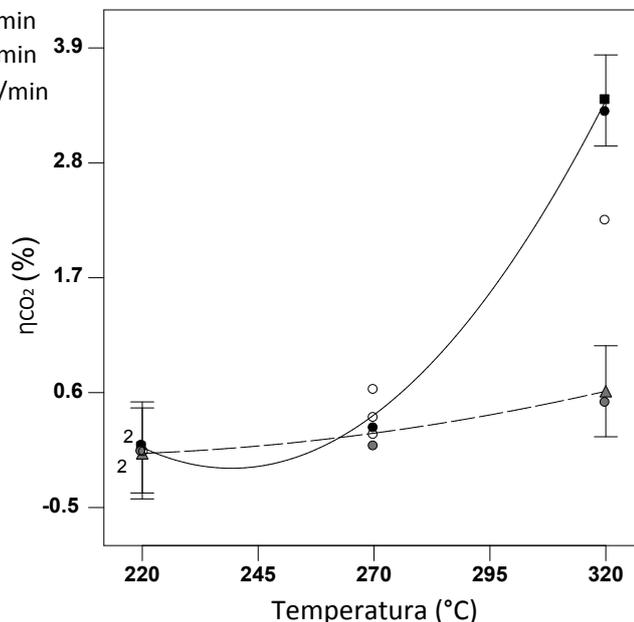
La Gráfica III.1 muestra la interacción entre la temperatura y el caudal de alimentación de lodo sobre el rendimiento a CO₂.

Rendimiento a CO₂: η_{CO_2} (%)

- Puntos del experimento para Q_{sol} = 6 g/min
- Puntos del experimento para Q_{sol} = 11g/min
- Puntos del experimento para Q_{sol} = 16 g/min

Puntos del modelo:

- 6 g/min —————
- ▲ 16 g/min - - - - -



Gráfica III.1. Interacción entre la temperatura y el caudal de alimentación sobre el rendimiento a CO₂ (%) en el producto gaseoso.

En la gráfica se puede observar que la influencia de la temperatura sólo es significativa cuando se trabaja con el caudal mínimo del intervalo (6 g/min). Para este caudal, el rendimiento a CO₂ pasa de ser prácticamente nulo a 220 °C (0,076%) hasta alcanzar alrededor del 3,4% a 320°C. La gráfica también muestra una alta repetitividad de las réplicas (a la temperatura de 270°C). Respecto al caudal, éste sólo tiene efecto significativo cuando la temperatura de trabajo es 320°C, para la cual un caudal de trabajo de 6 g/min supone un rendimiento a CO₂ de alrededor de 3,4%, mientras que con 16 g/min el rendimiento CO₂ es de 0,47%.

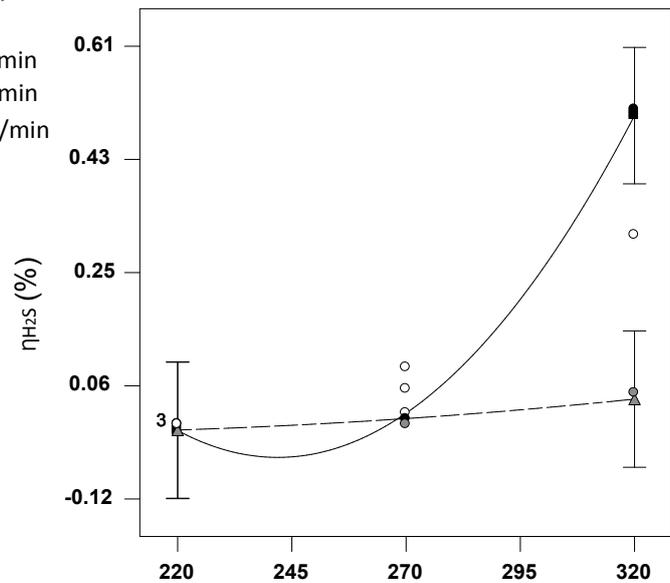
La Gráfica III.2 muestra la interacción entre la temperatura y el caudal de alimentación de lodo sobre el rendimiento a H₂S.

