

INSTITUTO DE CARBOQUIMICA



**BRIQUETEADO DE LIGNITOS CON ADITIVOS.
SEGUIMIENTO FISICO-QUIMICO DEL PROCESO**

TESIS DOCTORAL

M^a Jesús Blesa Moreno
2002

INSTITUTO DE CARBOQUIMICA



INSTITUTO DE CARBOQUIMICA



BRIQUETADO DE LIGNITOS CON ADITIVOS. SEGUIMIENTO FISICO-QUIMICO DEL PROCESO

MEMORIA

presentada en el Departamento de Química Orgánica y Química Física de la Universidad de Zaragoza para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas por Dña M^a Jesús Blesa Moreno

Zaragoza, 1 de marzo de 2002

Los doctores D. José L. Miranda Ibáñez y D. Rafael Moliner Álvarez, Científicos Titulares del Instituto de Carboquímica de Zaragoza, Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

CERTIFICAN:

que la presente Memoria, titulada: “**BRIQUETEADO DE LIGNITOS CON ADITIVOS. SEGUIMIENTO FISICO-QUIMICO DEL PROCESO**”, corresponde al trabajo realizado por la Licenciada Dña M^a Jesús Blesa Moreno en el citado centro y autorizan su presentación para optar al grado de doctor.

Para que así conste, expedimos el presente certificado en Zaragoza, a 1 de marzo de 2002.

Dr.D. José L. Miranda Ibáñez Dr.D. Rafael Moliner Álvarez

El doctor D. Javier V. Garín Tercero, profesor Titular del Departamento de Química Orgánica y Química Física de la Universidad de Zaragoza y tutor de doctorado de la Licenciada Dña M^a Jesús Blesa Moreno.

AUTORIZA:

la presentación de la Tesis Doctoral “**BRIQUETEADO DE LIGNITOS CON ADITIVOS SEGUIMIENTO FISICO-QUÍMICO DEL PROCESO**”, dirigida por los doctores D. José L. Miranda Ibáñez y D. Rafael Moliner Álvarez.

Zaragoza, a 1 de marzo de 2002.

Dr.D. Javier V. Garín Tercero

El doctor D. Rafael Moliner Álvarez, director del Instituto de Carboquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas

CERTIFICA:

que el trabajo correspondiente a la presente Memoria Titulada **“BRIQUETEADO DE LIGNITOS CON ADITIVOS. SEGUIMIENTO FISICO-QUÍMICO DEL PROCESO”**, ha sido realizada en dicho Instituto por Dña M^a Jesús Blesa Moreno, bajo la dirección de los doctores D. José L. Miranda Ibáñez y D. Rafael Moliner Álvarez para optar al grado de doctor.

Zaragoza, a 1 de marzo de 2002.

Dr.D. Rafael Moliner Álvarez

A mi familia

“...Yo no soy pesimista. Soy de los que creen que la Ciencia posee una gran belleza ... Nuestra misión es hallar el medio de exteriorizar este sentimiento; no debemos dejar que se crea que todo el progreso científico se reduce a maquinismos, máquinas, engranajes... podemos también reconocer que el sueño del porvenir exige la síntesis de las culturas nacionales y la subordinación de las divergencias, que son principalmente de naturaleza política, a un objeto y fin universal como es el de la cultura y la civilización”.

Marie Curie

INDICE

AGRADECIMIENTOS	I
RESUMEN	III
SUMMARY	V
INDICE DE FIGURAS Y DE TABLAS	VII
1. INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	1
2. ANTECEDENTES	5
2.1 Aglomeración	7
2.1.1. Generalidades	7
2.1.2. Ventajas e inconvenientes de la aglomeración	8
2.1.3. Fuerzas que intervienen en la aglomeración	8
2.1.4. Mecanismos generales de la aglomeración	9
2.1.5. Clasificación de los métodos de aglomeración	13
2.1.6. Aglomeración a presión	15
2.2. Briqueteado de carbón	16
2.2.1. Aspectos históricos de la aglomeración y el briqueteado	16
2.2.2. Mecanismos de la aglomeración a presión del carbón	20
2.2.3. Variables más influyentes para la elección del proceso de briqueteado	23
2.2.4. Procesos de briqueteado de carbón	28
2.2.5. Ligantes	34
2.2.5.1. Generalidades	34
2.2.5.2. Clasificación de los gigantes	36
2.2.5.3. Actuación de los ligantes	38
2.2.5.4. Aditivos	40
2.2.6. Curado	41
2.2.6.1. Transformaciones que se producen durante el curado	42
2.2.6.2. Variables del curado	43
2.2.7. Ensayos físicos	45
3. EXPERIMENTAL	49
3.1 Materiales de partida	51
3.1.1. Materiales carbonosos	51
3.1.2. Ligantes	51

3.1.3. Aditivos	53
3.2 Caracterización físico-química de los materiales	54
3.2.1. Análisis químicos	54
3.2.2. Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (IRTF)	54
3.2.3. Espectroscopia de plasma acoplado inductivamente (IPC)	57
3.2.4. Termogravimetría (TG)	58
3.2.5. Cromatografía de gases (CG)	58
3.2.6. Espectrometría de masas (EM)	59
3.2.7. Caracterización textural	59
3.2.8. Microscopia electrónica de barrido (SEM) con energía dispersiva (EDX)	60
3.2.9. Microscopia óptica (MO)	61
3.2. Caracterización de las propiedades mecánicas de las briquetas	61
3.3.1. Resistencia al impacto	62
3.3.2. Resistencia a la compresión	62
3.3.3. Resistencia a la abrasión	63
3.3.4. Resistencia al agua	63
3.4. Instalaciones experimentales	63
3.4.1. Reactor de lecho fijo a escala de laboratorio	63
3.4.2. Reactor tubular de cuarzo	64
3.4.3. Cámara de combustión	66
3.5 Carbonización de los materiales de partida	67
3.6 Preparación de briquetas	67
3.6.1 Mezclado	68
3.6.2. Prensado	68
3.6.3. Curado	68
3.6.3.1. Curado en reactor tubular de cuarzo	69
3.6.3.2. Curado en cámara climática	71
3.6.3.3. Estudio del curado por descomposición a temperatura programada (DTP)	72
3.7. Combustión de las briquetas	72
3.7.1. Ensayos en reactor de cuarzo	72
3.7.2. Ensayos en cámara de combustión	72
4. MATERIALES UTILIZADOS	73

4.1. Materiales de partida	75
4.1.1. Materiales carbonosos	75
4.1.2. Ligantes	80
4.1.2.1. Humatos	81
4.1.2.2. Melazas	83
4.1.2.3. Almidón	85
4.1.3. Aditivos	86
4.2. Carbonización de los materiales de partida	87
4.2.1. Pirólisis del carbón a distintas temperaturas	88
4.2.2. Pirólisis de las biomazas a distintas temperaturas	92
4.2.3. Estudio de la co-pirólisis de los materiales de partida	95
4.2.3.1. Estudio de la variación de la cantidad de carbón y biomasa	104
5. PREPARACION DE BRIQUETAS	108
5.1. Optimización de la cantidad de ligante	110
5.1.1. Humatos	110
5.1.2. Melazas	112
5.2. Efecto de las condiciones de curado en la mezcla del ligante con el aditivo de calcio. Análisis por espectroscopia infrarroja	115
5.2.1. Humatos	115
5.2.2. Melazas	116
5.3. Efecto de las condiciones de curado en la mezcla del ligante con el aditivo de calcio. Análisis por espectroscopia infrarroja	118
5.4. Análisis textural de las briquetas	122
5.4.1. Porosimetría de mercurio	122
5.4.2. Adsorción física de gases	123
5.4.3. Microscopia óptica	123
5.4.4. Microscopia electrónica de barrido	125
5.5. Ensayos de resistencia de briquetas	128
6. ESTUDIO DEL CURADO	134
6.1 Curado	136
6.1.1. Briquetas preparadas con humatos	138
6.1.1.1. Influencia del tiempo de curado	138
6.1.1.2. Influencia de la temperatura de curado	141

6.1.1.3. Influencia de la humedad relativa	147
6.1.2. Briquetas preparadas con melazas	150
6.1.2.1. Influencia del tiempo de curado	150
6.1.2.2. Influencia de la temperatura de curado	153
6.1.2.3. Interacciones ligante-carbonizado seguidas por calorimetria diferencial de barrido	159
6.2 Descomposición a temperatura programada de las briquetas curadas	163
6.2.1. Briquetas preparadas con humatos	164
6.2.1.1. Influencia del tiempo de curado	164
6.2.1.2. Influencia de la temperatura de curado	167
6.2.2. Briquetas preparadas con melazas	169
6.2.2.1. Sin H ₃ PO ₄	169
6.2.2.2. Con H ₃ PO ₄	174
7. ESTUDIOS DE COMBUSTION	181
7.1. Análisis termogravimétrico	184
7.2. Características y propiedades de las briquetas seleccionadas	186
7.2.1. Briquetas preparadas con humatos	187
7.2.2. Briquetas preparadas con melazas	193
7.3. Experimentos de combustión realizados en combustor de cuarzo	196
7.3.1. Evolución del SO ₂ durante la combustión de las briquetas que contienen carbón M2	197
7.3.1.1. Influencia de la velocidad de calentamiento	197
7.3.1.2. Influencia del aditivo de calcio y del ligante	201
7.3.1.3. Influencia de la proporción de carbón y biomasa	205
7.3.1.4. Retención de azufre	209
7.3.1.5. Carbono en las cenizas	213
7.3.2. Evolución del SO ₂ durante la combustión iniciada con aporte parcial de calor	215
7.3.2.1. Influencia de los aditivos de calcio y del ligante	216
7.3.2.2. Retención de azufre	219
7.3.2.3. Carbono en las cenizas	219
7.3.2.4. Distribución del ligante, del azufre y del calcio en las briquetas	222
7.4. Experimentos realizados en cámara de combustión	225
7.4.1. Influencia de la velocidad de calentamiento para comenzar la	

combustión	225
7.4.2. Influencia de la adición de calcio	226
7.4.3. Influencia de la biomasa	229
7.4.4. Variación de la relación carbón/biomasa	230
7.4.4.1. Retención de azufre	231
8. CONCLUSIONES	234
9. BIBLIOGRAFIA	239

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar en esta página mi más sincero agradecimiento a todas las personas que han contribuido de una u otra forma a la realización y presentación de esta memoria, y muy especialmente:

Al Dr. José L. Miranda y Dr Rafael Moliner, bajo cuya dirección se ha realizado este trabajo, por la atención y el tiempo dedicado durante su realización y por lo que han contribuido a mi enriquecimiento personal y profesional. Asimismo quería agradecer al Dr. Rafael Moliner, director del Instituto de Carboquímica, la oportunidad de realizar la tesis en este centro.

Al Dr. José V. Ibarra (q.e.p.d.) por todo lo que me enseñó durante el primer año que trabajamos juntos y por transmitirme tanto la afición por el mundo del carbón como la ilusión por preparar unas buenas briquetas.

A las Dras. Begoña Rubio y M^a Teresa Izquierdo por su colaboración e interesantes aportaciones y darme la oportunidad de utilizar la prensa con la que se prepararon las briquetas.

Al servicio de análisis del Instituto de Carboquímica ya que sin su personal y equipo instrumental no hubiera sido posible la realización de este trabajo. Un reconocimiento especial para Dña. M^a Dolores Domínguez por su disponibilidad en la preparación de las mezclas de briqueteado y por los momentos que hemos compartido. Asimismo, a Dña. Ana Isabel Felipe por todo el trabajo diario realizado que con su alegría siempre lo hace más fácil. Este agradecimiento lo hago extensivo a todo el personal del Instituto de Carboquímica que, de una u otra manera, ha contribuido a la consecución y presentación de esta memoria.

Al Dr. Javier V. Garín, así como al Dr. Jesús Orduna y a la Dra. Raquel Andreu por la buena acogida con la que siempre me han recibido en el Departamento de Química Orgánica, por su apoyo y amistad.

Al Dr. José M. Palacios y a Dña. Loreto Bajón por la colaboración y el asesoramiento recibido para la caracterización de las muestras realizadas por Microscopía electrónica de barrido.

II

Al Instituto Nacional del Carbón de Oviedo por su siempre generosa disposición; especialmente al Dr. Fernando Rubiera, a la Dra. Ana Arenillas y a Dña. Covadonga Pevida por la ayuda prestada en los análisis realizados mediante Porosimetría de Mercurio.

Al Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias de Zaragoza, especialmente al Dr. Jesús Ceamanos, por el préstamo de la cámara de combustión.

A CECA y CICYT por la financiación recibida de los proyectos de investigación 7220-EA/133 y AMB 97-1901-CE que han permitido la realización del presente estudio.

Finalmente, mi agradecimiento más afectivo a mi familia y amigos por su preocupación, apoyo e interés por mi trabajo.

RESUMEN

Se han preparado briquetas combustibles sin humos para diferentes usos a partir de carbones de bajo rango y biomasa. Estos materiales se pirolizaron con objeto de reducir los volátiles y el contenido de azufre del carbón de partida. Para optimizar la temperatura de desulfuración del carbón se realizaron pirólisis y co-pirólisis del carbón y las biomásas, serrín, paja, huesos de oliva y cáscara de almendra. La pirólisis del carbón se realizó a 500, 550, 600, 650 y 700 °C de temperatura. Los co-carbonizados seleccionados contenían proporciones del 50, 33 y 25 % de carbón y se prepararon a 600 °C. Se utilizaron aditivos de calcio, hidróxido de calcio y caliza, para mejorar las propiedades de combustión de las briquetas, y especialmente, la retención de azufre.

Debido a la dificultad de aglomeración de estos carbonizados, no es posible obtener aglomerados mecánicamente resistentes utilizando solamente presión, por lo que se hace necesario el uso de ligantes, humatos, melazas y almidón, materiales que por diferentes procesos físico-químicos, según la naturaleza de los mismos, provocan o facilitan la unión de las partículas a aglomerar. La cantidad más adecuada de ligante se optimizó en el 6 y 14 % para briquetas preparadas con humatos y melazas, respectivamente. Estos ligantes se sometieron a las mismas condiciones de curado que las briquetas para conocer los cambios moleculares producidos. Se encontró que las briquetas preparadas con melazas tienen siempre una resistencia mecánica mayor que las preparadas con humatos debido al doble comportamiento de las melazas como ligante, tipo matriz y tipo químico.

El curado de las briquetas se realizó con objeto de mejorar sus propiedades mecánicas. Estas condiciones se variaron entre 0 y 72 h a temperatura ambiente y entre 25 y 200 °C de temperatura.

Cuando se preparan las briquetas con humatos es conveniente la utilización de tratamientos térmicos más suaves que cuando contienen melazas. Las briquetas de melazas curadas a 200 °C durante 2 h cumplen satisfactoriamente los requisitos mecánicos y de combustión.

La morfología de los materiales y briquetas crudas y curadas, con y sin aditivos de calcio preparadas con humatos y melazas se determinó mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva para conocer la distribución del

ligante, la dispersión del calcio y el efecto de las condiciones de curado. Las estructuras moleculares formadas durante el curado se siguieron mediante espectroscopia infrarroja y espectrometría de masas; en este segundo caso los cambios moleculares se siguieron mediante la descomposición de las briquetas curadas en atmósfera inerte. Así, la espectroscopia infrarroja sigue la variación de estructuras metilénicas y grupos carboxílicos, principalmente y la EM detecta los grupos metoxi sin interferencias debidas a materia mineral. Dada la naturaleza de los materiales utilizados en este estudio es difícil determinar con claridad las características de las interacciones pero se puede decir que se forman grupos carboxilo debido a la oxidación producida como consecuencia del curado y que se pierden grupos metoxi procedentes de reacciones de condensación y polimerización.

Los criterios seguidos para la selección de las briquetas más adecuadas como combustibles sin humo fueron el contenido de volátiles, azufre y la potencia calorífica de los materiales carbonizados, el índice de resistencia al impacto (IRI), la resistencia a la compresión y el índice de resistencia al agua (WRI). Las emisiones de SO_2 se reducen considerablemente cuando se utilizan aditivos de calcio especialmente cuando el co-carbonizado utilizado contiene el 50 % de carbón o cuando se reduce el contenido del carbón en la mezcla al 33 %. El comportamiento general de las briquetas indica una combustión lenta, uniforme y sin humo. Estos datos ponen de manifiesto la buena calidad de estas briquetas preparadas, y más, teniendo en cuenta las características del carbón de partida, su pequeño tamaño y su forma.

SUMMARY

Smokeless fuel briquettes with low rank coals and biomasses have been prepared for several uses. These materials were pyrolysed with the aim to reduce the volatile matter and the amount of sulphur. The temperature of desulfurisation of the coal has been optimised with the runs carried out at 500, 550, 600, 650 and 700 °C. The co-carbonised materials were prepared at 600 °C with the adequate proportion of coal and biomass to get materials with 50, 33 and 25 % of coal. Calcium hydroxide and calcium carbonate were used as calcium additive to improve the combustion properties, specially the sulphur retention.

Due to the mechanical properties reached just with pressure, it is necessary to use binders, humates, molasses and starch. These materials promoted linkage between particles by different physical and chemical processes. The amount of binder was optimised; the 6 % and 14 % were the most adequate amount with humates and molasses, respectively. These binders were treated in the same conditions of curing to deduce the molecular interactions produced. Briquettes prepared with molasses have better mechanical properties than those prepared with humates due to the double behaviour of this binder, matrix and chemical type.

The curing was carried out with the aim to improve its mechanical properties. Briquettes were cured at room temperature with a duration between 0-72 h and at temperatures between 25 and 200 °C. Briquettes prepared with humates require softer treatments than those prepared with molasses that were treated at 200 °C for 2h.

The texture of the materials and briquettes was determined by optical microscopy and SEM-EDX to know the binder and calcium distribution and the effect of the curing conditions. The molecular structures of these materials were studied by infrared spectroscopy and temperature programme decomposition carried out under inert atmosphere and followed by mass spectrometry. The infrared spectroscopy mainly follows the methylene structures and carboxylic groups and the mass spectrometry analyses the methoxy groups without the overlapping caused by the mineral matter. Due to the material nature it is difficult to explain the interactions but it can be said that carboxylic groups are formed because of the oxidation produced by the curing while the methoxy groups are released from condensations and polymerisations reactions.

The amount of volatile matter, sulphur, high calorific value, the impact resistance index and the water resistance index were studied to select the adequate briquettes as smokeless fuel. The SO₂ emissions are reduced when calcium additives are used, specially when the carbonised material have the 50 % of coal or when the amount of coal in the blend is reduced, until 33 %. The general behaviour of the briquettes shows a slow, uniform and smokeless combustion. It show the good quality of the briquettes prepared taking into account the raw materials, their size and form.