Rendimiento a H₂S : $\eta_{\text{H}_2\text{S}}$ (%)

- Puntos del experimento para $Q_{\text{sol}} = 6 \text{ g/min}$
- Puntos del experimento para $Q_{\text{sol}} = 11 \text{ g/min}$
- Puntos del experimento para $Q_{\text{sol}} = 16 \text{ g/min}$

Puntos del modelo:

- 6 g/min —————
- ▲ 16 g/min - - - - -



Gráfica III.2. Interacción entre la temperatura y el caudal de alimentación sobre el rendimiento a H₂S (%) en el producto gaseoso.

De la misma forma que para el CO₂, se observa que la temperatura sólo influye significativamente sobre el rendimiento a H₂S para el caudal de alimentación de 6 g/min, aumentando desde 0,001 hasta 0,508. Respecto al caudal, éste sólo tiene efecto significativo cuando la temperatura de trabajo es 320 °C, para la cual, un caudal de trabajo de 6 g/min supone un rendimiento a H₂S de alrededor de 0,5% mientras que, con 16 g/min el rendimiento a este compuesto es prácticamente nulo (0,051%).

III.2. Optimización de las condiciones de operación de torrefacción para obtener un líquido de pirólisis con buenas propiedades combustibles

Para la optimización de la función que permite determinar las condiciones de operación de torrefacción que favorecen la obtención de un producto líquido de pirólisis con buenas propiedades combustibles se ha utilizado el programa de análisis estadístico Design Expert. En primer lugar se han seleccionado las variables que se han considerado más representativas del valor energético del producto, éstas son: PCS_{sol} , η_{org} , η_{CO_2} , $\eta_{\text{H}_2\text{O}}$. A continuación, en función del valor dado a cada propiedad sobre su influencia en el producto, además de elegir si la propiedad se pretende maximizar o minimizar, se han introducido

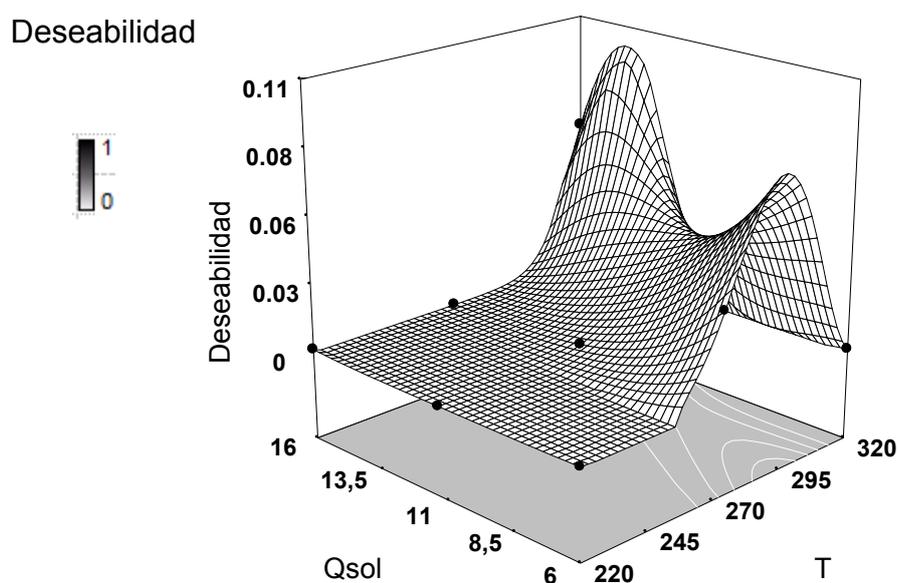
Resultados

diversas combinaciones de importancias (el término “importancia” refleja el grado de valor dado a cada una de estas variables en una escala de 1 a 5) y pesos (según cómo se considere de importante llegar a los valores óptimos) para cada una.

Así, tanto al rendimiento a H₂O como al PCS_{lodotorr} se les ha asignado la máxima importancia (5) y un peso de 8. El menor contenido en agua no sólo contribuye a mejorar las propiedades combustibles sino que tiene una importante influencia en la separación de fases y en la homogeneidad del producto líquido. Además, el PCS_{lodotorr} refleja el valor energético del producto sólido.

Del rendimiento a compuestos orgánicos destaca su contribución al poder calorífico superior del producto sólido y por ello, se ha elegido la máxima importancia para la minimización de éste. En el rendimiento a CO₂ se eligió menores valores de importancia y peso puesto que, aunque interese la devolatilización de éste por su baja aportación al valor energético del producto, en este estudio no se pretende la recuperación del producto gaseoso y se pretende destacar más la influencia de las otras variables.

La curva de deseabilidad representada en la Gráfica III.3 muestra las condiciones de operación que optimizan las propiedades combustibles del producto líquido.



Gráfica III.3. Representación gráfica de la deseabilidad de los valores de las variables de operación para optimizar condiciones de operación de torrefacción para obtener un líquido de pirólisis con buenas propiedades combustibles

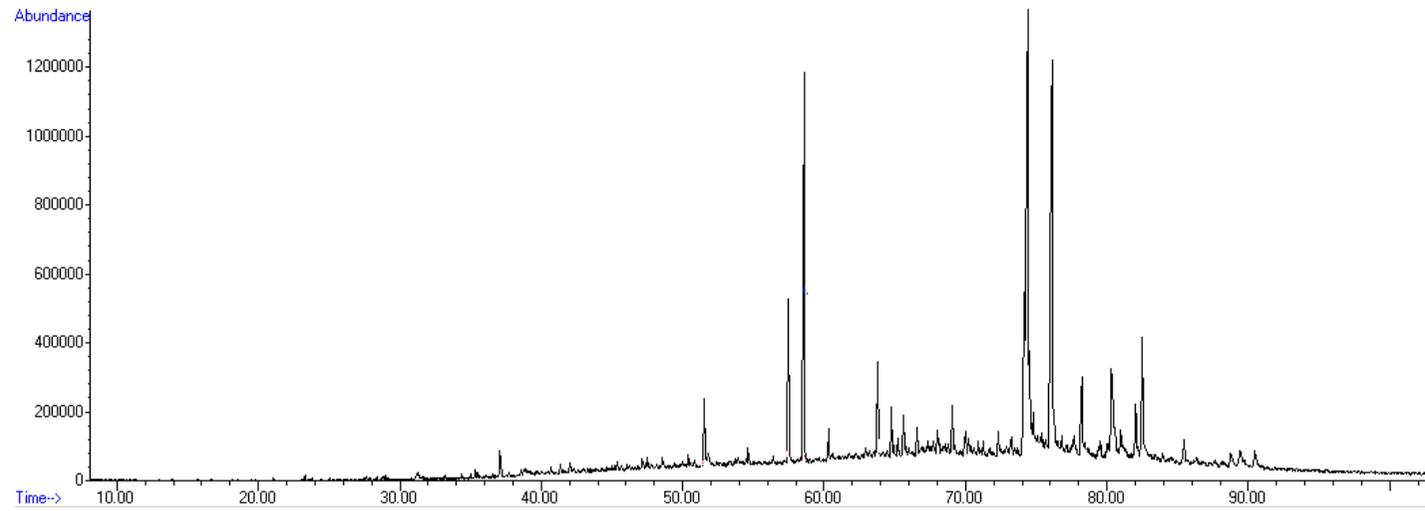
En la curva de deseabilidad representada en la gráfica se observa cómo el punto de máxima deseabilidad para la obtención de un producto con mejores propiedades combustibles se sitúa a 320°C y en torno a los 14 g/min.

III.3. Caracterización de los productos del proceso global.