INDICE DE FIGURAS Y TABLAS

INDICE DE FIGURAS

	página
Figura 2.1.1. <i>Operaciones unitarias y campos relacionados dentro de la tecnología de procesos mecánicos</i>	7
Figura 2.1.2. <i>Representación esquemática de los mecanismos aglomerantes propuestos en la Tabla 2.1. 2</i>	11
Figura 2.1.3. <i>Esquema de los posibles mecanismos enlazantes que actúan sobre dos partículas</i>	12
Figura 2.2..1. <i>Producción de briquetas de carbón en Alemania</i>	19
Figura 2.2.2. <i>Efecto de la carga externa sobre las partículas de carbonizado</i>	21
Figura 2.2.3. <i>Reparto del ligante y posibles líneas de ruptura de una briqueta</i>	22
Figura 2.2.4. <i>Esquema teórico de las operaciones principales, estados internos y efectos en la producción de briquetas crudas</i>	23
Figura 2.2.5. <i>Distintas formas y tipos de briquetas</i>	26
Figura 2.2.6. <i>Procesos para la obtención de briquetas sin humo a) a partir de antracita y b) a partir de un carbón de bajo rango</i>	31
Figura 2.2.7. <i>Esquema de una prensa de pistón con molde fijo</i>	
Figura 2.2. 8. <i>a) Representación esquemática de la aglomeración por prensas de doble rodillo y b) un ejemplo de éstas</i>	32
Figura 2.2.9. <i>Representación esquemática de una prensa de extrusión de tornillo</i>	32
Figura 2.2.10. <i>Esquema del proceso de producción por briqueteado de cargas para hornos de coque</i>	34
Figura 2.2.11. <i>Fragmentos de carbonizados en dos situaciones</i>	40
Figura 2.2.12. <i>Esquema de las modificaciones del almidón utilizado como ligante en un proceso de briqueteado</i>	44
Figura 3.1.1. <i>Estructura lineal de la amilosa</i>	53

Figura 3.2.1. <i>Espectro infrarrojo con las asignaciones establecidas para las bandas de absorción (ν: tensión, δ: deformación y γ: vibración fuera del plano) de un carbón</i>	56
Figura 3.4.1. <i>Instalación experimental utilizada para los ensayos de pirólisis</i>	64
Figura 3.4.2. <i>Instalación experimental utilizada para los ensayos de combustión</i>	65
Figura 3.4.3. <i>Cámara de combustión</i>	66
Figura 3.6.1. <i>Esquemas de briqueteado, a) de co-pirolizados, b) de pirolizados por separado</i>	67
Figura 3.6.2. <i>Prensa hidráulica, a) vista general, b) detalle de la matriz</i>	68
Figura 4.1.1. <i>Espectro infrarrojo del carbón seleccionado</i>	78
Figura 4.1.2. <i>Espectro infrarrojo del serrín, los huesos de oliva y la cáscara de almendra</i>	79
Figura 4.1.3. <i>Microfotografías del carbón, serrín y huesos de oliva (II 40 μm)</i>	80
Figura 4.1.4. <i>Espectro infrarrojo de los humatos y de los ácidos húmicos</i>	82
Figura 4.1.5. <i>Espectro infrarrojo de las melazas de caña</i>	85
Figura 4.1.6. <i>Espectro infrarrojo del almidón</i>	86
Figura 4.1.7. <i>Espectro infrarrojo del hidróxido de calcio y de la caliza</i>	87
Figura 4.2.1. <i>Espectro infrarrojo del carbón M1 pirolizado a distintas temperaturas: a) 500 y 550 °C y b) 600, 650 y 700 °C</i>	90
Figura 4.2.2. <i>Espectros infrarrojos de: a) serrín, b) huesos de oliva y c) cáscara de almendra carbonizados a 400 y 600 °C</i>	94
Figura 4.2.3. <i>Termograma de la pirólisis del carbón M1</i>	96
Figura 4.2.4. <i>Termogramas de la pirólisis a 600 °C de a) S, b) (M1+S), c) O y d) (M1+O)</i>	97
Figura 4.2.5. <i>Relación entre el azufre y el calcio presente en los co-carbonizados indicados</i>	101

Figura 4.2.6. a) <i>Distribución de tamaño de poro del carbón pirolizado a 600, 650 y 700 °C; b) Distribución de tamaño de poro del carbón María, de los huesos de oliva y de los co-carbonizados de carbón María y huesos de oliva</i>	103
Figura 4.2.7. <i>Microfotografías de co-carbonizados de a) (M1+S)6, 50 y b) (M1+O)6, 50</i>	104
Figura 4.2.8. <i>Espectros infrarrojos de los co-carbonizados (M1+O)6, 50; (M1+O)6, 33; (M1+O)6, 25</i>	107
Figura 5.1.1. <i>Influencia del tipo de biomasa cuando se optimiza la cantidad de humatos</i>	111
Figura 5.1.2. <i>IRI de las briquetas preparadas con humatos y co-carbonizados de (M2+S)6 con distinto contenido de carbón</i>	111
Figura 5.1.3. <i>IRI de las briquetas preparadas con humatos y co-carbonizados de (M2+O)6 con distinto contenido de carbón</i>	112
Figura 5.1.4. <i>Influencia del tipo de biomasa cuando se optimiza la cantidad de melazas</i>	113
Figura 5.1.5. <i>IRI de las briquetas preparadas con melazas y co-carbonizados de (M2+S)6 con distinto contenido de carbón</i>	114
Figura 5.1.6. <i>IRI de las briquetas preparadas con melazas y co-carbonizados (M2+O)6 con distinto contenido de carbón</i>	
Figura 5.2.1. <i>Espectros infrarrojos de los humatos tratados térmicamente a 95, 135, 160 y 200 °C: a) 4000-400 cm⁻¹, b) 1800-1500 cm⁻¹</i>	114
Figura 5.2.2. <i>Espectros infrarrojos de las melazas tratadas térmicamente a 150 °C, 200 °C (2 h) y 200 °C (4 h): a) 4000-400 cm⁻¹, b) 1800-1500 cm⁻¹</i>	116
Figura 5.3.1. <i>Espectros infrarrojos de los humatos con Ca(OH)₂ tratados térmicamente a 95, 135, 160 y 200 °C: a) 4000-400 cm⁻¹, b) 1800-1500 cm⁻¹</i>	116 118

Figura 5.3.2. <i>Espectros infrarrojos de las mezclas humatos e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ añadido en distintas relaciones molares</i>	
Figura 5.3.3. <i>Espectro infrarrojo de las melazas con caliza</i>	119
Figura 5.3.4. <i>Espectros infrarrojos de las mezclas melazas y caliza tratadas térmicamente a 150 °C, 200 °C, 2 horas y 200 °C, 4 horas: a) 4000-400 cm^{-1}, b) 1800-1500 cm^{-1}</i>	120 121
Figura 5.4.1. <i>Relación entre el volumen total de poros y la densidad aparente</i>	
Figura 5.4.2. <i>Fotografías de MO de las briquetas preparadas con humatos a) sin calcio, b) con calcio</i>	123
Figura 5.4.3. <i>Fotografías de MO de las briquetas preparadas con melazas: a) sin calcio, b) con calcio</i>	126
Figura 5.4.4. <i>Microfotografías SEM de las briquetas preparadas con humatos a) sin calcio, b) con calcio</i>	126
Figura 5.4.5. <i>Espectros infrarrojos de las briquetas preparadas con humatos: a) sin calcio, b) con calcio</i>	127
Figura 5.5.1. <i>IRI y resistencia a la compresión de las briquetas curadas y preparadas con humatos</i>	128
Figura 5.5.2. <i>Estudio de la compresión (posición vertical) de las briquetas preparadas con humatos y co-carbonizados con distinto contenido de carbón</i>	129
Figura 5.5.3. <i>Relación entre la resistencia a la compresión₁ (posición horizontal) y compresión₂ (posición vertical) de las briquetas preparadas con humatos</i>	130
Figura 5.5.4. <i>Relación entre la resistencia a la abrasión y a la compresión₂ (posición vertical) de las briquetas preparadas con humatos</i>	131
Figura 5.5.5. <i>Estudio de la compresión de las briquetas preparadas con melazas y co-carbonizados con distinto contenido de carbón</i>	132
Figura 5.5.6. <i>Fotografías de MO por fluorescencia de las briquetas preparadas con los materiales a) (M2+S)6, 50, b)</i>	132

	<i>(M2+S)6, 33 y c) (M2+S)6, 25</i>	
Figura 6.1.1.	<i>IRI de las briquetas preparadas con humatos curadas a temperatura ambiente variando el tiempo a) sin calcio y b) con calcio</i>	138
Figura 6.1.2.	<i>WRI de las briquetas preparadas con humatos y Ca(OH)₂ variando el tiempo de curado a temperatura ambiente</i>	139
Figura 6.1.3.	<i>Espectros infrarrojos de las briquetas curadas a temperatura ambiente variando el tiempo de curado</i>	140
Figura 6.1.4.	<i>IRI de las briquetas preparadas con humatos curadas a 95, 135, 160 y 200 °C, a) sin calcio y b) con calcio</i>	141
Figura 6.1.5.	<i>WRI de las briquetas preparadas con humatos y Ca(OH)₂ curadas a 95, 135, 160 y 200 °C respectivamente</i>	142
Figura 6.1.6.	<i>Espectros infrarrojos de las briquetas curadas a las temperaturas indicadas</i>	143
Figura 6.1.7.	<i>Evolución de la relación m/e 18 en el curado de las briquetas preparadas con (M2+O)6, 50 y humatos</i>	144
Figura 6.1.8.	<i>Evolución de la relación m/e 44 en el curado de las briquetas preparadas con (M2+O)6, 50 y humatos</i>	145
Figura 6.1.9.	<i>Fotografías de MO de las briquetas preparadas con humatos, a) crudas, b) curadas</i>	146
Figura 6.1.10.	<i>Efecto de la humedad relativa en el IRI de las briquetas preparadas con humatos utilizando co-carbonizados de serrín, huesos de oliva y cáscara de almendra</i>	148
Figura 6.1.11.	<i>Efecto de la humedad relativa en el IRI de las briquetas preparadas con humatos utilizando co-carbonizados de serrín, huesos de oliva y cáscara de almendra</i>	148
Figura 6.1.12.	<i>Espectros infrarrojos de las briquetas curadas a 95 °C variando la humedad relativa de curado</i>	149
Figura 6.1.13.	<i>Pérdida de masa de las briquetas curadas al aire y a distintos tiempos de curado</i>	151
Figura 6.1.14.	<i>Espectros infrarrojos de las briquetas preparadas con melazas curadas a temperatura ambiente variando el</i>	151

tiempo a) sin H_3PO_4 y b) con H_3PO_4

- Figura 6.1.15. *Espectros infrarrojos de la región entre 1800 y 1500 cm^{-1} de las briquetas preparadas con melazas curadas a temperatura ambiente variando el tiempo de curado a) sin H_3PO_4 y b) con H_3PO_4* **152**
- Figura 6.1.16. *Pérdida de masa de las briquetas curadas variando la temperatura* **153**
- Figura 6.1.17. *Espectros infrarrojos de las briquetas preparadas con melazas curadas variando la temperatura: a) sin H_3PO_4 b) con H_3PO_4* **154**
- Figura 6.1.18. *Región 1800-1500 cm^{-1} del espectro infrarrojo de las briquetas preparadas con melazas curadas variando la temperatura a) sin H_3PO_4 y b) con H_3PO_4* **154**
- Figura 6.1.19. *Evolución de la relación m/e 15 en el curado de las briquetas preparadas con melazas* **156**
- Figura 6.1.20. *Evolución de la relación m/e 18 en el curado de las briquetas preparadas con melazas* **157**
- Figura 6.1.21. *Evolución de la relación m/e 44 en el curado de las briquetas preparadas con melazas* **157**
- Figura 6.1.22. *Fotografías de MO de las briquetas preparadas con melazas curadas: a) 150, b) 200 (2 h), c) 200 °C (4 h)* **158**
- Figura 6.1.23. *Variación con la temperatura del flujo de calor y de la masa de las briquetas curadas a 200°C durante — 1 min, — 2 h y — 4 h* **160**
- Figura 6.1.24. *Calor residual y temperatura del máximo del pico exotérmico de las briquetas curadas a 200 °C: — con calcio, — sin calcio, ■ con carbonizado re-carbonizado a 1000 °C* **160**
- Figura 6.2.1. *Evolución del fragmento m/e 15 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de (M2+O)6, 50 y humatos* **165**
- Figura 6.2.2. *Evolución del fragmento m/e 22 de las briquetas*

<i>preparadas con co-carbonizados de (M2+O)6, 50 y humatos</i>	166
Figura 6.2.3. <i>Evolución del fragmento m/e 31 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de (M2+O)6, 50 y humatos</i>	167
Figura 6.2.4. <i>Evolución del fragmento m/e 15 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de (M2+O)6, 50 y humatos</i>	168
Figura 6.2.5. <i>Evolución del fragmento m/e 22 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de (M2+O)6, 50 y humatos</i>	168
Figura 6.2.6. <i>Evolución del fragmento m/e 31 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de (M2+O)6, 50 y humatos</i>	169
Figura 6.2.7. <i>Evolución del fragmento m/e 15 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de (M2+O)6, 50 y melazas</i>	170
Figura 6.2.8. <i>Evolución del fragmento m/e 22 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de (M2+O)6, 50 y melazas</i>	171
Figura 6.2.9. <i>Evolución del fragmento m/e 31 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de (M2+O)6, 50 y melazas</i>	171
Figura 6.2.10. <i>Evolución del fragmento m/e 15 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de (M2+O)6, 50 y melazas</i>	172
Figura 6.2.11. <i>Evolución del fragmento m/e 22 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de (M2+O)6, 50 y melazas</i>	173
Figura 6.2.12. <i>Evolución del fragmento m/e 31 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de (M2+O)6, 50 y melazas</i>	173

Figura 6.2.13. Evolución del fragmento m/e 15 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de (M2+O)6, 50, melazas y H_3PO_4	175
Figura 6.2.14. Evolución del fragmento m/e 22 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de (M2+O)6, 50, melazas y H_3PO_4	176
Figura 6.2.15. Evolución del fragmento m/e 31 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de (M2+O)6, 50, melazas y H_3PO_4	176
Figura 6.2.16. Evolución del fragmento m/e 15 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de (M2+O)6, 50, melazas y H_3PO_4	177
Figura 6.2.17. Evolución del fragmento m/e 22 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de (M2+O)6, 50, melazas y H_3PO_4	178
Figura 6.2.18. Evolución del fragmento m/e 31 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de (M2+O)6, 50, melazas y H_3PO_4	179
Figura 7.1.1. Termograma de la combustión de semicoque (M1)6	185
Figura 7.1.2. Termogramas de la combustión de a) S6 y b) (M1+S)6, 50	185
Figura 7.1.3. Termogramas de la combustión de a) O6 y b) (M1+O)6, 50	186
Figura 7.3.1. Evolución de SO_2 emitido durante la combustión de las briquetas preparadas con — (M2)6, — (M2+S)6,50 y — (M2+O)6,50 y humatos, a distintas velocidades de calentamiento	198
Figura 7.3.2. Evolución del SO_2 emitido de las briquetas preparadas con — (M2)6, — (M2+S)6,50 y — (M2+O)6,50 y melazas a distintas velocidades de calentamiento	200
Figura 7.3.3. Evolución del SO_2 emitido durante la combustión de las briquetas preparadas a) (M2)6, b) (M2+S)6 y c) (M2+O)6, 50 — con y — sin calcio y humatos	202

- Figura 7.3.4. *Evolución del SO₂ emitido durante la combustión de las briquetas preparadas con a) (M2)6, b) (M2+S)6 y c) (M2+O)6, 50 — con y — sin calcio y melazas* **204**
- Figura 7.3.5. *Evolución del SO₂ emitido en la combustión de las briquetas preparadas con humatos y co-carbonizados de: a) (M2+S)6 sin calcio y b) (M2+O)6 sin calcio, ambas con — 50, — 33 y — 25 % de carbón c) (M2+S)6 con calcio y d) (M2+O)6 con calcio, ambas con — 50, — 33 % de carbón* **206**
- Figura 7.3.6. *Evolución del SO₂ emitido durante la combustión de las briquetas preparadas con melazas y co-carbonizados de a) (M2+S)6 sin calcio y b) (M2+O)6 sin calcio, ambas con — 50, — 33 y — 25 % de carbón en el co-carbonizado, c) (M2+S)6 con calcio y d) (M2+O)6 con calcio ambas con — 50 y — 33 % de carbón* **207**
- Figura 7.3.7. *Azufre retenido en las cenizas de combustión velocidades de calentamiento indicadas de las briquetas de humatos con y sin calcio añadido* **210**
- Figura 7.3.8. *Azufre retenido en las cenizas de combustión con las velocidades de calentamiento indicadas de las briquetas de melazas con y sin calcio añadido* **211**
- Figura 7.3.9. *Azufre retenido en las cenizas de combustión de las briquetas con los contenidos indicados de biomasa y humatos* **212**
- Figura 7.3.10. *Azufre retenido en las cenizas de las briquetas con los contenidos indicados de biomasa y melazas* **212**
- Figura 7.3.11. *Evolución del SO₂ emitido durante la combustión de las briquetas preparadas con — (M2)6, — (M2+S)6,50 y — (M2+O)6, 50, con a) humatos y b) melazas, quemadas con aporte parcial de calor* **215**
- Figura 7.3.12. *Evolución del SO₂ emitido durante la combustión de las briquetas de humatos indicadas preparadas — sin calcio y*

— con calcio, quemadas con aporte parcial de calor	217
Figura 7.3.13. <i>Evolución de SO₂ emitido durante la combustión de las briquetas de melazas preparadas — sin y — con calcio, quemadas con aporte parcial de calor</i>	218
Figura 7.3.14. <i>Azufre retenido en las cenizas de las briquetas preparadas con humatos quemadas con aporte parcial de calor</i>	219
Figura 7.3.15. <i>Azufre retenido en las cenizas de las briquetas preparadas con melazas quemadas con aporte parcial de calor</i>	221
Figura 7.3.16. <i>Perfil lineal de las briquetas preparadas con co-carbonizados de carbón y huesos de oliva</i>	222
Figura 7.3.17. <i>Perfil lineal de las briquetas preparadas con co-carbonizados de carbón y huesos de oliva con calcio añadido</i>	223
Figura 7.3.18. <i>Perfil lineal de las cenizas de las briquetas preparadas con co-carbonizados de carbón y huesos de oliva</i>	224
Figura 7.3.19. <i>Perfil lineal de las cenizas de las briquetas preparadas con co-carbonizados de carbón y huesos de oliva y calcio añadido</i>	224
Figura 7.4.1. <i>Influencia de la velocidad de calentamiento en el contenido de a) azufre y b) carbono de las briquetas preparadas con (M2+S)6, 33</i>	226
Figura 7.4.2. <i>Influencia de la adición de calcio en el contenido de a) azufre y b) carbono de las cenizas de las briquetas preparadas con (M2+S)6, 33 quemadas con velocidades de calentamiento de 10 °C/min</i>	227
Figura 7.4.3. <i>Influencia de la adición de calcio en el contenido de a) azufre y b) carbono de las cenizas de las briquetas preparadas con (M2+S)6, 33 quemadas con velocidad de calentamiento de 20 °C/min</i>	228
Figura 7.4.4. <i>Influencia de la adición de calcio en el contenido de a)</i>	

<i>azufre y b) carbono de las cenizas de las briquetas preparadas con (M2+S)6, 33 quemadas con velocidad de calentamiento de 30 °C/min</i>	228
Figura 7.4.5. <i>Fotografía de las briquetas preparadas con (M2+S)6, 33 quemadas en la cámara de combustión</i>	229
Figura 7.4.6. <i>Influencia de la biomasa, serrín (S) y huesos de oliva (O), en el contenido de a) azufre y b) carbono de las cenizas de combustión con velocidad de calentamiento de 10 °C/min de las briquetas preparadas con un contenido de carbón del 33 %</i>	230
Figura 7.4.7. <i>Influencia de la proporción carbón a biomasa en el contenido de a) azufre y b) carbono de las cenizas de combustión con una velocidad de calentamientos de 10 °C/min</i>	231

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1.1. <i>Ventajas de los productos aglomerados</i>	8
Tabla 2.1.2. <i>Mecanismos generales que producen aglomeración</i>	10
Tabla 3.1.1. <i>Análisis de Humita-15</i>	52
Tabla 3.1.2. <i>Composición de la materia seca de las melazas de caña</i>	52
Tabla 3.2.1. <i>Estructuras asociadas a las señales seguidas por EM</i>	69
Tabla 4.1.1. <i>Análisis inmediato de los materiales de partida (ea)</i>	75
Tabla 4.1.2. <i>Análisis elemental de los materiales de partida (base seca)</i>	76
Tabla 4.1.3. <i>Análisis de las formas de azufre de los carbones M1 y M2 (% base seca)</i>	76
Tabla 4.1.4. <i>Análisis de las cenizas de los materiales de partida, %</i>	77
Tabla 4.1.5. <i>Granulometría de los materiales de partida, %</i>	78
Tabla 4.1.6. <i>Análisis de los ácidos húmicos</i>	82
Tabla 4.1.7. <i>Composición química de las melazas de caña y de remolacha</i>	84
Tabla 4.1.8. <i>Análisis de las melazas de caña</i>	84
Tabla 4.2.1. <i>Análisis de los carbonizados de carbón obtenidos a distintas</i>	

<i>temperaturas</i>	88
Tabla 4.2.2. <i>Análisis elemental de los carbonizados de carbón obtenidos a distintas temperaturas, (base seca)</i>	89
Tabla 4.2.3. <i>Formas de azufre de los carbonizados de carbón obtenidos a distintas temperaturas, (% base seca)</i>	90
Tabla 4.2.4. <i>Gases analizados procedentes de la pirólisis de carbón, (ml/g)</i>	91
Tabla 4.2.5. <i>Análisis de las biomásas carbonizadas a 400 y 600 °C</i>	92
Tabla 4.2.6. <i>Análisis elemental de los carbonizados de biomasa a 400 y 600 °C, (base seca)</i>	93
104	
Tabla 4.2.7. <i>Gases analizados procedentes de la pirólisis de la biomasa a 400 y 600 °C, (ml/g)</i>	95
Tabla 4.2.8. <i>Análisis inmediato de los co-carbonizados de carbón y biomasa</i>	97
Tabla 4.2.9. <i>Análisis elemental de los co-carbonizados de carbón y biomasa, (base seca)</i>	98
Tabla 4.2.10. <i>Gases analizados procedentes de la co-pirólisis a 600 °C, (ml/g)</i>	99
Tabla 4.2.11. <i>Azufre liberado durante la preparación de los materiales siguientes, (base seca)</i>	100
Tabla 4.2.12. <i>Área superficial (S) y volumen de poro (V) de los carbonizados y co-carbonizados del carbón M1 y biomasa</i>	102
Tabla 4.2.13. <i>Área superficial y volumen de poro de los co-carbonizados del carbón M2 y biomasa</i>	102
Tabla 4.2.14. <i>Análisis inmediato y de la potencia calorífica de los materiales carbonizados con distinto contenido de carbón-biomasa</i>	105
Tabla 4.2.15. <i>Análisis elemental de los materiales carbonizados con distinto contenido carbón-biomasa, (base seca)</i>	105
Tabla 4.2.16. <i>Azufre liberado durante la preparación de los materiales indicados, (base seca)</i>	106
Tabla 4.2.17. <i>Gases analizados procedentes de la co-pirólisis de las mezclas</i>	

<i>carbón-biomasa, (ml/g)</i>	106
Tabla 5.3. 1. <i>Altura (mm) que alcanzan las melazas curadas con la temperatura dependiendo de la adición de calcio</i>	121
Tabla 5.4. 1. <i>Análisis de las briquetas preparadas con humatos</i>	123
Tabla 5.4. 2. <i>Adsorción de CO₂ de las briquetas preparadas con co-carbonizados de carbón M1 y biomasa con Ca(OH)₂ añadido y humatos curadas a 150 °C</i>	124
Tabla 5.4. 3. <i>Adsorción de CO₂ de las briquetas preparadas con co-carbonizados de carbón M2 y biomasa curadas a 150 °C</i>	124
Tabla 5.4. 4. <i>Densidad (g/ cm³) de las briquetas preparadas</i>	125
Tabla 6.1.1. <i>Análisis inmediato y potencia calorífica de las briquetas preparadas con (M2+O)6, 50</i>	138
Tabla 6.1.2. <i>Análisis elemental y contenido de azufre/termia de las briquetas preparadas con (M2+O)6, 50 (base seca)</i>	149
Tabla 6.1.3. <i>Valores límite requeridos para briquetas combustibles (Kukrety,1993 ; Richards, 1990)</i>	150
Tabla 6.1.4. <i>Adsorción física de CO₂ de las briquetas preparadas con (M2+S)6, 50 y humatos curadas a distintas temperaturas</i>	150
Tabla 6.1.5. <i>Adsorción física de CO₂ de las briquetas preparadas con (M2+O)6, 50 y humatos curadas a distintas temperaturas</i>	159
Tabla 6.1.6. <i>Adsorción física de CO₂ de las briquetas preparadas con (M2+O)6, 50 y melazas curadas en distintas condiciones</i>	160
Tabla 6.1.7. <i>Calor de reacción que permanece en las briquetas como función del grado de curado, pérdida de masa del ensayo de resistencia al impacto y de resistencia al agua</i>	173
Tabla 7.2.1. <i>Análisis de las briquetas preparadas con co-carbonizados de M1 y biomasa con humatos</i>	188
Tabla 7.2.2. <i>Análisis elemental y relación %S/th de las briquetas de humatos preparadas con carbonizado de carbón M1 y co-carbonizados de carbón y biomasa, (base seca)</i>	189
Tabla 7.2.3. <i>Azufre retenido en las cenizas por las briquetas preparadas con M1 y humatos</i>	190

Tabla 7.2.4. <i>Análisis inmediato y potencia calorífica de las briquetas preparadas con M2 y humatos</i>	191
Tabla 7.2.5. <i>Análisis elemental y relación %S/th de las briquetas preparadas con humatos (base seca)</i>	192
Tabla 7.2.6. <i>Azufre retenido en las cenizas por las briquetas preparadas con M2 y humatos</i>	193
Tabla 7.2.7. <i>Análisis inmediato y potencia calorífica de las briquetas preparadas con melazas</i>	194
Tabla 7.2.8. <i>Análisis elemental y relación %S/th de las briquetas preparadas con melazas (base seca)</i>	195
Tabla 7.2.9. <i>Azufre retenido en las cenizas por las briquetas preparadas con M2 y melazas</i>	196
Tabla 7.3.1. <i>Relaciones m/e analizadas por E.M</i>	197
Tabla 7.3.2. <i>Contenido de carbono en las cenizas de combustión con las velocidades de calentamiento indicadas de las briquetas preparadas con humatos</i>	213
Tabla 7.3.3. <i>Contenido de carbono en las cenizas de la combustión con las velocidades de calentamiento indicadas de las briquetas preparadas con melazas</i>	214
Tabla 7.3.4. <i>Contenido de carbono en las cenizas de combustión realizada con aporte de calor de las briquetas preparadas con humatos</i>	220
Tabla 7.3.5. <i>Contenido de carbono en las cenizas de combustión con aporte parcial de calor de las briquetas preparadas con melazas</i>	221
Tabla 7.4.1 <i>Azufre retenido en las cenizas de las briquetas quemadas en cámara de combustión</i>	232

1. INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

1. INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

El briqueteado de carbón ha sido una tecnología ampliamente utilizada desde el siglo XIX hasta los primeros cincuenta años del siglo XX. La selección de carbones y ligantes para la producción de briquetas sin humo se ha basado en la experiencia y en ensayos físicos sencillos. Actualmente debido a las leyes medioambientales vigentes relativas al uso del carbón y a la competencia en el mercado con otros combustibles como el petróleo y el gas natural se hace necesario optimizar el proceso de briqueteado. Hasta ahora la mayoría de los desarrollos realizados en el campo del briqueteado de carbón se han basado en observaciones empíricas y generalmente éstas se han considerado como suficientes. Sin embargo, las exigencias tanto de calidad como económicas que imponen los mercados hacen necesaria la profundización en los procesos físico-químicos del briqueteado y será sobre esta base y sobre algunos aspectos tecnológicos en los que cabe esperar los avances que hagan del briqueteado del carbón una actividad competitiva.

La producción de briquetas sin humo requiere carbonizar estos materiales para que sus características finales sean adecuadas. Como estas briquetas tienen menor contenido de materia volátil que los materiales originales, este nuevo combustible se quema sin humo ni evolución de alquitranes; simultáneamente, se reduce la emisión de hidrocarburos poliaromáticos. El uso de los aditivos de calcio tiene por objeto mejorar la combustión y retener el azufre en las cenizas.

El presente trabajo forma parte de un Proyecto Objetivo de la UE (Programa CECA); también fue subvencionado por CICYT dentro del Programa Nacional I+D en Medio Ambiente en el apartado de Tecnologías para la reducción de la contaminación. Estos proyectos tenían por objeto producir briquetas medioambientalmente aceptables a partir de un carbón de bajo rango; para conseguir este objetivo se briquetearon lignitos sin ligante, mezclas de lignitos con carbonizados y aditivos de calcio para fijar el azufre en las cenizas, carbonizados con distintos ligantes y se realizaron ensayos de resistencia mecánica y al agua y de combustión de las briquetas seleccionadas.

El trabajo que se presenta en esta Memoria constituye una parte de los proyectos mencionados y es el correspondiente al briqueteado, curado y combustión de las briquetas seleccionadas.

El **objetivo principal** de esta Tesis Doctoral consiste en conseguir un mayor conocimiento de la físico-química del briqueteado de los carbones de bajo rango dedicando especial atención a los enlaces ligante-materia carbonosa que se generan durante el curado y que contribuyen decisivamente a la fortaleza de las briquetas. Los **objetivos parciales** suponen la preparación de briquetas sin humo a partir de un carbón de bajo rango y distintas biomásas utilizando diferentes aditivos y ligantes, un curado que proporcione las propiedades mecánicas adecuadas y una combustión limpia y eficaz.

Para alcanzar estos objetivos se ha establecido el plan de trabajo que se describe a continuación. Así, en el Capítulo 2 de esta Memoria se sitúa este problema dentro de un enfoque actual sin olvidar las vicisitudes que estos procesos han sufrido a lo largo del tiempo. En el Capítulo 3 se presentan los materiales utilizados, las técnicas analíticas empleadas y los dispositivos experimentales diseñados para llevar a cabo la parte experimental de esta Tesis Doctoral. En el Capítulo 4 se seleccionan las formulaciones de las briquetas, con el carbón, la biomasa, el ligante y el aditivo más adecuados teniendo en cuenta tanto los análisis de los materiales de partida así como los de los materiales obtenidos mediante carbonización por separado y co-carbonización del carbón y de la biomasa. En el Capítulo 5 se estudian algunos de los factores que afectan al complejo proceso de briqueteado: la optimización y distribución del ligante y el efecto del tratamiento térmico sobre su estructura molecular y porosa.

El objetivo principal de este trabajo se aborda en el Capítulo 6 que incluye, en primer lugar los resultados empíricos del curado utilizando como variables tiempo, temperatura y humedad y referidos a la resistencia al impacto de las briquetas; también se caracterizan mediante espectroscopia infrarroja y adsorción física de gases. El curado de las briquetas con la temperatura se siguió en línea mediante espectrometría de masas. En el Capítulo 7 las briquetas seleccionadas se sometieron a ensayos de combustión para estudiar la influencia de la velocidad de calentamiento, del calcio añadido, del contenido y naturaleza de la biomasa empleada; así como la retención de azufre y el contenido de carbono en las cenizas. Finalmente en el Capítulo 8 se enumeran las conclusiones deducidas de la realización de este trabajo.

2. ANTECEDENTES

2. ANTECEDENTES

2.1. Aglomeración.

2.1.1. Generalidades

La aglomeración se produce cuando partículas pequeñas de materiales sólidos se comprimen para producir formas coherentes de mayor tamaño (Young, 1996). Para Rumpf (1975), el aumento de tamaño por aglomeración es un término genérico que indica la combinación de partículas con modificación de tamaño. Según Pietsch (1991), la aglomeración consiste en la unión de partículas de tamaño pequeño debido a fuerzas físicas que actúan a distancias cortas y para Sommer (1993), el aumento de tamaño incluye todos los procesos en los cuales pequeñas partículas dispersas en gases o líquidos se agregan para formar un producto de mayor tamaño. Teniendo en cuenta estas propuestas y los aspectos comunes de las mismas, se puede definir la aglomeración como: *La agrupación espontánea o provocada de partículas sólidas pequeñas que, debido a fuerzas de adhesión internas o fuerzas externas, forman un agregado de mayor tamaño con cambio de algunas propiedades físicas.*

La aglomeración figura como una de las cuatro operaciones más importantes de los procesos de ingeniería mecánica, que pueden agruparse bajo las denominaciones "separación" y "combinación" con cambio o no de tamaño de partícula. Ver Figura 2.1.1.

	<i>separación</i>	<i>combinación</i>
<i>sin cambio de tamaño de partícula</i>	separación mecánica (filtros, separadores, tamices)	mezcla y combinación de polvos
<i>con cambio de tamaño de partícula</i>	reducción de tamaño (trituración, molienda) transporte y almacenamiento de materiales a granel	aumento de tamaños (aglomeración)

Figura 2.1.1 *Operaciones unitarias y campos relacionados dentro de la tecnología de procesos mecánicos (Rumpf, 1975).*

Durante la aglomeración las fuerzas de adhesión son efectivas y el resultado es un aumento del tamaño de partícula, combinado con un cambio en la forma del producto. Tanto el transporte como el almacenamiento de materiales y el análisis cuantitativo del

tamaño de partícula juegan un papel importante en las diferentes etapas de estos procesos y en el conocimiento del comportamiento de un sistema particulado.

2.1.2. Ventajas e inconvenientes de la aglomeración

Aunque la aglomeración de partículas tiene, algunas veces, consecuencias negativas especialmente en las aglomeraciones no provocadas, presenta claras ventajas de aplicación en muchos procesos industriales, mejorando las propiedades de las partículas. En la Tabla 2.1.1 se resumen algunas de las ventajas inherentes al aumento de tamaño de partículas sólidas (Pietsch, 1991).

Tabla 2.1.1 *Ventajas de los productos aglomerados*

- * Ausencia o muy bajo contenido de polvo, aumentando la seguridad en la manipulación y evitando pérdidas.
- * Mejora del almacenamiento y manipulación ya que no se producen segregaciones significativas.
- * Mayor facilidad de medida y dosificación.
- * Aumento de la densidad de carga y disminución de volumen.
- * Forma y tamaño determinados, definición del peso unitario de los aglomerados.
- * Control de algunas propiedades del aglomerado, mediante variaciones de densidad y porosidad.
- * Productos más atractivos, con aumento del valor de venta.

En los casos de aglomeración espontánea pueden producirse aumentos de tamaño no deseados, que perjudican la realización eficaz de alguna de las operaciones siguientes: molienda, mezclado, transporte, almacenamiento, pesada y secado. Este tipo de aglomeración también causa serios problemas en la dosificación y descarga de silos; la prevención o destrucción de los aglomerados formados requiere considerables esfuerzos técnicos.

2.1.3. Fuerzas que intervienen en la aglomeración

La adherencia de partículas individuales entre sí o a una superficie sólida está controlada por la competencia entre las fuerzas de volumen y superficie. Para provocar adherencia es importante que las fuerzas de adhesión, entre las partículas que se unen, sean mayores que las fuerzas que se oponen a la adhesión, como las de gravedad e inercia.

$$T_a = \frac{\sum B_a(x)}{\sum F_o(x)} > 1$$

B_a : fuerzas de adhesión

F_o : fuerzas de oposición

x : tamaño de las partículas

Para llegar a una situación de adherencia es necesario que el valor del cociente en esta expresión sea mayor que la unidad.

La mayoría de las fuerzas de adhesión solamente son eficaces dentro de distancias muy cortas, disminuyendo rápidamente su magnitud e intensidad cuando la distancia aumenta. Por tanto, y debido a que todas las superficies de la materia particulada son rugosas, la tendencia a la adhesión aumenta cuando disminuye el tamaño de partícula, ya que también disminuye la profundidad de las arrugas y se facilitan los puntos de contacto. A veces las partículas están en contacto pero las superficies de contacto son tan pequeñas que aunque actúen fuerzas de van der Waals y de valencia lo hacen muy débilmente sin producir uniones estables. Lógicamente la adhesión de partículas grandes representa mayores dificultades, a menos que se añada un ligante o se produzcan deformaciones plásticas que aumenten el área de contacto, reduciendo así la distancia interparticular. La ruptura de materiales frágiles también aumenta la tendencia a la adhesión de los fragmentos formados.

La tendencia a la aglomeración es alta si la masa de material tiene una amplia distribución del tamaño de partícula; en este caso los huecos o zonas vacías se rellenan con las partículas más pequeñas. En tales situaciones pueden desarrollarse puentes sólidos que le dan al aglomerado una resistencia notable.

2.1.4. Mecanismos generales de la aglomeración

Los mecanismos enlazantes para el aumento de tamaño por aglomeración fueron definidos y clasificados por Rumpf (1962) y posteriormente fueron recogidos por Pietsch (1991). Se dividen en cinco grupos y varios subgrupos como puede verse en la Tabla 2.1.2.

Tabla 2.1.2 *Mecanismos generales que producen aglomeración.*

I	Puentes sólidos. 1. Puentes minerales, puentes sinterizados. 2. Reacción química. 3. Fusión parcial. 4. Endurecimiento de ligantes. 5 (a) Cristalización de sustancias disueltas. (b) Deposición de partículas coloidales en suspensión.
II	Fuerzas de adhesión y cohesión en ligantes no movibles libremente. 1. Ligantes muy viscosos, adhesión. 2. Capas de adsorción (espesor < de 3-5 nm).
III	Fuerzas interfaciales y presión capilar en superficies líquidas movibles. 1. Puentes líquidos. 2. Fuerzas capilares en la superficie de agregados rellenos con líquido.
IV	Fuerzas de atracción entre partículas sólidas. 1. Fuerzas moleculares. (a) Fuerzas de van der Waals. (b) Fuerzas químicas de enlace (fuerzas de valencia). 2. Fuerzas electrostáticas. 3. Fuerzas magnéticas.
V	Enlaces de entrecruzamiento.

Muchas partículas sólidas, especialmente las de tamaño muy pequeño (micras y submicras), tienden a aglomerarse naturalmente debido a fuerzas moleculares y de campo. Esta tendencia aumenta con la presencia de pequeñas cantidades de humedad que forman capas de adsorción y puentes líquidos en los puntos de coordinación. Otras fuerzas externas, como la compresión, pueden contribuir a mejorar los mecanismos enlazantes naturales, que también pueden verse reforzados por la utilización de ligantes. En muchos sólidos la plasticidad aumenta, produciéndose una aglomeración más eficaz, si se aumenta la temperatura del material. La densificación en caliente es, con frecuencia, una técnica muy adecuada. Ilustra el interés de este tipo de aglomeración el briqueteado de mezclas de

carbones, en las que uno de los componentes tiene propiedades coquizantes y el de biomasa, donde se produce una orientación de fibras (Schinzel, 1981; FAO, 1996).

Los materiales con puntos de reblandecimiento bajos, como algunos carbones y productos químicos, cuando se someten a presión activan algunas de sus características enlazantes debido a reblandecimientos y fusiones momentáneas que facilitan el contacto entre picos o zonas rugosas, las cuales después se solidifican y producen puentes sólidos que unen las partículas. Mecanismos análogos son responsables para la unión de materiales solubles en presencia de humedad.

En la Figura 2.1.2 se presenta un esquema de estos mecanismos de aglomeración. Schubert (1979) considera la presencia o ausencia de puentes materiales como el criterio preferente para clasificar los mecanismos de aglomeración, así los mecanismos I a III se producen con presencia de puentes y los IV y V se producen con ausencia de ellos.

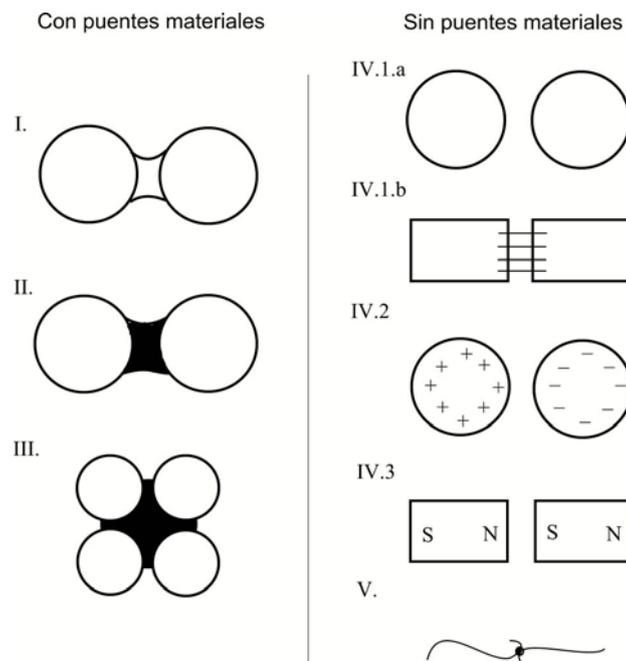


Figura 2.1.2 Representación esquemática de los mecanismos aglomerantes propuestos en la Tabla 2.1.2

En la Figura 2.1.3 se esquematizan las uniones de partículas provocadas por los mecanismos generales mencionados en la Tabla 2.1.2 (Pietsch, 1991).

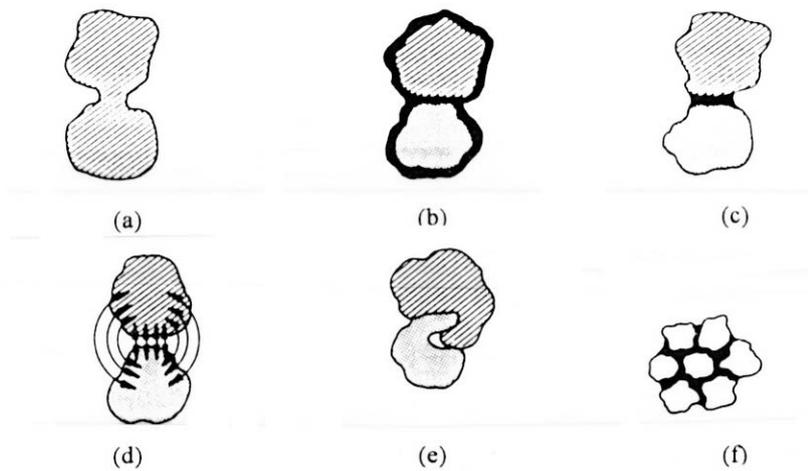


Figura 2.1.3 Esquema de los posibles mecanismos enlazantes que actúan sobre dos partículas.

En el caso (a) de la Figura 2.1.3, el puente sólido y las partículas están compuestas del mismo material. Este tipo de aglomeración se produce en condiciones de sinterizado a causa de temperaturas elevadas que provocan difusiones partícula-partícula. Otro caso es la fusión parcial del material debida a la energía acumulada durante la aglomeración a presión en los puntos de contacto; los puentes sólidos se forman a partir de puentes líquidos después de una resolidificación. También se pueden formar este tipo de uniones cuando las partículas unidas por puentes líquidos son solubles y el material disuelto recristaliza durante el secado. Estos mecanismos enlazantes corresponderían a los señalados en la Tabla 2.1.2, como: I.1, I.3 y I.5a.

En los demás enlaces representados en esta Figura, las partículas y los puentes formados están compuestos de materiales diferentes. La unión (b) se caracteriza por la presencia de una capa delgada no movable que envuelve las partículas y que puede actuar como ligante. Estas capas pueden formarse por reacciones químicas, por endurecimiento y por la acción de ligantes muy viscosos. Las capas de adsorción menores de 3 nm pueden contribuir también a la formación de este tipo de unión, que correspondería a los mecanismos: I.2, I.4, II.1, y II.2.

La unión tipo (c) es consecuencia de la actuación de un importante y frecuente grupo de mecanismos enlazantes, caracterizados por la formación de puentes entre los puntos de coordinación de las partículas del aglomerado. Estos puentes pueden producirse por reacciones químicas, endurecimiento de ligantes, recristalización de sustancias

solubles o partículas coloidales en suspensión que se depositan durante el secado y por la evolución de puentes líquidos. Estos últimos forman enlaces temporales que tienen un papel muy importante en la formación y crecimiento de los aglomerados y corresponden a los mecanismos: I.2, I.4, I.5a, I.5b y III.1.