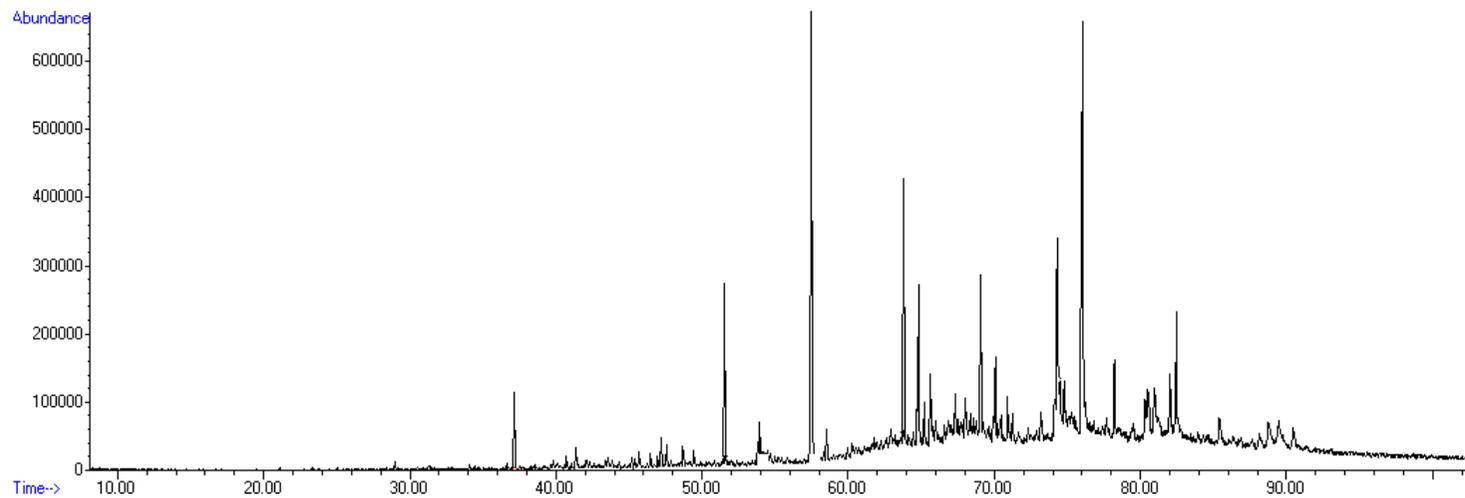
III.3.1 Caracterización del lodo torrefactado.

A continuación se muestran los cromatogramas de las disoluciones inyectadas de los extractivos obtenidos del lodo torrefactado de alguno de los experimentos de torrefacción. Dichos experimentos se han elegido en base a las condiciones de operación que se espera que produzcan diferencias significativas en la composición del lodo torrefactado, ver Gráficas III.4 y III.5.

Resultados



Gráfica III.4. Cromatograma de los extractivos del producto sólido torrefactado obtenido a 270°C y 11 g/min



Gráfica III.5. Cromatograma de los extractivos del producto sólido torrefactado obtenido a 320°C y 6g/min

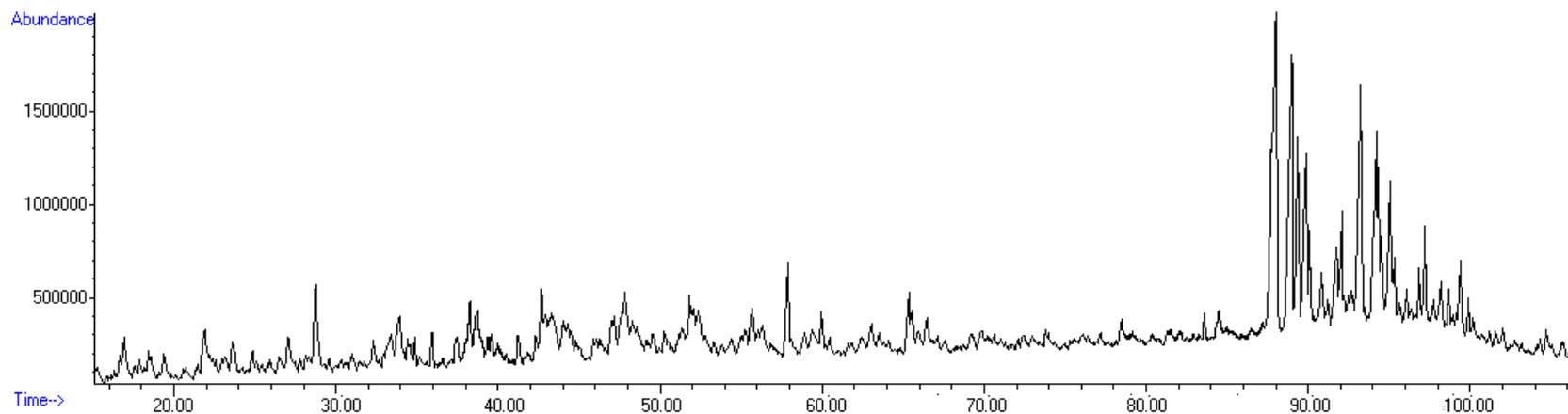
Según los cromatogramas representados en las Gráficas III.2 y III.3, la composición cualitativa de los extractivos del lodo torrefactado obtenido trabajando en las condiciones de operación señaladas, son muy parecidas. Por este motivo, las diferencias en las propiedades de éstos se deberán a la devolatilización de otros compuestos o, a la variación cuantitativa de éstos.