En la unión tipo (d) las partículas no están en contacto y no se producen puentes sólidos. Los enlaces son debidos a fuerzas de adhesión del tipo de fuerzas moleculares, electrostáticas y magnéticas producidas por los mecanismos: IV 1a+1b, IV.2 y IV.3.

La unión representada en (e) se produce por entrecruzamiento y sólo es posible en aquellos materiales que tengan formas adecuadas para que esto pueda producirse, por ejemplo, en el caso de materiales fibrosos y laminares capaces de entrelazarse y doblarse unos con otros. Esta unión coincide con el mecanismo V.

En el caso de las uniones tipo (f) actúan las fuerzas capilares que solamente son efectivas en un sistema disperso al rellenarse los poros con un líquido. Una variante de este caso es el recubrimiento de las partículas del aglomerado en una matriz de ligante. Mecanismo: III.2.

2.1.5. Clasificación de los métodos de aglomeración

La clasificación de los procesos de aglomeración se realiza teniendo en cuenta el mecanismo principal por el que las partículas son preparadas para su unión (Sommer, 1993).

Aglomeración por agitación o crecimiento. Este proceso consiste en facilitar el contacto de partículas para que se adhieran en un sistema en movimiento o en aire cuando la concentración de estas partículas es alta. Se realiza en presencia de líquidos o ligantes y el aumento de tamaño se realiza por coalescencia o crecimiento (tipo bola de nieve), basado en fuerzas capilares. Normalmente los aglomerados son esféricos con diámetros entre 0,5 y 20 mm y los equipos utilizados son mezcladores inclinados tipo tambor, cono, disco o paletas. La capacidad de producción máxima está entre 50 t/h y 200 t/h y se utiliza en la preparación de minerales de hierro, fertilizantes y productos farmacéuticos.

Aglomeración por atomización o pulverización. La base de este proceso es la atomización de suspensiones mediante la evaporación del líquido por aire caliente, como si fuera una etapa preliminar de secado. Las fuerzas de adhesión son de tipo capilar, a las que sigue la formación de puentes cristalinos en los puntos de contacto. Los aglomerados

tienen entre 20-500 μm , y es un método muy utilizado en la industria farmacéutica, química y de alimentación.

Aglomeración a presión. Las partículas con contenidos de humedad bajos o en presencia de ligantes, forman tabletas o briquetas mediante la presión ejercida sobre ellas en prensas de tipo pistón, rodillo o extrusión. La principal fuerza enlazante es la de van der Waals, aunque la adición de ligantes amplía los mecanismos de adhesión. Los aglomerados suelen tener formas y tamaños definidos desde unos pocos milímetros hasta decímetros. Es el método más utilizado en la producción de briquetas o pelets combustibles a partir de carbón o biomásas y en la de productos farmacéuticos.

Aglomeración selectiva. Es uno de los procesos de aglomeración más recientes. Consiste en añadir a una suspensión una fase no miscible. Así se humedece la fase sólida y une las partículas por medio de fuerzas capilares. Se forman aglomerados redondeados con diámetros hasta de 5 mm.

Aglomeración por sinterizado. La característica principal de este proceso consiste en la formación de una pasta con los finos de partículas aumentando el contenido de humedad. Después se procesa en un horno horizontal de sinterizado. Se utiliza con minerales metálicos y en industrias de transformación. El producto final tiene una forma irregular y suele ser de mayor tamaño que los aglomerados obtenidos por otros métodos. El mecanismo de enlace es la formación de puentes sólidos en los puntos de contacto.

Aunque en la descripción de los procesos de aglomeración se han mencionado algunas de sus aplicaciones, a continuación, se hace una mención más amplia de los numerosos usos de esta técnica en diferentes sectores industriales:

Agricultura: fertilizantes, pesticidas, insecticidas.

Alimentación: alimentos humanos y para el ganado.

Energía: preparación de briquetas y compactos combustibles.

Farmacéutica: específicos de formas y aplicaciones muy variadas.

Metalúrgica: preparación de minerales, coques especiales, coques metalúrgicos.

Química: adsorbentes, soportes de catalizadores, productos.

Construcción: materiales refractarios, ladrillos.

Materiales: composites

2.1.6. Aglomeración a presión

La aglomeración a presión, a la que se dedicará atención preferente en este trabajo, tiene una larga tradición en la industria del carbón. Esta técnica requiere la utilización de fuerzas elevadas que actúan sobre partículas sólidas que están situadas en un volumen definido. Si se utilizan materiales con plasticidad, los cuales deforman bajo presiones altas, la aglomeración puede efectuarse sin ligantes. La resistencia de estos aglomerados, cuyo tamaño oscila desde unos pocos mm a 1 dm, se debe a alguno o algunos de los mecanismos enlazantes anteriormente citados. Cuando estos mecanismos no son suficientes para conseguir aglomerados resistentes es necesario utilizar ligantes. Las principales aplicaciones de esta técnica están en el briqueteado de carbón y productos afines, materiales refractarios, metalurgia, fertilizantes y farmacia. Los equipos más utilizados son las prensas de pistón con molde, de rodillo y de extrusión.

La aglomeración a presión sin ligantes comprende todos los procesos de aumento de tamaño que utilizan fuerzas de compactación elevadas y uno o más de los siguientes mecanismos enlazantes: puentes sólidos, reacción química, fusión parcial, capas de adsorción, fuerzas moleculares, electrostáticas y magnéticas y entrecruzamiento. Normalmente se producen aglomerados muy resistentes. Si los materiales a aglomerar tienen propiedades ligantes, como es el caso de muchos carbones, su aglomeración se considera como sin ligantes. Generalmente, la mayoría de los métodos de aglomeración que utilizan presiones altas, compactan los materiales formando tabletas o briquetas de tamaños muy variados.

Cuando las partículas sólidas no tienen características enlazantes naturales, debe añadirse un ligante para asegurar su adhesión. Los mecanismos que actúan en este caso son: puentes de medios muy viscosos, presión capilar y puentes líquidos. Los aglomerados obtenidos de esta forma son inicialmente de resistencia baja o media; para obtener enlaces más fuertes se les somete a secado o curado. En este caso se amplían los mecanismos enlazantes posibles: puentes sólidos por sinterizado, reacción química, fusión parcial, cristalización y endurecimiento de ligantes (Piestch, 1991).

Los sólidos particulados colocados en un molde sufren fracturas y reducen su volumen cuando se les aplica presión. Este es un mecanismo común sea cual sea el método de aglomeración a presión utilizado y la forma del producto obtenido. La energía transmitida se disipa en vencer la fricción de las partículas. Con materiales frágiles, la

fuerza aplicada a los contactos interparticulares provocará la fractura, seguida del reagrupamiento de los fragmentos reduciendo el volumen y aumentando la densidad del compacto. Si las partículas sólidas se compactan en un molde cilíndrico sin fricción en las paredes, la fuerza ejercida por el émbolo se transmitirá a través del volumen del material una presión que se manifestará con una densidad uniforme para todo el compacto.

El objetivo de la compactación es poner las partículas en contacto para que las fuerzas que actúen entre ellas sean lo bastante fuertes como para producir un aglomerado que resista bien las manipulaciones posteriores. Los materiales frágiles son más difíciles de compactar hasta una densidad elevada porque la fragmentación decrece con el tiempo debido al desarrollo de condiciones de presión hidrostática y a la mayor resistencia de las partículas más pequeñas.

2.2. Briquetado de carbón

2.2.1. Aspectos históricos de la aglomeración y el briquetado

Muchas piedras y rocas son el resultado de fenómenos de aglomeración provocados por la presencia natural de mecanismos enlazantes entre materiales particulados de menor tamaño. Estos efectos se han producido desde los primeros tiempos de la existencia de la Tierra.

Las primeras aplicaciones dirigidas se produjeron en el campo de los materiales de construcción en China y en el de la medicina en Grecia. En medicina y más tarde en farmacia se prepararon píldoras con componentes activos finamente molidos utilizando un líquido como ligante. En el campo de los materiales de construcción, las mezclas arena-arcilla y agua se utilizaron para producir aglomerados en forma de bloques o ladrillos secados al aire y con poca resistencia. Más tarde, mediante el fuego, se aumentó su resistencia en una operación que ahora consideramos como un "curado a fondo".

El paso de todas estas manifestaciones primitivas de la aglomeración hasta que es considerada como una tecnología, se produce hace solamente unos 150 años y comenzó principalmente como un método para recuperar y usar finos de carbón. La consideración de la aglomeración como una ciencia y una operación unitaria es todavía más reciente, empezando en los años 1950 con la definición de los mecanismos ligantes. Desde entonces

ha experimentado un gran desarrollo debido a las amplias posibilidades de su utilización (Pietsch, 1991).

El briqueteado de carbón es una de las variantes más antiguas y extendidas del aumento de tamaño por aglomeración. Como ya se ha indicado, comenzó utilizando finos de carbón para usos domésticos, para industrias energéticas y de transporte y llegó a ser una industria importante durante la primera mitad del siglo XX en Europa y en EE UU. En 1848 William Easby patentó en EE UU la conversión de finos de carbón en trozos compactos más grandes utilizando presión (Komarek, www.komarek.com). La ventaja y utilidad de este método consistía en la conversión de un material de poco valor o de deshecho en un producto más valioso. Entre 1890-1920 la mayoría de las briquetas se consumieron en los ferrocarriles y centrales térmicas provistas de parrilla.

La demanda hizo aumentar la producción y mejorar la tecnología principalmente en Alemania. Esto se mantuvo hasta los años 1960-70 cuando los precios de las briquetas no pudieron competir con combustibles más baratos y más "limpios" como fracciones de petróleo y gas natural, además de restringirse el mercado del ferrocarril e ir apareciendo leyes más restrictivas con respecto al medio ambiente. Debe tenerse en cuenta que los ligantes más utilizados eran breas y bitúmenes de carbón.

Un poco más tarde y paralelamente al desarrollo del briqueteado de carbones comenzaba otra técnica de aglomeración, el peletizado de concentrados de minerales de hierro. También se desarrollaron el peletizado de piensos para el ganado, la granulación de fertilizantes, la preparación de tabletas y píldoras en la industria farmacéutica, el briqueteado de materiales cerámicos y refractarios y la aglomeración de productos pulverulentos minerales y químicos para mejorar su manejo en procesos posteriores.

Al principio se utilizaron prensas de pistón tipo Coufinhal para producir briquetas en forma de ladrillo, partiendo de finos de carbón y utilizando ligantes como bitumen, breas o alquitrán; estas briquetas se utilizaban como combustibles para máquinas de vapor y locomotoras. A mitad del siglo XIX se desarrolló en Europa la prensa de doble rodillo que permitía aumentar la producción y rebajar costos (Pietsch, 1991). En el último tercio del siglo XIX se instaló en Port Richmond (EE UU), la primera prensa de rodillo que funcionó satisfactoriamente y en el año 1858 comienza ya en Alemania el briqueteado de carbones pardos. Es en este país, así como en Bélgica, Francia y Reino Unido donde se produjeron, a principios del siglo XX, los desarrollos más notables.

En 1920 se fabricaron en Alemania más de 23 Mt de briquetas de carbón en 240 plantas (Knauth, 1992). En 1924 comenzó en Victoria (Australia), la fabricación de briquetas que más tarde se exportarían a Japón y Corea (Bates, 1997). Por aquellas fechas se ensayaron como ligantes materiales muy variados como huesos, basuras urbanas e incluso asbestos. Nagel en 1924 patentó el uso de melazas con ácido fosfórico como ligante para producir briquetas con alta resistencia mecánica (Higginbotham, 1994). En 1925 se informó de la utilización de dextrina en la aglomeración de carbón y posteriormente se registraron numerosas patentes que empleaban almidón sólo o mezclado con otros ligantes (Rupp-Dahlem, 1995).

Después de la II Guerra Mundial se produce un corto periodo de aumento de producción en Europa debido al desarrollo de nuevos equipamientos; en esta zona y encabezados por Alemania se fabricaron, a mediados de los años 1960, la mayor cantidad de briquetas. Las producidas a partir de carbones pardos no utilizaban ligantes y se aglomeraban en prensas de extrusión y de rodillo; más del 80% de la producción mundial de briquetas de este tipo las producían entre las dos Alemanias (Schinzel, 1981).

A partir de 1964, por exigencia de los mercados, se comienzan a fabricar briquetas más económicas y de mejor calidad. Las mejoras se obtienen principalmente por la atención a detalles técnicos del proceso como el método de adición del ligante, tipo de prensas empleadas y seguimiento de la influencia de la presión de briqueteado. También se van sustituyendo los ligantes más empleados, breas y bitúmenes de carbón, por derivados del petróleo, lignosulfonatos, almidones, melazas, etc. La utilización de ligantes para briquetear carbones bituminosos y antracíticos destinados a combustión y coques hace necesaria una etapa de tratamiento térmico que comunique a las briquetas crudas las propiedades mecánicas adecuadas. Tanto la carbonización a baja temperatura < 600 °C y a alta temperatura > 600 °C como el tipo de horno de estos tratamientos térmicos dieron lugar a numerosos procesos de briqueteado. También se utilizó el briqueteado en caliente, entre 400-500 °C, cuando se empleaba una mezcla de carbones y alguno de ellos tenía propiedades coquizantes (Schinzel, 1981).

La producción de briquetas vuelve a declinar en la década de 1970 y lo hace drásticamente a principio de los 1990. En la Figura 2.2.1 se recogen algunos datos sobre la producción de briquetas en Alemania durante los últimos cincuenta años (Knauth, 1992; www.kohlenstatistik.de).

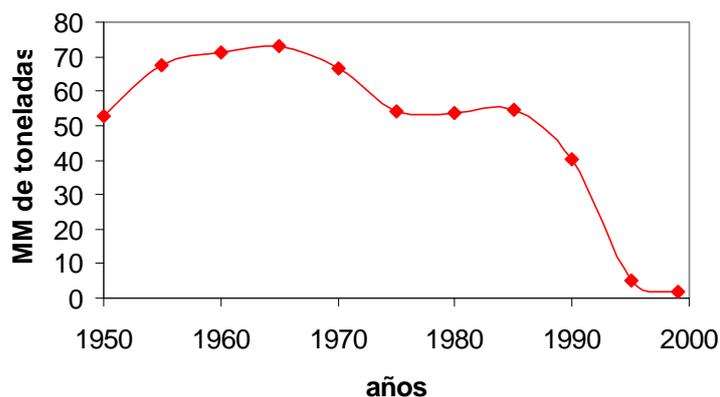


Figura 2.2.1 *Producción de briquetas de carbón en Alemania*

Actualmente se está prestando mucha atención en China al briqueteado de carbones. Este país es el mayor productor y consumidor mundial de carbón; produjo 1.232 Mt y consumió 1.190 Mt respectivamente en 1999 (EIA/AER, 2000) y se utilizan más de 300 Mt/año en calderas de pequeño tamaño, provocando serios problemas de contaminación y eficacia. La tecnología del briqueteado supone un adelanto para mejorar el uso del carbón en China ya que ofrece muchas ventajas (Li, 1999). En 1990 la producción china de briquetas alcanzó 55 Mt repartidas entre el sector doméstico y el industrial y en 1998 se produjeron 74 Mt (CCICED, 1999).

Polonia es también un ejemplo de gran actividad en el briqueteado de carbones para mejorar la eficacia en la combustión, ya que se consumen 17 Mt/año de carbón para calefacciones en el sector doméstico y más de la mitad de ellas en estufas individuales con bajos rendimientos (Zielinski, 1996). Otros países del Este de Europa como Rusia, Hungría, Rumania y Bulgaria, otros asiáticos como India que produjo 2,3 Mt de briquetas en 1999 (www.coal.nic.in), e Indonesia, y otros como Australia y Sudáfrica que disponen de carbón y/o biomásas están intensificando los trabajos para conseguir que el briqueteado de estos materiales sea una alternativa más eficaz y menos contaminante que su combustión directa.

Respecto a España hay una actividad de cierta importancia entre los años 1959 y 1963 llegando a producirse 1,3 Mt de briquetas de carbón. A partir de 1964 la fabricación declina y en 1974 solamente se producen 0,1 Mt (Schinzel, 1981). La producción de vapor era el principal destino de estas briquetas. En 1987 se montó en la cuenca minera de Teruel una briqueteadora industrial para producir briquetas en forma cilíndrica, partiendo de finos

de lignito mezclados con caliza. La producción estaba destinada a alimentar un gasificador de lecho descendente (Algora, 1988). Actualmente se está observando en nuestro país, siguiendo una actividad ya desarrollada desde hace tiempo, un interés creciente por el aprovechamiento racional y combinado de residuos de cosechas agrícolas y de explotaciones forestales, además de otros subproductos industriales, destacando los seguimientos que se realizan a las producciones de briquetas combustibles a partir de biomásas (Míguez, 1998; Tabares 2000) y a las obtenidas a partir de carbón vegetal (Pastor Valle^{a,b}, 2001; Pastor Villegas, 1993). También hay que destacar en España las actividades de briqueteado de carbón con fines metalúrgicos (CENIM www.cenim.csic.es; Álvarez 2000) y para la retención de gases contaminantes (Rubio 1999; García^{a,b}, 1997; García, 1999).

El briqueteado de carbón es en estos momentos algo más que una actividad técnica histórica, ya que además de para la obtención de combustibles de calidad, se utiliza como una etapa en la producción de carbones activados, coques preformados y coques metalúrgicos. Por otra parte proporciona una buena salida a las crecientes cantidades de finos procedentes de minería y limpieza, cuya aplicación directa resulta complicada y costosa. En los últimos años ha aumentado notablemente la calidad de las briquetas debido al mejor conocimiento científico-técnico del proceso, a las exigencias de los mercados y a la competencia con otras fuentes energéticas.

2.2.2. Mecanismos de la aglomeración a presión de carbón

Como ya se ha mencionado la producción de briquetas de carbón ha sido una de las aplicaciones industriales más importantes de la aglomeración a presión. Aunque en el apartado de ligantes se explicará, con cierto detalle, el mecanismo de la aglomeración en presencia de los mismos, ahora se presentan las transformaciones que sufren los carbonizados de carbón y materiales afines, cuando se utilizan prensas de pistón con molde.

La observación microscópica de las briquetas permite apreciar que muchas de las partículas originales del carbonizado están rotas o fragmentadas por las altas presiones soportadas durante la compactación. Si la superficie de los fragmentos es extensa será difícil que la recubra el ligante, si éste se utiliza. La presión es un factor muy importante en la producción de estos aglomerados ya que produce o puede producir compactos crudos

con alta densidad, alta resistencia y baja porosidad y además influye señaladamente en las propiedades del producto acabado.

Las partículas de carbonizado tienden a comportarse como sólidos frágiles, no resisten las presiones de compactación y se fracturan sucesivamente hasta que los fragmentos son capaces de soportar la presión externa aplicada. El progreso de la compactación, que se esquematiza en la Figura 2.2.2, implica el flujo de carbonizado dentro de los intersticios debido al movimiento de los fragmentos que siguen una fractura. Esto conduce a varias capas horizontales compactadas que se presionan unas a otras, desarrollando fuerzas de compresión laterales dentro del compacto.

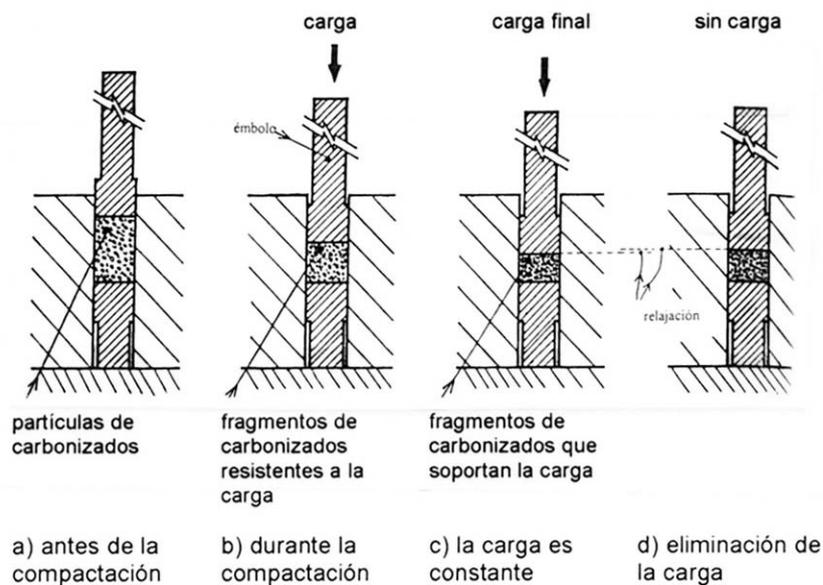


Figura 2.2.2 Efecto de la carga externa sobre las partículas de carbonizado (Taylor, 1992)

Al final de la etapa de alta presión en el briqueteado, se alcanza un cuasi-equilibrio en el cual el compacto soporta la presión externa y el ligante, si lo hay, está distribuido estáticamente dentro del compacto. Cuando se elimina la presión este equilibrio se altera y el carbonizado comprimido se expande y puede ocurrir algún ligero desplazamiento del ligante, además de producirse un efecto de relajación, a causa del cual los volúmenes de las briquetas crudas son algo mayores que los correspondientes bajo la presión en el molde.

La cantidad, forma y tamaño de las grietas que se forman durante el briqueteado, controlan la resistencia de las briquetas y están relacionadas con el tamaño de partícula del

material a briquetear y con la cantidad y naturaleza del ligante, Figura 2.2.3 (Taylor, 1992). En un sólido frágil, el tamaño de las grietas más grandes controla su resistencia, cuanto más pequeño es su tamaño más resistente es el sólido. En una briqueta cruda los intersticios vacíos son grietas potenciales ya que aquellos no suelen modificarse durante el curado.

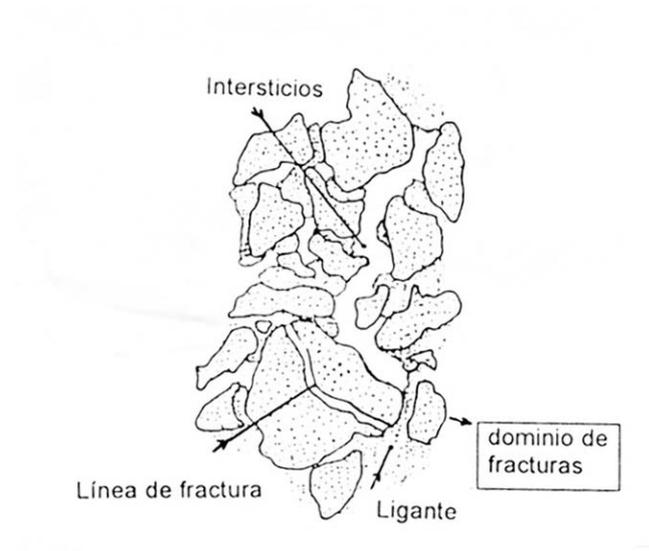


Figura 2.2.3 *Reparto del ligante y posibles líneas de ruptura de una briqueta*

En la Figura 2.2.4 se presenta un esquema que resume las operaciones principales y los estados de los materiales en una operación de briquetado a presión en presencia de ligantes.

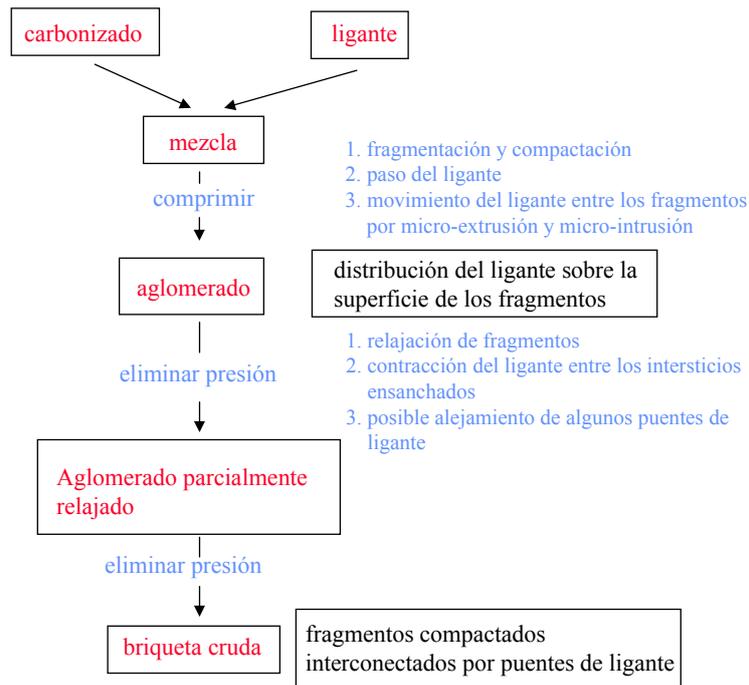


Figura 2.2.4 Esquema teórico de las operaciones principales, estados internos y efectos en la producción de briquetas crudas

2.2.3. Variables más influyentes para la elección del proceso de briquetado

Debido a la disponibilidad de una amplia variedad de métodos de aumento de tamaño por briquetado, su elección precisa el estudio cuidadoso de una serie de parámetros, lo que proporcionará las bases para la toma de las decisiones más adecuadas. Para el briquetado del carbón y materiales afines estos parámetros son los que se detallan seguidamente:

Características de las materias primas. El tamaño de partícula y su distribución es un factor muy importante a tener en cuenta. Las partículas menores de 0,1 mm suelen aglomerarse por crecimiento y por encima de ese tamaño se utilizan los métodos de presión. Generalmente es más difícil aglomerar distribuciones de tamaño de partícula estrechas o incluso tamaños únicos. Los mejores resultados se obtienen mezclando partículas de distintos tamaños, las partículas grandes se mezclan con las pequeñas y éstas actúan como matriz de unión consiguiendo aglomerados resistentes (Ji, 1999). Los métodos de aglomeración a presión son los más utilizados para la aglomeración de carbón y biomásas y sus mezclas, tanto para los materiales originales como para sus carbonizados.

Normalmente, la mejor situación se produce cuando se dispone de una distribución del tamaño de partícula muy amplio, por ejemplo de 150 μm a 10 mm. En el briqueteado de carbones pardos y lignitos una buena distribución está entre 4 y 0,1 mm, siendo el tamaño < 1 mm mayoritario; en mezclas de antracita y lignito se han utilizado tamaños < 5 mm (Niu, 1994), carbonizados con tamaño < 4 mm (Musich, 1993) y partículas de carbón < 3 mm con finos (Caplin, 1992). También se ha trabajado con biomásas de tamaño de partícula < 2 mm (Naundorf^a, 1997). En el caso del briqueteado de mezclas de carbones es necesario estudiar las posibles incompatibilidades y la variación de alguna o algunas de las características de los componentes de la mezcla y estudiar su posible comportamiento a lo largo del proceso.

El contenido en humedad puede llegar a ser crítico puesto que la presencia de agua libre hace necesaria su eliminación o ajuste, especialmente en el briqueteado sin ligantes. En el aglomerado de carbones de bajo rango, debe ajustarse el contenido de humedad óptimo en cada caso para realizar una aglomeración eficaz (Bates, 1997; Kalb, 1997). En el caso de utilizar ligantes el agua libre puede ser una parte del sistema de unión que, mediante diferentes mecanismos, desarrolla la resistencia mecánica de las briquetas con enlaces entre grupos hidroxilo y carboxilo (Schobert, 1995). El agua es el ligante más universal en los procesos de aumento de tamaño. Hay que tener en cuenta que, cuando se realiza el briqueteado a presión, los líquidos presentes tienen que alojarse en el volumen de poros residual del sólido y este volumen va disminuyendo conforme avanza la aglomeración y esto provoca la detención de la densificación, produciendo briquetas de baja calidad. El límite máximo de humedad está marcado por la porosidad del aglomerado, pequeños excesos pueden provocar la conversión del aglomerado en barro (Pietsch, 1991).

Se han preparado briquetas resistentes partiendo de carbón pardo y lignitos con un grado de humedad adecuado y sin la adición de ligantes, (Iyergan, 1957; Schinzel, 1981; Naundorf, 1997; Drzymala, 1996) y también con turba (Liu, 1995). En algunos casos la humedad óptima se ajusta alrededor del 16-17 %, entonces se utilizan presiones bajas de briqueteado y debe decrecer la humedad conforme aumenta la presión (Schobert, 1995). Con humedades del 17-19 % y tamaños de partícula entre 1 y 2 mm se han conseguido briquetas con resistencias elevadas (Braunkohlen, 1996) e incluso se han briqueteado carbones de bajo rango eslovacos con el 25 % de humedad (Lukac, 1996).

Las *características químicas y físicas* de las partículas comprenden tanto la posibilidad de establecer uniones químicas entre ellas o entre ellas y los ligantes. A veces, se puede aprovechar el potencial ligante inherente al material, como ocurre con algunos carbones de bajo rango, carbones con propiedades coquizantes y sus mezclas y algunas biomásas; esto podría considerarse también como características enlazantes. En el caso de la obtención de briquetas combustibles sin humo, partiendo de mezclas de carbonizados de carbón y biomasa, las propiedades aglomerantes de los materiales se han limitado tanto, que es necesaria la utilización de ligantes para obtener briquetas resistentes. Por otra parte, *la densidad de partícula y la porosidad, elasticidad, plasticidad, fragilidad y abrasividad* influyen también en la elección del método de briqueteado (Zhao^{a,b}, 1999). La *densidad y porosidad* marcarán el peso y algunas propiedades del aglomerado y la *elasticidad y plasticidad* pueden indicar las presiones de briqueteado a utilizar, especialmente en aquellos materiales que manifiestan propiedades plásticas y que por tanto facilitan la unión entre partículas, como es el caso de algunas biomásas fibrosas.

Características del producto. Unas determinadas dimensiones y formas para las briquetas, más o menos estrictas, influirá en la elección del método de briqueteado. Estas exigencias vendrán marcadas por el destino final del producto; para briquetas combustibles en el sector doméstico las tolerancias en dimensiones, forma y peso deben ser mínimas, además de tener una buena densificación y resistencia. El acabado de estas briquetas incluye a veces la pintura externa de las mismas e incluso la adición de hierbas aromáticas a la mezcla a aglomerar (Leroux, 1992). Las briquetas destinadas a plantas industriales hechas en prensas tipo pistón, son normalmente de forma cúbica o de ladrillo con un peso entre 500 y 2.000 g. Las briquetas producidas en prensas de rodillo tienen, en general, forma ovoide o cilíndrica y pesan entre 16 y 80 g, se utilizan principalmente en estufas domésticas y deben tener un tamaño adecuado para no plantear problemas de carga, no pasar a través de la parrilla y no producir resistencia al paso del aire. El objetivo, en este caso, es encontrar formas y tamaños que tengan alto volumen de huecos y poca pérdida de carga. A veces, las briquetas adquieren formas de panal de miel o de embudo para facilitar el paso de aire y mejorar la combustión (Li, 1999; Wang, M.^{a,b}, 1999). En la producción de aglomerados para uso industrial, bien como combustible o como producto intermedio para la producción de coques, la tolerancia es más alta. En la Figura 2.2.5 se muestran distintas formas de briquetas obtenidas con diferentes materiales.



Figura 2.2.5 Distintas formas y tipos de briquetas

La *reactividad* es otro factor a tener en cuenta que debe ponderarse con la resistencia. Algunas briquetas muy resistentes presentan dificultades en su combustión, como puede ocurrir en el caso de las briquetas de carbón y biomasa cuando se utiliza una mezcla de melazas y ácido fosfórico como ligante (Miranda, 2000). Las briquetas combustibles sin humos destinadas a estufas, cocinas y calderas pueden tener menos reactividad que aquéllas destinadas a quemarse en fuegos abiertos convencionales (Tucker 2000). La resistencia aunque es muy significativa en el producto final, juega también un papel importante durante el proceso de fabricación, por tanto, la briqueta cruda debe tener una resistencia mínima que le permita soportar peso, caídas y rozamientos.

Las briquetas o compactos con tolerancias muy estrictas se obtienen con prensas de pistón y molde, como es el caso de algunas briquetas combustibles. Estas prensas conllevan una producción limitada, en tanto que las prensas de rodillo tienen una capacidad de producción mayor pero en este caso los aglomerados no son tan uniformes. Los métodos de aglomeración a presión son los más indicados para la obtención de tabletas y briquetas tipo ladrillo, ovoide o cilindro y son los que producen las briquetas más resistentes incluso con etapas de curado en condiciones suaves.

Métodos de aglomeración. Se puede optar por la *operación continua o discontinua*. Esta última se caracteriza por su limitada capacidad de producción, sin embargo se obtienen briquetas muy uniformes. Las operaciones continuas son más adecuadas para grandes producciones aunque esto lleve consigo variaciones en la calidad del aglomerado.

Esta elección condiciona mucho el equipamiento a utilizar, especialmente el tipo de prensa. La *alimentación* de los materiales a aglomerar puede hacerse en *seco* o en *húmedo*, en el caso del carbón se utiliza más el primer método, aunque el aporte de ligantes se efectúe en suspensiones o disoluciones acuosas. La alimentación húmeda está más indicada para los procesos de aglomeración por crecimiento.

La elección de la *presión de trabajo* se basa en resultados experimentales y debe tener en cuenta el destino final de las briquetas y la relación resistencia mecánica/economía. En este aspecto la variación de las presiones utilizadas es amplísima y va desde 5 MPa para briquetear plásticos triturados con polvo de lignito (Caldararu, 1995), 50-250 MPa para briquetear lignito mezclado con diferentes biomásas (Yaman, 2001), hasta 800 MPa para hacerlo con mezclas de lignitos y madera (Beker, 2000). El intervalo de presiones más frecuente está entre 75-150 MPa tanto para briquetear carbones solos o mezclados entre sí o sus mezclas con otros materiales. (Naundorf, 1995; Bates, 1997; Kuznetsov, 2000).

Las necesidades de espacio y energía así como los costos de inversión deben considerarse teniendo en cuenta el proceso completo.

Consideraciones medioambientales. En este apartado deben tenerse en cuenta las posibles *emisiones de contaminantes*, tanto en la preparación previa de todos los materiales a aglomerar como en el propio proceso, ya que esto influirá en la selección de equipos básicos y auxiliares. Según el tamaño y características de las partículas de carbón pueden producirse polvos que será necesario controlar, captar y retirar. En el caso del briquetado en caliente de carbones más o menos aglutinantes, el equipo seleccionado debería estar dotado de sistemas completamente cerrados. Cuando se briquetean mezclas de carbonizados de carbón y biomasa, la etapa de desvolatilización-carbonización debe realizarse tomando las medidas adecuadas. Análogamente debe tenerse en cuenta lo que ocurre en carbonizaciones post-briquetado o en el curado de briquetas a temperaturas elevadas.

Además de considerar y ponderar adecuadamente los factores mencionados, hay que considerar que la aglomeración-briquetado no es una ciencia exacta, por tanto resulta casi imprescindible en la mayoría de los casos, realizar experimentos a pequeña escala con los materiales a utilizar y en análogas condiciones a las del proceso real (Komarek,

www.komarek.com). Esta visión combinada permitirá la elección fundamentada del proceso y el tipo y tamaño de los equipos a utilizar.

2.2.4. Procesos de briqueteado de carbón

En los últimos años se está dedicando una atención especial a los aspectos medioambientales de la combustión de fuentes fósiles de energía en centrales de generación eléctrica y en grandes calderas industriales. No se ha dedicado tanto interés a las instalaciones de la pequeña industria y a los sectores residencial y comercial que, aunque contribuyen mínimamente a la contaminación de un país, pueden producir problemas en áreas locales de consumo, si no se cuida la calidad de los combustibles quemados en ellas. En muchos países existe, actualmente, un interés notable para desarrollar procesos de producción de briquetas "limpias".

El briqueteado de carbón admite varios enfoques dependiendo del material o materiales de partida y del producto final. Dada la amplitud de las opciones, aquí se insistirá en los procesos más recientes de obtención de briquetas combustibles de calidad y se mencionarán algunos procesos de obtención de coques.

Los combustibles "limpios" utilizan carbones con bajos volátiles como antracitas y semiantracitas (Hao, 1997), carbones de bajo rango (Bates, 1997; Gürbüz, 1998), carbones desvolatilizados, carbonizados o coques (Kuznetsov, 2000), y como en éste y otros trabajos, mezclas formadas por carbonizados de carbón y biomasa, (Oanh, 1999; Blesa^{b,c}, 2001).

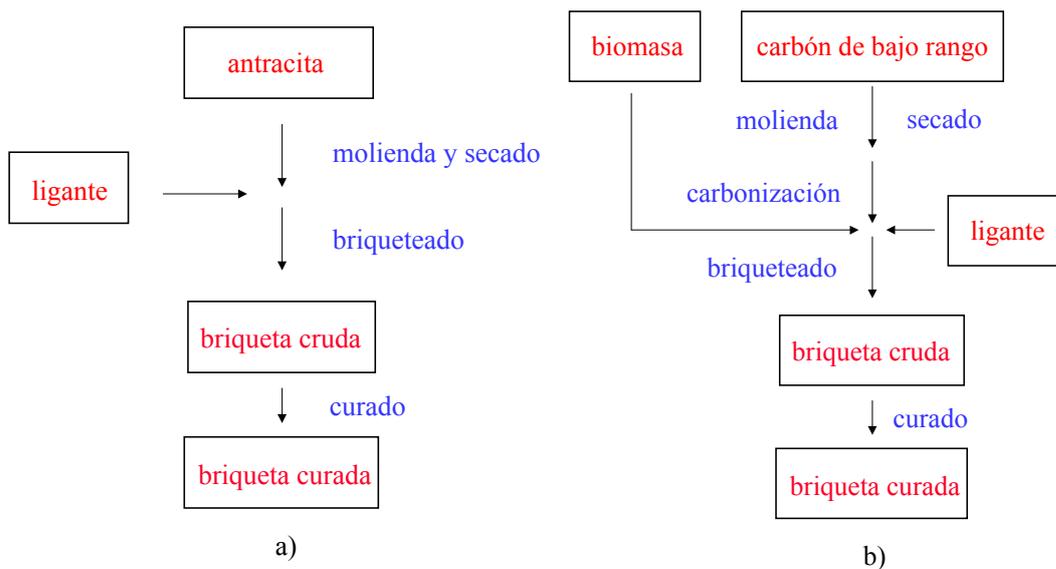


Figura 2.2.6 Procesos para la obtención de briquetas sin humo a) a partir de antracita y b) a partir de un carbón de bajo rango

Si el carbón utilizado para la obtención de briquetas combustibles sin humo tiene un contenido en volátiles mayor del 14 %, es necesaria una etapa de desvolatilización-carbonización, que producirá un residuo carbonoso o carbonizado que podrá briquetarse sólo o con una mezcla de materiales carbonizados. A la mezcla a briquetear se le añade un ligante antes de entrar en prensas y después a las briquetas crudas se les somete a una etapa de curado, cuyas características vendrán condicionadas por la naturaleza del ligante utilizado. Este proceso conduce a la obtención de las llamadas briquetas ecológicas o biobriquetas, cuando se utilizan biomazas como acompañantes del carbón (Zielinski, 1996; Lu, G-Q, 1997; Sadakata, 2000). Algunas veces puede realizarse la desvolatilización sobre la briquetas crudas, pero esto puede influir negativamente en la resistencia de las mismas. En el caso de utilizar carbones con azufre, es necesaria la adición de adsorbentes a la mezcla a briquetear, ya que incluso los procesos de desvolatilización-carbonización no eliminan más allá del 20 % del azufre inicial. Estos adsorbentes, que más adelante se volverán a mencionar, suelen ser compuestos de calcio y magnesio (Ibarra^a, 1994).

Si se utilizan carbones con bajos contenidos en volátiles como antracitas o mezclas de éstas al 80 % y carbones con propiedades aglomerantes al 20 %, la etapa de desvolatilización no es necesaria y tampoco la adición de ligantes. En la Figura 2.2.6 se han representado esquemáticamente algunas de las opciones citadas.

Teniendo en cuenta los procesos anteriores se pueden dar una serie de características generales de las etapas que son casi comunes a estos procesos. Estas etapas son: *Preparación, Desvolatilización-Carbonización, Mezclado, Briqueteado, Curado y Almacenamiento*. A continuación se hace una breve mención de las características más importantes de cada una de estas etapas.

Preparación. En las plantas modernas de briqueteado se combinan en una etapa el secado y la molienda. Conviene controlar la humedad del carbón o sus mezclas para conseguir una aglomeración eficaz y briquetas resistentes. Actualmente los tamaños de las partículas se van reduciendo como consecuencia de la mayor utilización de finos, aunque como ya se ha indicado distribuciones entre 4-5 y 0,1 mm son las más adecuadas. El exceso de finos debe evitarse puesto que produce problemas técnicos en el proceso y aumenta la cantidad de ligante a utilizar. Para la molienda suelen utilizarse molinos de impacto. A veces, la molienda reviste una característica especial y produce la reactivación de fuerzas de adhesión que originan briquetas muy resistentes (Naundorf, 1999).

Desvolatilización-Carbonización. Si es necesaria esta etapa, puede utilizarse un horno rotatorio que se calienta con los gases emitidos en el propio proceso. Esta es una opción fácil y barata ya que no se producen alteraciones de las partículas en este tipo de lechos. El horno está inclinado para operar de forma continua y dispone de un sistema de enfriamiento del carbonizado (Ibarra^a, 1994). También pueden utilizarse para la producción de carbonizados, parrillas y lechos fluidizados (Tucker, 2000). La velocidad y el tiempo de calentamiento, así como la temperatura de desvolatilización son factores importantes en esta etapa ya que influirán en las características de los residuos carbonosos o carbonizados.

Mezclado. La adición del ligante requiere una etapa previa de preparación y puede añadirse en forma sólida, en disolución o en suspensión. Lo más importante es una dosificación adecuada la cual, junto con la del resto de los materiales incluidos aditivos mejorantes de la combustión o absorbentes de óxidos de azufre, redundará en la homogeneidad de las briquetas y en su calidad final. El mezclado de todos los materiales debe realizarse uniformemente y puede hacerse en frío o en caliente, éste último método, aunque más caro, presenta las ventajas de una mejor distribución del ligante y una mejor preparación del material para el briqueteado.