Sin embargo, se observa que, para ambas condiciones de operación, en la torrefacción se ha producido la devolatilización de extractivos. Dichos extractivos son los que, en el caso del lodo de Butarque a tiempos de retención menores de 60 minutos, ver Gráfica en el *Anexo II.: Materiales y métodos*. Entre estos compuestos abundan los hidrocarburos de cadena larga, los alcoholes y los ácidos carboxílicos, como puede observarse en la Tabla correspondiente del *Anexo II.1: Materiales*.

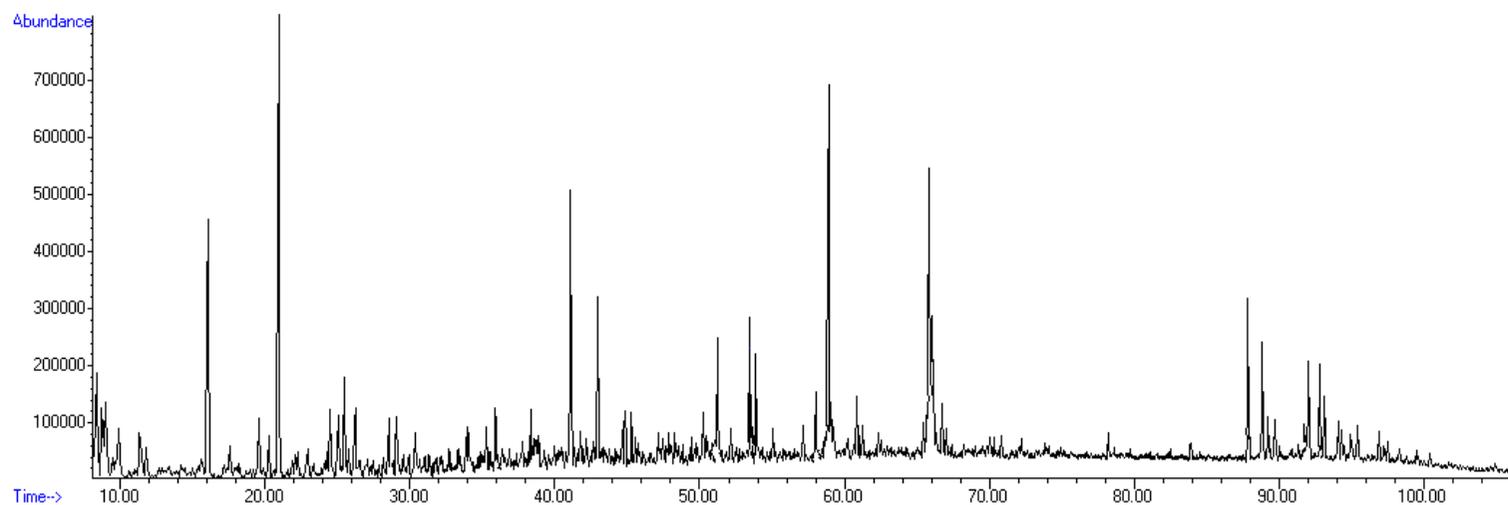
III.3.2 Caracterización del producto líquido final de los dos procesos termoquímicos estudiados