Briqueteado. Como ya se ha mencionado anteriormente, la aglomeración a presión, en su variante de briqueteado es la más utilizada para obtener aglomerados de carbón y se realiza, principalmente, mediante prensas de pistón con molde, de rodillo y de extrusión. Entre las primeras hay varios tipos, pero desde un punto de vista del briqueteado del carbón la más interesante es la prensa de pistón con molde fijo en el cual se coloca el carbón a compactar; esta prensa, que es análoga a la de producción de tabletas, se utiliza para la producción de briquetas con especificaciones muy estrictas respecto a dureza, densidad, tamaño, forma, peso y aspecto del producto. Con este tipo de compactación los aglomerados obtenidos son normalmente cilíndricos. En la Figura 2.2.7 puede verse un esquema de este tipo de prensa.

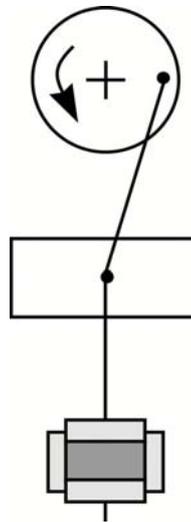


Figura 2.2.7 Esquema de una prensa de pistón con molde fijo

Las prensas de rodillo y, singularmente, las de doble rodillo son las más utilizadas en la industria de briqueteado de carbón y materiales afines. La compactación se produce cuando la materia prima se hace pasar por la abertura comprendida entre dos rodillos que giran a la misma velocidad. El tamaño y la forma de las briquetas dependen de la geometría de las superficies de los rodillos y se producen con formas de almendra y ovoides. El intervalo de presión que suele utilizarse para carbones está entre 3,5 y 140 MPa, zona baja si se considera que para briquetear polvos de metales, minerales de hierro y compuestos de sodio y potasio se recomiendan presiones entre 350 y 650 MPa (Perry, 1992). El factor más importante a determinar en este tipo de prensas es la fuerza de prensado que permite producir briquetas de calidad; este factor está relacionado con la fuerza de presión entre rodillos y la anchura útil de éste. Para el briqueteado de carbón las

dimensiones pueden alcanzar hasta los 1400 mm de diámetro y 800 mm de anchura; dependiendo del volumen de la briqueta se pueden conseguir producciones elevadas, entre 90 y 120 t/h (Pietsch, 1991). En la Figura 2.2.8 puede verse el principio básico de la aglomeración por prensa de rodillos y un ejemplo de rodillos industriales.

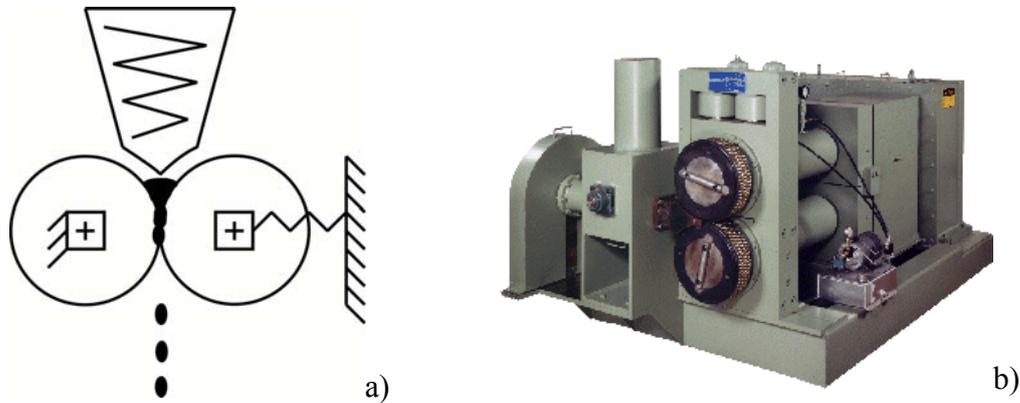


Figura 2.2.8 a) Representación esquemática de la aglomeración por prensas de doble rodillo y b) un ejemplo de éstas

Las prensas de extrusión utilizan moldes abiertos en su parte final, en los cuales las fuerzas de fricción reemplazan a las fuerzas de reacción que se producen en un molde cerrado (prensas de pistón) o de cierre (prensas de rodillo). La extrusión puede producir compactos cilíndricos y poligonales e incluso secciones más complejas que mejoren el paso de aire y favorezcan la combustión; también presenta la ventaja de mezclar partículas duras con frágiles con poca pérdida de porosidad en el compacto. En general, si no se utilizan presiones muy elevadas, la extrusión no produce directamente mucha resistencia, ésta se adquiere en el producto final mediante la etapa de curado. Las prensas más comunes de este tipo son las de tornillo y operación continua y están muy indicadas para el briqueteado de turbas, carbones pardos y lignitos, biomasas y residuos agrícolas. En la Figura 2.2.9 puede verse un esquema de este tipo de prensas.

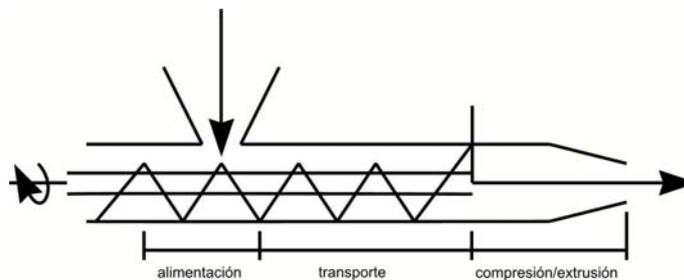


Figura 2.2.9 Representación esquemática de una prensa de extrusión de tornillo.

Curado. Las briquetas salen de la sección de prensas con su forma determinada, blandas y a diferentes temperaturas según se haya realizado el prensado en caliente o en frío. Si el prensado se ha realizado en caliente se enfrían durante su traslado por cinta transportadora y simultáneamente van adquiriendo resistencia. A veces, es necesario rociar las briquetas con agua o someterlas a corrientes forzadas de aire. Cuando el briqueteado se ha realizado en frío es necesaria una etapa de curado, en condiciones específicas de temperatura, tiempo y atmósfera que dependerán, en parte, del ligante utilizado. Esta etapa de curado, dada su importancia, se tratará en un apartado específico.

Almacenamiento. A la salida de prensas se efectúa un control de calidad de las briquetas separando las que no tienen las características prefijadas y los finos, a los cuales se unen las briquetas deficientes producidas en su manejo y curado y las partículas producidas; todos estos subproductos se tratan adecuadamente y se incorporan a los materiales a briquetear. El embalaje y almacenamiento en condiciones que eviten el deterioro de las briquetas es la última etapa de este proceso.

Paralelamente a los esfuerzos para desarrollar procesos para la obtención de briquetas combustibles "limpias", se han desarrollado y se están actualizando los procesos que utilizan briquetas de carbón y están dirigidos a la obtención de coques pre-formados y cargas para hornos de coque. Estos procesos deben proporcionar un coque que se comporte igual o mejor que el obtenido por vía convencional, utilizando una amplia gama de carbones incluso no coquizantes y su costo debe ser competitivo (Balabanov, 1994; Musich, 1995, 1997; Tucker, 2000).

Para los coques pre-formados hay varios procesos "tipo" que admiten dentro de cada uno de ellos variantes que dependen de factores técnicos y económicos. En el de aglomeración en caliente, que se realiza con un solo carbón, pasa por las siguientes etapas: molienda, desvolatilización a baja temperatura, aglomeración en caliente y enfriado. No es necesario utilizar ligantes ya que las propiedades de adhesión del carbón permanecen después de la volatilización y durante la etapa de ablandamiento (Kalb, 1995, 1997).

Una variante de este tipo de proceso se produce cuando se utiliza una mezcla de carbones, en este caso solamente una parte de la mezcla se carboniza, el 70 % aproximadamente, y el resto, que actúa como ligante, se mezcla con el carbonizado caliente. Si los carbones utilizados no tiene una marcada tendencia aglutinante se utilizan ligantes, que suelen ser subproductos de la carbonización, que favorezcan la aglomeración

o bien algún carbón coquizante. En este tipo de proceso además del enfriado puede realizarse una etapa de curado que proporcione la resistencia adecuada a las briquetas.

En el proceso de aglomeración en frío si los carbones utilizados tienen un contenido en volátiles superior al 14 %, es necesaria una etapa de desvolatilización-carbonización a baja temperatura. Después se briquetean utilizando ligante y posteriormente se someten a una carbonización a alta temperatura.

El proceso de producción de briquetas para cargas en horno de coque, aumenta la densidad aparente del carbón utilizado, mejora la calidad del coque y permite la utilización de carbones de bajo rango o carbones no coquizantes. El carbón o carbones utilizados, de los cuales nada más se briquetea el 30-35 %, se muelen y se añade ligante con el que se mezclan en caliente. La mezcla caliente se briquetea y posteriormente se enfría. Las briquetas obtenidas se mezclan con el carbón restante y se cargan en el horno. En la Figura 2.2.10 se presenta un esquema de la producción de cargas para hornos de coque (Pietsch, 1991).

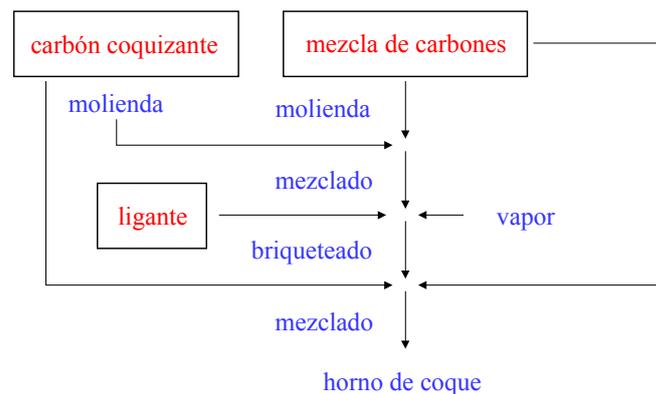


Figura 2.2.10 Esquema del proceso de producción por briquetado de cargas para hornos de coque

2.2.5. Ligantes

2.2.5.1. Generalidades

Los ligantes son agentes que aumentan la resistencia de los aglomerados sin alterar las condiciones del proceso. En el caso de la aglomeración por presión reducen el coeficiente de fricción entre los materiales a compactar y las prensas, disminuyendo las fuerzas de rozamiento y mejorando la calidad del aglomerado.

Su utilización está indicada en aquellos casos en los que las fuerzas enlazantes, fundamentalmente, fuerzas moleculares de atracción (van der Waals y valencia) y de campo (electrostáticas y magnéticas) y fuerzas externas (presión) que actúan sobre las partículas individuales, no son suficientes para proporcionar aglomerados con resistencias mecánicas aceptables.

El briqueteado con ligantes se realiza, normalmente, a baja presión para evitar el fraccionado excesivo de las partículas; los ligantes antes de entrar en prensas se mezclan íntimamente con los materiales a briquetear, utilizando proporciones entre 5-20 % en peso con respecto a éstos. Dentro de este intervalo las cantidades pueden variar en función de las características del material a aglomerar y del ligante y del método de aglomeración utilizado.

Hay materiales que contienen resinas, ceras, lignina, bitúmenes, etc que pueden considerarse como auto-ligantes, los cuales pueden auto-aglomerarse mediante presión solamente, consiguiéndose productos finales muy resistentes. En algunos procesos estos materiales se calientan antes o durante la aglomeración para potenciar las cualidades enlazantes de alguno de sus componentes. Si los materiales carecen de estas cualidades o éstas se han eliminado por tratamientos térmicos, entonces es necesario el uso de ligantes para conseguir aglomerados resistentes.

La elección del ligante está basada en factores de eficacia y economía y las opciones deben ser cuidadosamente estudiadas. Según estos factores las características exigibles a un ligante son las siguientes: elevada capacidad enlazante a concentraciones bajas, facilidad de manejo, suministrar resistencia incluso a los aglomerados crudos, favorecer la durabilidad, no plantear problemas desde el punto de vista medioambiental, ser compatible y mezclarse bien con los materiales a aglomerar, ajustarse al uso final de las briquetas, tener un costo acorde con el de las materias primas utilizadas y tener una disponibilidad garantizada. La elección de un ligante requiere un estudio particular para cada aplicación, aunque existen normas generales, como las mencionadas, que sirven para realizar una selección primaria de los ligantes a utilizar (Pietsch, 1991; Young^a, 1993).

El briqueteado de carbonizados de carbón y biomasa es uno de los casos en los que se requiere el uso de ligantes, ya que no basta con la presión de compactación o el ajuste de humedad para conseguir aglomerados resistentes (Schobert, 1995; Zielinski, 1996). La capacidad de auto-aglomeración que pudieran tener estos materiales originales se ha

perdido como consecuencia de la carbonización realizada para rebajar el contenido en volátiles y producir briquetas combustibles sin humo. En estos casos, los mecanismos enlazantes estarán basados, fundamentalmente, en la actuación del ligante.

2.2.5.2. Clasificación de los ligantes

Los ligantes utilizados en los procesos de aglomeración son tan numerosos como variados, la bibliografía es muy amplia sobre este tema (Pietsch, 1991; Musich, 1995; Engelleitner, 1995; Young, 1996; Bates, 1997). En general se trata de productos sólidos solubles o insolubles en agua que tienen naturaleza fibrosa, buena plasticidad o son capaces de cementar y productos líquidos con la propiedad de producir adherencia entre las partículas (Sergeev, 1993; Haykiri, 2000). Es muy frecuente la utilización de subproductos y residuos de procesos industriales buscando ligantes baratos y eficaces (Mehta, 1996; Beker, 2000).

Entre los ligantes orgánicos más empleados figuran los siguientes: *albuminatos, alcoholes, almidones, alquitranes, azúcares, breas, caseína, colas, dextrinas, gelatinas, humatos, ligninas-lignosulfonatos, melazas, papel, resinas, serrín, turba* y entre los inorgánicos: *alumbre, alúmina, arcillas, bentonita, borato de sodio, cal y cal hidratada, cemento, cloruro de magnesio, escayola, silicato de sodio, sílice y yeso.*

De los ligantes citados no todos son adecuados para la fabricación de briquetas combustibles de carbón y biomasa debido a su falta de eficacia, costo o por razones medioambientales. Algunos de ellos se están utilizando para la fabricación de este tipo de briquetas destinadas a mercados selectivos, entre ellos figuran como los más usados: almidones (Higginbotham, 1994; Zhao, 1995), melazas (BCC, 1994; Gürbüz, 1996) y lignosulfonatos solos o mezclados entre sí o con aditivos tipo ácido o resinas de urea y fenol formaldehído (Savchenkov, 1998; Tucker, 2000). También se han empleado humatos (Liang, 1994; Yildirin, 1997; Li, X, 1999) y bitúmenes de petróleo aunque en este caso se requiere una etapa de calentamiento de las briquetas (Tucker, 2000).

Han sido numerosos los intentos de clasificación de los ligantes utilizados en el briqueteado con el objetivo de sistematizar y tratar de comprender mejor su comportamiento.

Komarek (1967) hace una de las primeras clasificaciones basadas en el comportamiento funcional de los ligantes distinguiendo tres tipos: tipo-matriz, tipo-

película y tipo químico. Los primeros, como la brea, actúan proporcionando un medio continuo al cual se van incorporando las partículas a aglomerar, los segundos, como el almidón o el silicato sódico, actúan como un adhesivo manteniendo las partículas unidas y los de tipo químico, que pueden ser, a su vez, de tipo-matriz o tipo-película dependen de que se produzca alguna o algunas reacciones químicas para que alcancen el resultado deseado.

Waters (1969) clasifica los ligantes de acuerdo a su estado físico, función y tipo químico ampliando la clasificación propuesta por Komarek.

Messman (1977) divide los ligantes de naturaleza orgánica en cuatro grupos: vegetales (almidón, melazas), animales (caseína, gelatina), bituminosos (derivados del carbón y del petróleo) y sintéticos (resinas termoplásticas y termoestables).

Holley (1983) los clasifica de acuerdo a su actuación y los divide en cinco grupos: película inactiva (agua, aceites), película química (silicato sódico), matriz química (melazas con cal, cemento), matriz inactiva (breas, bentonita) y reacción química (agua, ácido fosfórico diluido).

Pietsch (1991) divide a los ligantes en orgánicos e inorgánicos y en la forma de su distribución: película o puente (agua) y matriz (cemento).

Finalmente, se resumen todas estas propuestas y se propone una clasificación más detallada basada en las definiciones de Komarek y ampliando la realizada por Engelleitner (1995). Así se dividen los ligantes según su estado físico, tipo químico y función.

- El estado físico incluye líquidos, sólidos y semisólidos.

- Los tipos químicos son: orgánicos hidrofóbicos (alquitranes y breas) e hidrófilos (almidón, melazas, humatos) e inorgánicos solubles en agua (silicato sódico) o insolubles (cemento, arcilla, cal).

- La clasificación por función incluye ligantes tipo-matriz (alquitranes, breas, cemento), tipo-película (agua, gel de almidón) y tipo-químico (melazas combinadas con hidróxido cálcico, ácido fosfórico).

Esta clasificación de los ligantes que es explícita en cuanto a su estado físico y al tipo químico, no lo es tanto con respecto a su utilización práctica, ya que su actuación en el briquetado puede modificar el tipo de actuación del ligante original si éste se mezcla con otro o con otros aditivos o a causa de las condiciones del curado. Así, por ejemplo, las suspensiones acuosas de almidón, humatos o melazas que son, en principio, ligantes tipo-

película debido a la adición de ácidos, hidróxido de calcio u otros compuestos se transforman en ligantes de tipo-químico y esto ocurre especialmente en el caso de las melazas a las que, además, un curado por encima de 200 °C de temperatura les hace actuar como un ligante tipo-matriz (Tucker, 2000).

2.2.5.3. Actuación de los ligantes

La misión del ligante, como ya se ha indicado, consiste en favorecer la unión de las partículas sólidas que van a formar el aglomerado proporcionando a éste una resistencia adecuada. Esta característica fundamental e imprescindible debe cumplirla sea cual sea su estado físico, su naturaleza química y su tipo de función. Lógicamente su actuación en la aglomeración estará influenciada por éstas y otras propiedades físicas pero el mayor efecto de una actuación eficaz del ligante está basado en el tipo de función que desarrolla en cada caso y por el máximo aprovechamiento de esta cualidad mediante el uso de aditivos y los tratamientos de curado.

Los mecanismos enlazantes generales que producen aglomeración han sido ya mencionados anteriormente y en ellos se apreciaba el papel que juegan los ligantes en la creación de puentes materiales o películas adherentes entre las partículas sólidas.

Los ligantes *tipo-película* actúan como pegamentos y dependen, normalmente, de la evaporación del agua o algún disolvente para desarrollar su capacidad de mantener las partículas sólidas unidas. Un caso especial de ligante de este tipo lo constituye la mezcla del material a briquetear con un líquido en el cual es soluble. El agua es uno de los mejores y más conocidos ligantes de este tipo, también pueden incluirse en este grupo almidones y lignosulfonatos.

La actuación de los ligantes *tipo-matriz* está basada en el recubrimiento de las partículas sólidas por una fase continua de ligante. En algunos casos el ligante puede ocupar alrededor del 10 % del volumen total de la briqueta y rellena los huecos existentes entre las partículas, creando puentes sólidos, e incluso penetrando en los poros del material reduciendo la porosidad y el área superficial accesible. Como ya se ha indicado pertenecen a este tipo breas de alquitrán de carbón, ceras, cemento y resinas.

Los ligantes de *tipo-químico* actúan mediante reacciones químicas de condensación y entrecruzamiento producidas entre los diferentes componentes de la mezcla de ligantes o con los materiales a procesar. Estas reacciones suelen producir aglomerados con una

resistencia elevada e incluso crean uniones resistentes al agua. Entre los ligantes de este grupo pueden citarse: los ácidos minerales solos o en presencia de otros ligantes y las melazas mezcladas con hidróxido de calcio.

Las actuaciones descritas para estos tipos de ligantes tienen un carácter general y no deben considerarse como únicas, ya que se producen en la práctica situaciones complejas en las que pueden participar varios de los mecanismos citados o una mezcla de los mismos. Esto es debido a las características del proceso de aglomeración o a las transformaciones que ocurren en el curado. Así la formación de capas adherentes, delgadas e inmóviles que envuelven a las partículas, pueden ser debidas a reacciones químicas de los ligantes, al endurecimiento de ligantes tipo-película o a la utilización de ligantes muy viscosos tipo-matriz. Análogamente, la formación de puentes sólidos entre los puntos de coordinación de las partículas se atribuye a reacciones químicas, ligantes endurecidos o a la evolución de puentes líquidos que producen enlaces temporales y son muy importantes para la formación y crecimiento de los aglomerados (Schubert, 1979).

En el caso concreto de carbonizados de carbón y materiales análogos su briqueteado implica la fragmentación casi continua y la compactación del carbonizado con el ligante, el cual, en la mezcla inicial, se dispone alrededor de las partículas en forma de capas delgadas. Partiendo de esta distribución del ligante, éste se mueve durante el briqueteado, en una secuencia de etapas microscópicas, hasta que alcanza su última distribución en el estado final de la briqueta. Este movimiento lo provocan las superficies de los fragmentos carbonizados que redistribuyen el ligante transportando una parte a la propia superficie del carbonizado al cual recubre en diferente zonas, y otra parte queda comprimida entre dos superficies de fragmentos del carbonizado, en este caso el ligante se extruye hacia los bordes de las superficies produciendo adherencia. Estas redistribuciones del ligante se superponen y se repiten muchas veces a lo largo del briqueteado. En el aglomerado final la distribución estática del ligante incluye puentes del mismo que conectan las superficies de muchos fragmentos y crean uniones estables carbonizado-carbonizado que suministran al aglomerado la resistencia adecuada.

El ligante rellena progresivamente los intersticios entre los fragmentos de carbonizado y entre los que se han producido como rotura de estos, como puede verse en la Figura 2.2.11 (Taylor, 1988). El aumento del grado de compactación produce una disminución de volumen de los intersticios y su estrechamiento provoca desplazamientos

del ligante desde los intersticios rellenos a las zonas vacías próximas disminuyendo su tamaño y su longitud. Excepto para las etapas finales de compactación, el volumen total de ligante es normalmente una fracción pequeña del volumen total de los espacios intersticiales disponibles. Puede haber intersticios libres a los que accede el ligante de zonas próximas.

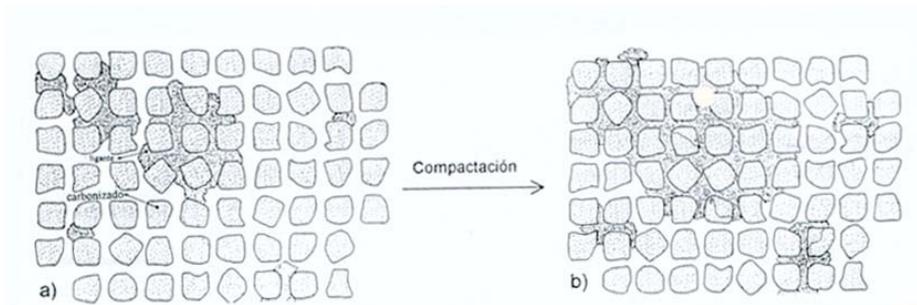


Figura 2.2.11 *Fragmentos de carbonizados en dos situaciones*

Se ha observado experimentalmente que pequeñas variaciones en la proporción de ligante modifican la resistencia de las briquetas (Schinzel, 1981; Taylor^a, 1987). Si el ligante está en proporciones bajas los intersticios no están saturados y la resistencia de la briketa puede ser insuficiente. Las proporciones medias representan una zona límite entre un régimen de presión casi despreciable y otro en el que el ligante está a presión alta y va relleno progresivamente los intersticios produciendo una briketa resistente. Por encima de una determinada proporción de ligante se produce su introducción por grietas y líneas delgadas favoreciendo la unión de los fragmentos, dejando pocas grietas sin puentes y aumentando más la resistencia de las briquetas. El exceso de ligante crea problemas técnicos en la compactación y produce un desequilibrio económico en el proceso.

2.2.5.4. Aditivos

En los procesos de briquetado con ligante es frecuente añadirle a la mezcla a briquetear productos que tienen alguna o algunas de las propiedades siguientes: aumentan la eficacia del ligante como pegamento o adhesivo, mejoran la combustión de las briquetas o actúan como adsorbentes de los óxidos de azufre formados en su combustión. Estos productos pueden tener, a su vez, características de ligantes aunque se utilizan, normalmente, en proporciones muy inferiores a las de estos.

Entre los primeros se pueden citar los ácidos minerales fuertes o sus sales, en general de metales alcalinos y algunos hidróxidos. Estos agentes pueden reforzar y transformar adhesiones tipo-película y ampliarlas a tipo-químico e incluso tipo-matriz (Higginbotham, 1994; Rupp-Dahlem, 1995; Thoms^{a,b}, 1999).

Entre los mejorantes de la combustión figuran moléculas con fuerte poder oxidante como: cloratos, cromatos, nitratos, peróxidos, etc. las cuales facilitan tanto la ignición como el desarrollo de la combustión regular de las briquetas (Janezic, 1995; Yuchi, 1999; Xu, 1999).

Para la retención de los óxidos de azufre se utilizan compuestos de calcio: hidróxido y carbonato. Con algunos de estos aditivos como el hidróxido de calcio o la cal apagada se potencia también la función de algunos ligantes (Kleisa 1994; Zhang, J, 1996; Musich, 1997). Por otra parte se han estudiado los mecanismos de retención de azufre siguiendo los compuestos formados (Uemiya, 1995), la distribución del azufre en las cenizas (Xin, 1996) y la formación de complejos de Ca-Si-Fe (Xiao, 1996).

2.2.6. Curado

El curado es una de las etapas finales del proceso de aglomeración, en la cual el aglomerado crudo que presenta resistencias mecánicas y frente al agua muy limitadas, aumenta éstas debido a modificaciones físico-químicas producidas entre los materiales a aglomerar o entre estos y el ligante. A veces, estas modificaciones deben atribuirse exclusivamente al ligante, el cual crea interacciones con los materiales si estos son inertes en las condiciones en las que se realiza el curado. Esto ocurre especialmente en el caso del briqueteado de materiales carbonizados procedentes de carbón o biomasa. En general, si el curado es eficaz, basado en un aumento considerable de la resistencia de la briqueta, debe atribuirse a las modificaciones ejercidas por el ligante.

Este proceso complejo tiene que ajustarse tanto técnica como económicamente al proceso total de obtención de aglomerados y se utiliza ampliamente en algunos tipos de técnicas de aglomeración como las de tambor, prensas de rodillo y prensas de pistón con molde y sustituye o se complementa con procesos de enfriamiento-calentamiento y secado, los cuales también contribuyen a aumentar la resistencia de los aglomerados.

Pese a que la bibliografía sobre aglomeración de materiales es abundante, incluso para el briqueteado de carbones y materiales afines, se observa el predominio de

referencias relativas a los aspectos empíricos sobre los fundamentos científicos del proceso y esto es especialmente notable en el caso del curado, en el que hasta el número de referencias está bastante limitado (Pietsch, 1991; Young, 1996).

2.2.6.1. Transformaciones que se producen durante el curado

Dado que el curado constituye un proceso muy complejo y no existe un curado universal sino una gran variedad de los mismos, aquí se hace referencia fundamentalmente a lo que ocurre durante el curado en la aglomeración de carbonizados de carbón y biomasa cuando se utilizan ligantes como los empleados en este trabajo. Las variantes del curado están relacionadas con la naturaleza de los materiales a aglomerar, la técnica de aglomeración empleada, el tipo de ligante y la utilización final del producto.

En el curado suceden algunos procesos físico-químicos en los cuales juegan un papel relevante los materiales aglomerados y el ligante. La oxidación del ligante y la creación o desaparición de estructuras químicas, son etapas que pueden señalarse dentro del proceso de curado. Durante su transcurso el oxígeno del aire actúa químicamente sobre el ligante que se endurece por el aumento de entrecruzamientos en su estructura o se une a los sólidos poliméricos. Especialmente en el caso de briquetas de carbón el oxígeno es el agente eficaz y fundamental en el curado ya que su acción química es muy extensa enlazando moléculas químicamente y produciendo polímeros con enlaces cruzados (Ozaki, 1997; Rubio, 1999; Mayoral, 2001). Los curados realizados en atmósfera de nitrógeno producen briquetas con resistencias muy bajas. Algunos seguimientos del curado se han realizado utilizando espectroscopia infrarroja (Saranchuk, 1995; Beletsky, 1999) y por RMN (BCC, 1994).

El curado no altera la distribución del ligante con respecto al existente en la briqueta cruda, ya que aquél apenas se desplaza dentro de los intersticios cuando se expone a las condiciones de curado. El número de puentes de ligante creados en su aplicación proporcionará un número similar de puentes endurecidos, que constituirán uniones cementadas dentro de la matriz de fragmentos del carbonizado. Estas uniones determinarán la resistencia de las briquetas (Taylor, 1988).

2.2.6.2. Variables del curado

Ya se ha mencionado la particularidad de cada curado dependiendo de los materiales que intervienen en la aglomeración y de las características técnicas de ésta, sin embargo y con carácter general, puede afirmarse que con una adecuada combinación de las variables temperatura, tiempo y atmósfera se pueden conseguir curados muy eficaces.

De las variables citadas la más importante es la temperatura en la que pueden establecerse tres intervalos: desde temperatura ambiente hasta 100 °C, 100-300 °C y >300 °C. Los tiempos varían ampliamente desde minutos hasta horas e incluso días y no siempre coincide que temperaturas altas se correspondan con menores tiempos de curación.

A temperatura ambiente y en atmósfera de aire, se suelen curar briquetas que utilizan ligantes que polimerizan con cierta facilidad como acetato de polivinilo y resinas de fenol-formaldehído (Thoms^{a,b}, 1999) y también melazas en presencia de ácidos, fosfórico principalmente (Blesa^c, 2001). En estos casos los tiempos de curado suelen ser más largos que los utilizados a temperaturas más altas. Desde un punto de vista industrial se realizan esfuerzos para conseguir ligantes de fácil aplicación, bajo precio y que curen satisfactoriamente a temperatura ambiente.

Los curados entre 100-300 °C son mucho más utilizados, especialmente en el intervalo de temperatura 150-250 °C y con una gran variedad de ligantes, entre los que se encuentran mayoritariamente: almidones, melazas, lignosulfonatos y ác. húmicos (Young^a 1993; Rupp-Dhalem, 1995; Vorobev^{a,b}, 1997; Yildirin, 1997).

En la Figura 2.2.12 se presenta las modificaciones del almidón durante el briqueteado y curado.

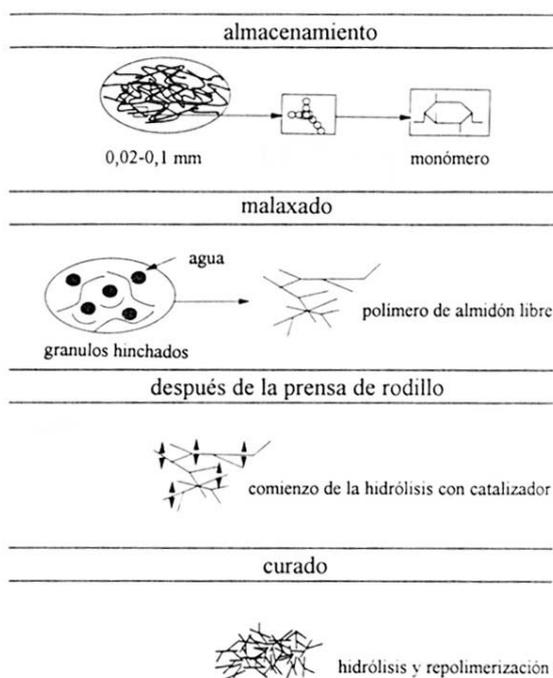


Figura 2.2.12 Esquema de las modificaciones del almidón utilizado como ligante en un proceso de briqueteado (Rupp-Dahlem, 1995)

En este intervalo de temperaturas se favorece la polimerización, el endurecimiento y/o las interacciones que refuerzan el entramado de enlaces de hidrógeno los cuales son responsables, en algunas ocasiones, de mantener la forma de las briquetas (Musich, 1995; Ozaki, 1997).

Los tiempos utilizados varían entre 5 y 150 min y los más frecuentes lo hacen entre 30-60 min. Los materiales a aglomerar son, predominantemente, finos de carbón y biomasa carbonizados o no destinados a la combustión en el sector doméstico. Alrededor de 200 °C también se curan otro tipo de briquetas de carbón utilizadas en la retención de óxidos de azufre y nitrógeno y en metalurgia (Rubio, 1999; García, 1999).

Actualmente los curados a temperaturas superiores a 300 °C no son frecuentes, aunque, entre otros casos, se han curado briquetas de carbón con almidón como ligante entre 200-350 °C durante tiempos de 30-60 min (BCC, 1994), con finos de carbón pirolizado a 400 °C durante 4 h (Sciazko, 1997) y con finos de carbón empleando lignosulfonato entre 120-430 °C (Caplin, 1992). Normalmente, las temperaturas más altas de curado coinciden con la producción de coques de distintos tipos.

Con respecto a la atmósfera de curado, las pocas variaciones relativas a la utilización del aire se presentan cuando se emplean atmósferas con porcentajes de oxígeno entre el 10 y el 15 % y humedades relativas entre el 25-100 % (Musich, 1995; Bresler, 1997; Naundorf^d, 1997.c).

Como ya se ha señalado, la etapa de curado es muy importante para conseguir aglomerados combustibles de calidad. Encajar bien esta etapa, técnica y económicamente, en los nuevos conceptos de aglomeración supone un reto notable.

2.2.7. Ensayos físicos

Una de las características más importantes de los aglomerados es su resistencia. Tanto en su fabricación como en su transporte, almacenamiento y uso final, el aglomerado tiene que soportar una serie de tensiones y condiciones atmosféricas cuya investigación, trata de simular lo que ocurre en la realidad mediante ensayos experimentales. Los valores obtenidos por estos métodos son empíricos y resulta difícil predecirlos teóricamente ya que no se conocen con exactitud las causas que producen el fallo del aglomerado. Incluso la comparación de resultados de ensayos industriales debe realizarse cuidadosamente, a menos que se hayan establecido protocolos normalizados de uso común.

Las briquetas de carbón y carbón-biomasa están llamadas a reemplazar el uso de madera y carbón vegetal en áreas densamente pobladas, principalmente en los países en desarrollo, esto hará necesario establecer ensayos y normas, nacionales e internacionales que indiquen, lo más inequívocamente posible, la calidad comercial de estas briquetas basadas en sus propiedades físicas y de combustión. Hasta ahora no se han obtenido resultados destacables en este sentido. Existen una serie de ensayos que sin tener un carácter internacional son ampliamente aceptadas dentro de las limitaciones anteriormente señaladas.

Para la evaluación de la resistencia mecánica de las briquetas combustibles se consideran, generalmente, las siguientes propiedades físicas: resistencia al impacto, a la compresión, a la abrasión y a la penetración del agua. Los ensayos de combustión también serán brevemente mencionados.

Ensayos de resistencia al impacto

Estos ensayos permiten fijar la resistencia de las briquetas a la caída entre cintas transportadoras tanto en los procesos de fabricación como en el transporte del producto acabado. Uno de los ensayos más utilizados consiste en determinar la máxima altura de caída, sobre una superficie plana y dura, de un grupo de cinco briquetas que se dejan caer individualmente. La resistencia se define como la altura desde que las cinco briquetas caen sin romperse. Otro ensayo análogo y muy utilizado es el llamado índice de resistencia al impacto (IRI), el cual consiste en dejar caer repetidas veces desde una altura determinada, 2 m, las briquetas objeto de estudio. El cociente entre el promedio del número de caídas y el promedio del número de trozos formados, si hay rupturas, da una idea bastante aproximada de la resistencia de las briquetas. Este ensayo se considera como el más útil para predecir la resistencia global de una briketa (Richards, 1990).

Ensayos de resistencia a la compresión

Como ya se ha indicado las briquetas combustibles tienen que ser capaces de soportar las cargas de compresión deformante que se producen en su manejo, transporte, almacenamiento y combustión.

El ensayo se realiza colocando una sola briketa entre dos superficies planas paralelas, cargando la cara superior con una fuerza determinada que aumenta uniformemente hasta que ocurre la ruptura. La resistencia se calcula mediante el cociente de la carga, en el punto de fractura, y la superficie transversal del plano de fractura. Esto permite hacer algunas comparaciones entre materiales y ligantes independientemente del tamaño de las briquetas.

Ensayos de resistencia a la abrasión

Este ensayo fija la resistencia de las briquetas a perder su forma y peso inicial como consecuencia de los rozamientos entre las mismas. Briquetas con formas redondeadas tienen mayor resistencia a la abrasión que aquellas que tienen formas agudas.

El ensayo está basado en los realizados al carbón y al coque en tambor giratorio con muestras entre 25-50 kg. (ASTM D-3402-93). Con las briquetas se disminuye proporcionalmente el tamaño del tambor teniendo en cuenta el volumen ocupado por la muestra y el volumen de huecos. Colocada la muestra en el tambor se hace girar éste a una velocidad de 40-50 r.p.m. durante un tiempo predeterminado transcurrido el cual se saca la

carga y se tamiza por un tamiz determinado. El porcentaje retenido se toma como la resistencia a la abrasión. Normalmente las briquetas que pasan los ensayos de compresión y caída superan el límite marcado para la abrasión.

Ensayos de resistencia al agua

Cuando en el proceso de fabricación de briquetas combustibles se utilizan ligantes sensibles al agua o se incluyen materiales porosos, es necesario realizar ensayos de resistencia al agua, que no suelen ser necesarios en el caso del briqueteado sin ligantes, si se utilizan ligantes insolubles o en el briqueteado en caliente. Se han establecido también ensayos de meteorización para briquetas combustibles industriales simulando almacenamientos en periodos largos y al aire libre para comprobar la estabilidad de estas briquetas.

Los ensayos frente al agua evalúan la resistencia a la absorción de agua y a la desintegración de las briquetas, simulando su exposición a la lluvia y a la humedad durante cortos periodos de almacenamiento. Uno de los ensayos consiste en la inmersión en agua fría de una briketa previamente pesada y observar su comportamiento a la desintegración aplicando la presión de los dedos a intervalos de 10 min. Si resiste las presiones durante 30 min se retira, se seca y se vuelve a pesar. La diferencia a 100 del porcentaje de agua absorbida proporciona una comparación cuantitativa de la resistencia al agua de la briketa (WRI).

Además de los ensayos mencionados cuyo conjunto define casi perfectamente la resistencia de cualquier briketa y que proporcionan criterios para la evaluación de ligantes y materiales, pueden realizarse otros como los de cizalladura y tensión. Todos los mencionados hasta ahora son ensayos destructivos. Entre los ensayos no destructivos, que se caracterizan por su corta duración, cabe mencionar aquellos que utilizan métodos electromagnéticos, relacionados con la resistividad, térmicos y los basados en propagaciones de onda como: ultrasonidos, choque y resonancia (Lord, 1983; Zhao, 1999). También se han utilizado modelos matemáticos y diseños factoriales para predecir los índices de resistencia de las briquetas (Garvin, 1983; Gagarin, 1993).

Ensayos de combustión

El comportamiento de las briquetas en su combustión es especialmente importante en este estudio. Las briquetas, además de mantener su forma durante la combustión, deben quemarse de manera uniforme y lenta y deben ajustarse a las restricciones existentes en las emisiones de óxidos de azufre y nitrógeno, humos y sustancias cancerígenas.

En este tipo de ensayos todavía existen menos normalizaciones para su realización y evaluación que en el caso de los ensayos anteriormente mencionados. Se ha trabajado sobre la evolución y densidad de los humos desprendidos mediante métodos de papel de filtro y espectroscopia infrarroja (NFX-43-003, 1966; ASTM D-2156; Sciazco, 1993). La mayoría de los ensayos se realizan simulando la combustión en estufa o en hogares domésticos, estudiando también la eficacia y siguiendo las emisiones de partículas, CO, CO₂, óxidos de azufre y nitrógeno, alquitranes, hidrocarburos poliaromáticos, policlorobencenodioxinas, furanos, etc. (Sciazco, 1993; Wachter, 1993; Thuss, 1997; CPM, 1999).

3. EXPERIMENTAL

3. EXPERIMENTAL

3.1. Materiales de partida

Para la preparación de briquetas combustibles sin humo son necesarios materiales carbonosos con un contenido de volátiles reducido, menor del 18 %, un ligante medioambientalmente aceptable y, en algún caso, también se utilizan aditivos especialmente orientados a la captura de azufre y a rebajar el punto de ignición y a mejorar la combustión.

3.1.1. Materiales carbonosos

El proyecto CECA en el que se encuentra enmarcado este trabajo hizo necesario utilizar un carbón de bajo rango. Entre los carbones aragoneses se eligió el carbón de la mina María, propiedad de SAMCA, perteneciente a la zona de Ariño (Teruel) por ser uno de los carbones más representativos de esta cuenca. Se utilizaron dos muestras con distinto contenido de materia mineral procedentes de la misma mina (M1 y M2).

Para la realización de este trabajo se seleccionaron como biomásas serrín (S), paja (P), huesos de oliva (O) y cáscara de almendra (A). La biomasa se caracteriza por su alto contenido en volátiles y su bajo contenido de azufre por unidad de energía. El serrín de madera de pino procedía de Maderas Navarro de Villanueva de Gállego (Zaragoza), la paja de cebada de Peñaflores (Zaragoza), los huesos de oliva de Aceites Pina de la Puebla de Híjar (Teruel) y la cáscara de almendra de Moncayo Agrícola de Vera de Moncayo (Zaragoza).

3.1.2. Ligantes

Como ligantes, dado el enfoque de este trabajo, se eligieron humatos, melazas y almidón; el primero por su naturaleza equivalente a la del carbón y por su utilización en procesos de briquetado, el segundo por sus conocidas propiedades de ligante en diversas aplicaciones y el tercero porque en su degradación no se generan productos contaminantes.

Los *humatos* utilizados provenían de una preparación comercial denominada *Humita-15* suministrada y caracterizada por la firma SEPHU. Se trata de un producto líquido que,

aplicado al suelo, aporta o engendra humus, mejorando sus propiedades físicas, químicas y biológicas. Algunas de las características de estos productos son:

- Un contenido de materia orgánica total del 25 % (base seca) de la que el 15 % como mínimo son ácidos húmicos.
- Una humedad máxima del 40 %.