Las Gráficas III.6-8 representan los cromatogramas obtenidos de las disoluciones preparadas de las tres fases del producto líquido final del proceso. El objetivo es comparar la composición entre dichas fases y apreciar las diferencias entre éstas. Por ello, sólo se representan los cromatogramas del producto líquido del proceso con torrefacción puesto que son en los que se ha obtenido una mejor resolución.

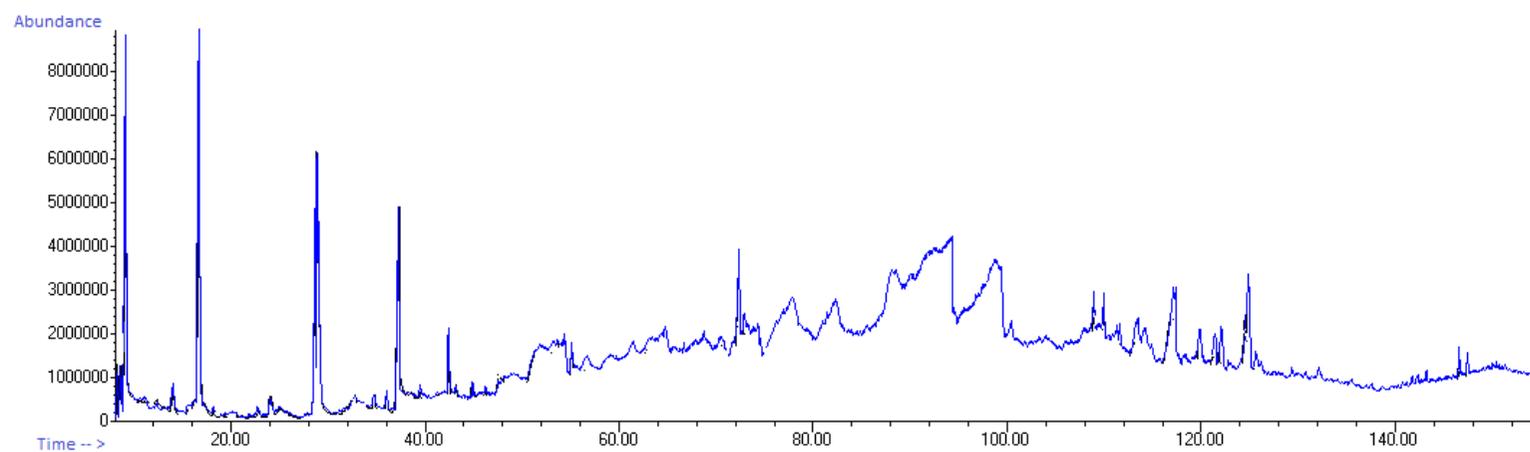
Resultados



Gráfica III.6. Cromatograma de la fase orgánica ligera del producto líquido del proceso sin torrefacción.



Gráfica III.7. Cromatograma de la fase orgánica pesada (sililada) del producto líquido del proceso sin torrefacción.



Gráfica III.8. Cromatograma de la fase acuosa del producto líquido del proceso sin torrefacción

Resultados

Existe una diferencia significativa entre la composición las fases ligera y pesada del líquido, aunque en ambas fases tienen una alta concentración de compuestos que se eluyen entre los 85 y los 100 minutos. La resolución del cromatograma es mayor en la fase orgánica ligera, debido a que los compuestos que abundan en esta fase tienen un carácter marcadamente apolar. El cromatograma de la disolución inyectada de la fase acuosa no tiene una buena resolución puesto que gran parte de los picos no quedan bien definidos. Sin embargo, puede apreciarse que entre los 104 y 114 minutos eluyen compuestos que podrían relacionarse con los que lo hacen en el intervalo de 85 a 100 minutos en el caso de las fases orgánicas.