Se compone químicamente de una mezcla de sales de ácidos húmicos y fúlvicos y sus análisis químicos se indican en la Tabla 3.1.1.

Tabla 3.1.1 *Análisis de Humita-15*

Parámetro	%
Ác. húmicos totales	15,56
Ác. húmicos	9,76
Ác. fúlvicos	5,81
Nitrógeno total	0,05
Sodio	0,31
Potasio	2,76
Calcio	0,64
Magnesio	0,01
Azufre	0,56

La melaza es uno de los subproductos del refinado de azúcar. Las *melazas de caña* fueron suministradas por el Centro de Pirólisis de Marienau (CPM, Francia). La composición de las melazas está afectada tanto por la variedad de la caña de la que proceden como del grado de madurez alcanzado debido al clima y a las condiciones del suelo. En la Tabla 3.1.2 se muestra la composición de las muestras facilitadas por el CPM.

Tabla 3.1.2 *Composición de la materia seca de las melazas de caña*

Compuesto/s	%
Azúcares totales	46-50
Materia orgánica (no azúcares)	9-12
Cenizas	8-11

Sodio	0,1-0,4
Potasio	1,5-4,0
Calcio	0,4-0,8

En este trabajo también se utilizó como ligante el almidón aunque en número muy limitado de ensayos dados los deficientes resultados obtenidos. El *almidón* se produce durante el crecimiento de plantas como el maíz, el trigo, el arroz, la tapioca y la patata. Sus características físicas y químicas determinan sus numerosas aplicaciones. El almidón, en su forma granular, se compone de dos tipos de moléculas, la amilosa y la amilopectina y, en general, contiene el 75 % de moléculas de amilopectinas que son moléculas mucho más largas que la amilosa. Sus tamaños moleculares, la proporción amilosa-amilopectina y las estructuras granulares son las que determinan las propiedades de cada almidón.

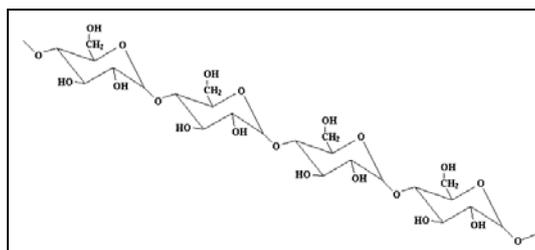


Figura 3.1.1 Estructura lineal de la amilosa

En este trabajo se prepararon briquetas con carbón y carbonizados de carbón y biomasa, se utilizó almidón al 5 % y se ensayaron curados en atmósfera de aire a 110 °C y en atmósfera inerte a 350 °C.

3.1.3. Aditivos

Los aditivos, como ya se ha mencionado en el Capítulo 2, son numerosos y variados; algunos se añaden para dar aspecto comercial a los nuevos materiales, olor y color agradable, y otros para mejorar las propiedades de ignición, resistencia y reducir las emisiones de compuestos de azufre (Uemiya, 1995; Xu, 1998). Debido a las regulaciones cada vez más estrictas relativas a las emisiones procedentes de combustibles fósiles se viene desarrollando una tecnología para la preparación de briquetas de alta potencia calorífica que requiere, entre otras cosas, la adición de compuestos de calcio para retener el azufre en las cenizas y evitar su emisión a la atmósfera.

Existen distintos tipos de adsorbentes capaces de retener el SO₂ formado. Para la elaboración de este trabajo se seleccionaron un hidróxido de calcio comercial de PANREAC y la caliza Blanca procedente de Belchite (Zaragoza) por su accesibilidad.

3.2. Caracterización físico-química de los materiales

Los materiales de partida, carbonizados y briquetas se caracterizan mediante la serie de técnicas analíticas e instrumentales que se detallan a continuación.

3.2.1. Análisis químicos

El *análisis elemental*, C, H, N, S, se determinó en un CARLO ERBA 1108 que emplea la técnica de combustión flash. Los gases de combustión producidos se separan cromatográficamente por polaridad y, a continuación, se analizan con un detector de conductividad térmica.

El *análisis inmediato* del carbón comprende la determinación del contenido en humedad, materias volátiles, cenizas y carbono fijo. Las biomásas se han analizado siguiendo las mismas normas que las descritas para el carbón.

La *humedad* se determinó por secado en estufa entre 105 y 110 °C (ISO 589/1981).

El contenido en *materias volátiles* corresponde al porcentaje de pérdida de peso respecto a la muestra inicial, libre de humedad, sometida a calentamiento a 900 °C durante 7 minutos (ISO 562/1974).

El contenido en *cenizas* se obtiene calculando la pérdida de peso después de quemar la muestra al aire a 815 °C hasta peso constante con respecto al peso inicial de la muestra seca (ISO 1171/1976).

Las *formas de azufre* del carbón María se determinaron según la norma ASTM D-2492.

La *potencia calorífica superior* de los carbones, sus carbonizados y biomásas y co-carbonizados se determinaron mediante la norma ISO 1928/1976.

3.2.2. Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (IRTF)

La espectroscopia infrarroja es una técnica analítica ampliamente utilizada para obtener información estructural mediante la identificación y semi-cuantificación de los

grupos funcionales presentes en el carbón. En este trabajo se han estudiado no sólo los materiales de partida y los productos finales sino que también se ha tratado de interpretar los mecanismos que intervienen en el proceso de briqueteado, prestando especial atención al curado.

Los espectros se obtuvieron con un Nicolet Magna 550 provisto de un detector DTGS (sulfato de triglicina deuterado). Todas las funciones se controlan automáticamente a través del software instalado, OMNIC™.

Los espectros IRTF de los materiales sólidos se registraron por transmisión. Las muestras se prepararon por dispersión en KBr al 1 %. Se acumulan 64 barridos a resolución 2 cm^{-1} . Los espectros se referenciaron a 1 mg de muestra con objeto de compararlos.

La preparación de las muestras líquidas se realiza colocando la mínima cantidad de muestra posible sobre una ventana de BaF_2 , se extiende cuidadosamente de modo que queda una capa muy fina y totalmente uniforme. Los espectros infrarrojos de los líquidos también se registran por transmisión acumulando 64 barridos a 2 cm^{-1} de resolución.

A continuación se indican las asignaciones de las bandas más importantes que aparecen en las distintas regiones de un espectro tipo de carbón como el que se muestra en la Figura 3.2.1.

Intervalo 4000-2700 cm^{-1}

En esta región aparece una banda ancha ($3800\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$) correspondiente a la vibración de tensión del enlace O-H asociado que presenta un máximo alrededor de $3430\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ cuando estos grupos se asocian formando puentes de hidrógeno. La vibración de los enlaces O-H libres son agudas y aparecen alrededor $3650\text{-}3590\text{ cm}^{-1}$. Una contribución importante se debe a la absorción de humedad por el bromuro de potasio durante el proceso de preparación de la muestra. Pese a todas estas contribuciones, esta banda ha sido utilizada por algunos autores (Solomon, 1982) para cuantificar los grupos OH. Las bandas observadas entre $3100\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ corresponden a la vibración de tensión de los enlaces C-H. La banda a 3045 cm^{-1} se asigna a la vibración de tensión de los enlaces C-H aromáticos y su intensidad proporciona una estimación del hidrógeno aromático presente en las muestras. Las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces C-H

alifáticos aparecen entre $3000\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$. Las bandas a 2926 y 2853 cm^{-1} se deben principalmente a vibraciones de tensión antisimétricas y simétricas de los grupos CH_2 y CH_3 . Como los grupos CH_3 , CH_2 y CH contribuyen conjuntamente a la intensidad de estas bandas, solamente es posible determinar el contenido total de hidrógeno alifático mediante el área integrada entre 3000 y 2700 cm^{-1} (Painter, 1985).

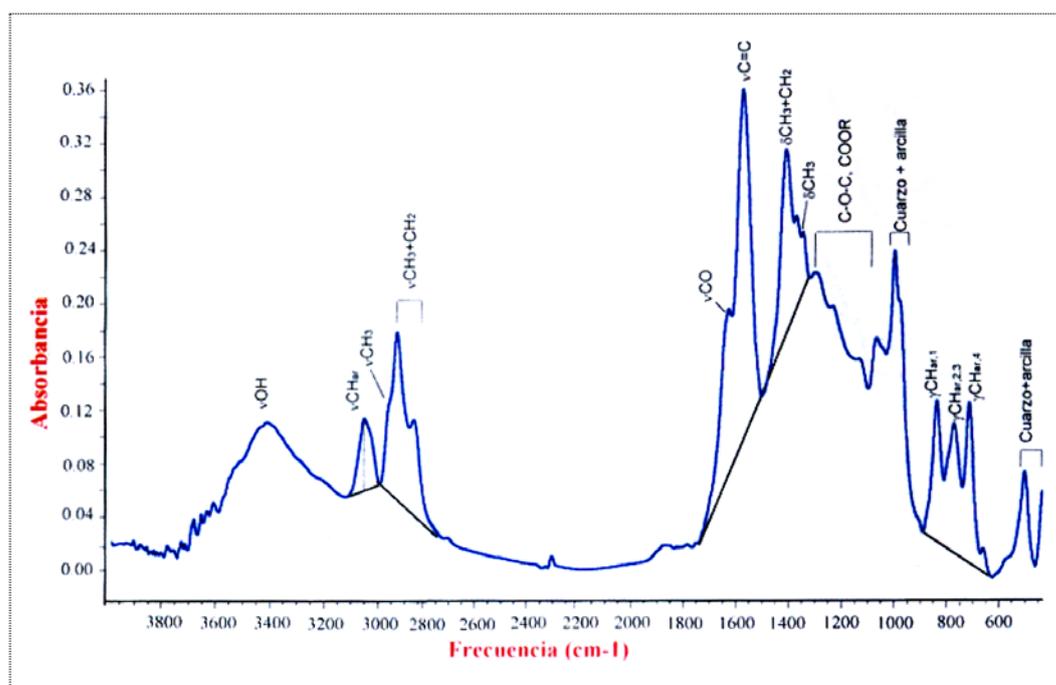


Figura 3.2.1 Espectro infrarrojo con las asignaciones establecidas para las bandas de absorción (ν : tensión, δ : deformación y γ : vibración fuera del plano) de un carbón (García 2001)

Intervalo $1850\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$

Las bandas en esta región son características de anillos aromáticos, grupos carbonilo y carboxílicos. La banda intensa a 1605 cm^{-1} se asigna principalmente a la vibración de tensión de los enlaces aromáticos $\text{C}=\text{C}$ y su intensidad puede aumentar por la presencia de grupos polares en el carbón (Painter, 1983). Un hombro, bien diferenciado, aparece aproximadamente a 1700 cm^{-1} , y corresponde a la vibración de tensión de los enlaces $\text{C}=\text{O}$ de los grupos carbonilo presentes en cetonas, aldehídos o grupos carboxílicos. En algunos casos, la banda a 1605 cm^{-1} posee un hombro débil a 1650 cm^{-1} asociado a los enlaces conjugados de oxígeno, probablemente debido a estructuras de tipo quinona (Painter, 1980).

Intervalo $1500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$

En esta región se observan a 1475 cm^{-1} las bandas atribuibles a la vibración de deformación de los enlaces C-H alifáticos que constituyen las estructuras CH_2 y CH_3 y a 1375 cm^{-1} la vibración de deformación de los enlaces C-H en el grupo CH_3 . La cuantificación y asignación de las bandas del intervalo $1350\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ es excesivamente compleja, como consecuencia del solapamiento de las bandas debidas a los distintos grupos funcionales y a las intensas absorciones de la materia mineral, como las de la caolinita y la illita. Cuando el material objeto de estudio está libre de materia mineral se asigna a las vibraciones de tensión C-O y deformación O-H en estructuras fenólicas y éter aromático las bandas que aparecen entre 1300 y 1100 cm^{-1} y a alcoholes y éteres alifáticos las presentes entre 1100 y 1000 cm^{-1} (Ibarra^a, 1989).

Intervalo 900-700 cm^{-1}

Las bandas a 870 , 814 y 750 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de deformación fuera del plano de los enlaces C-H aromáticos. La intensidad y el número de estas bandas dan idea del tipo de sustitución en los derivados bencénicos. En muchos casos aparecen enmascaradas por las correspondientes absorciones de la materia mineral y de las cadenas de hidrocarburos alifáticos a 720 cm^{-1} .

A partir de las absorbancias netas de las bandas en las distintas regiones del espectro y teniendo en cuenta las limitaciones de esta técnica, se pueden obtener algunas relaciones interesantes desde el punto de vista estructural que pueden servir de ayuda a la hora de comprender la físico-química del proceso de briqueteado.

3.2.3. Espectroscopia de plasma acoplado inductivamente (ICP)

El equipo de Espectroscopia de emisión en plasma de acoplamiento inductivo (ICP), PERKIN ELMER modelo P-40, con resolución de red de $0,019\text{ nm}$ (UV) y $0,10\text{ nm}$ (VIS) pertenece al Servicio de Análisis de la Universidad de Zaragoza. La velocidad de flujo de plasmágeno que se utiliza es de 12 l/min y la auxiliar de $0,6\text{ l/min}$. La muestra se bombea a una velocidad de 1 ml/min . El nebulizador es de flujo cruzado (cross flow) y la velocidad de flujo de gas de $0,8\text{ l/min}$. Se utilizan patrones de calidad análisis de la firma Merck. Las disoluciones de los patrones utilizadas son de 1000 ppm y las rectas de calibrado se preparan al 5% en HCl.

Esta técnica instrumental se utilizó para determinar el contenido de metales (hierro, silicio, aluminio, calcio, sodio, potasio, magnesio y fósforo) en las cenizas de los materiales de partida.

3.2.4. Termogravimetría (TG)

Los estudios de pirólisis de los materiales a escala micro se realizaron en una termobalanza Setaram 92-16.18. En estos experimentos se utiliza como gas de arrastre N_2 con un flujo de 80 ml/min. La cantidad de muestra utilizada es de aproximadamente 10 mg, el tamaño de partícula $< 0,2$ mm y la velocidad de calentamiento de 20 °C/min. No resultó necesario en estos ensayos previos aumentar la duración del experimento. Se utilizó crisol de platino para minimizar los gradientes de temperatura.

El estudio del grado de curado de las briquetas se realizó mediante análisis térmico diferencial acoplado a termogravimetría en un aparato STD 2960 de la firma TA. Este modelo de *DSC* se calibra con un estándar de zafiro. Con una muestra de aproximadamente 10 mg se reprodujeron las condiciones de curado de las briquetas que se indican en el apartado 3.6.3. Las briquetas, una vez curadas se dejaron enfriar y se estabilizaron a 25 °C. Posteriormente, ya trabajando en modo *DSC*, se inicia una rampa con velocidad de calentamiento de 20 °C/min hasta 450 °C de forma que se pueda determinar la cantidad de energía y la forma de los picos exotérmicos.

Los ensayos de combustión se realizaron utilizando aire con un flujo de 80 ml/min, aproximadamente, 10 mg de muestra, tamaño de partícula $< 0,2$ mm y una velocidad de calentamiento de 15 °C/min.

3.2.5. Cromatografía de gases (CG)

Los gases emitidos durante la carbonización de los materiales de partida se recogieron en bolsas de gases y se analizaron con un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890. Se utilizaron dos columnas: una de tamiz molecular y otra Porapak N. Ambas columnas están controladas automáticamente por el equipo mediante válvulas neumáticas. Se utilizó un detector de conductividad térmica (TCD) y Helio como gas portador.

Los parámetros del programa de análisis fueron $T_{\text{inicial}}=35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{inicial}}=4\text{ min}$, velocidad de calentamiento de $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $T_{\text{final}}=180\text{ }^{\circ}\text{C}$, flujo del gas portador de $40\text{ ml}/\text{min}$ de Helio y tiempo de permutación de válvulas de 6 minutos.

Para llevar a cabo el análisis se inyectaron 2 ml de muestra de gas en la columna Porapak N donde se separan CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_4H_8 , C_3H_6 , H_2S y H_2O . Las moléculas N_2 , O_2 , CH_4 , CO_2 no son retenidas en esta columna sino que van directamente a la columna de tamiz molecular donde se separan y analizan.

Para realizar un análisis cuantitativo de los gases mencionados se utilizaron tres patrones cuya composición cualitativa se indica a continuación: el patrón n° 1 contenía los hidrocarburos, CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 y C_3H_6 , el patrón n° 2 los compuestos oxigenados, CO , O_2 , CO_2 y el patrón n° 3 H_2S .

3.2.6. Espectrometría de masas (EM)

El cuadrupolo utilizado es un Balzers modelo OmniStar ($m/e < 200\text{ uma}$). Una parte de la muestra gaseosa producida en el reactor pasa a través de un capilar de acero de $0,15\text{ mm}$ de diámetro. Dispone de un sistema de calefacción que mantiene la muestra gaseosa a una temperatura de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ aproximadamente. La generación de iones tiene lugar por bombardeo de electrones y se utiliza un potencial de ionización de 800 V . El espectrómetro dispone de un cuadrupolo para la separación de iones con relación a su masa y como sistemas de detección, Faraday y Channeltron. Esta técnica se utilizó tanto para seguir los cambios estructurales que ocurren con el curado de las briquetas como para analizar la evolución del SO_2 emitido durante la combustión.

3.2.7. Caracterización textural

La determinación del área superficial, volumen y distribución de tamaño de poro se realizó utilizando un aparato ASAP 2000 de Micromeritics, se obtuvieron las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K y de CO_2 a 273 K tanto de los materiales como de las briquetas seleccionadas y curadas a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Inicialmente se procede a la desgasificación de las muestras. Un peso de aproximadamente 20 mg de muestra, en una pieza cuando se trata de briquetas, se introduce en un bulbo de vidrio especialmente diseñado. Este proceso se lleva a cabo a una

temperatura de 50 °C hasta una presión final de 10^{-3} mm de Hg. A continuación se deja enfriar a temperatura ambiente y se pesa para conocer la masa de sólido real una vez desgasificada.

Los valores de volumen de monocapa se determinan aplicando la ecuación de Brunauer-Emmet Teller (BET) a la isoterma de adsorción de N_2 y la ecuación de Dubinin Raduskevich (D-R) y Dubinin Askatov (D-A) a la isoterma de CO_2 . Como valores de superficie ocupada por una molécula de adsorbato se utilizan aquéllos que son generalmente aceptados en la bibliografía (Lowell, 1991): $0,162 \text{ nm}^2/\text{molécula}$ para el N_2 a 77 K y $0,187 \text{ nm}^2/\text{molécula}$ para el CO_2 a 273 K.

El análisis de las muestras indicadas mediante *porosimetría de mercurio* se realizó en un aparato Accupyc 1330 del Instituto Nacional del Carbón (Oviedo) aplicando una presión máxima de 2000 bar, con la que únicamente son accesibles los poros de diámetro superior a 70 \AA . Habitualmente no se utilizan presiones mayores para evitar la rotura del sistema poroso.

El equipo está dotado de un sistema de tratamiento de datos de volúmenes de intrusión de mercurio que utiliza la ecuación de Washburn. Se utiliza 140° como ángulo de contacto, propio de materiales carbonosos. A pesar de que las muestras diferían ligeramente, se ha utilizado el mismo ángulo en todos los casos ya que está descrito que diferencias de $0,5^\circ$ en el ángulo de contacto en series de materiales parecidos sólo diferencian sus radios de poro en un 1 %.

Mediante esta técnica se determinó el volumen total de poros mayores de 70 \AA y la densidad aparente de las briquetas preparadas con humatos.

3.2.8. Microscopía electrónica de barrido (SEM) con energía dispersiva (EDX)

El estudio del aspecto morfológico y el análisis químico de Ca, S y K de los materiales utilizados y de algunas briquetas se realizó en un microscopio electrónico de barrido IST DS-130 (SEM) del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC) que lleva acoplado un detector de Si/Li con una ventana de Be de 7 \mu m de espesor y un analizador multicanal para el análisis mediante energía dispersiva de rayos X (EDX) de los elementos con número atómico superior al Na.

Para el estudio morfológico, la muestra se fija a un soporte metálico y se metaliza por deposición mediante Ar de una aleación Au/Pt en un aparato POLARON E 5000 a una presión de 0,06 torr y una intensidad de corriente de 18 mA durante 2 min. En estas condiciones se obtienen capas finas de Au/Pt de 10-20 nm de espesor que impiden la acumulación de carga estática durante el impacto del haz electrónico.

Para el análisis cuantitativo por energía dispersiva de rayos X las muestras se compactan a presión formando pastillas con objeto de que las muestras sean planas. El análisis de la distribución elemental y la identificación de las distintas fases presentes se realiza con perfiles lineales utilizando las líneas características más intensas del espectro EDX de los elementos de interés, generalmente líneas K_{α} .

3.2.9. Microscopía óptica (MO)

El microscopio utilizado fue un Olympus Provis AX 70 de los Servicios de Instrumentación Científica de la Universidad de Zaragoza. Se emplearon dos técnicas para completar el estudio, la técnica de luz reflejada con polarización para ganar en contraste y la técnica de fluorescencia.

El procedimiento consiste en preparar moldes de la forma adecuada con bloques de una resina epoxi. Para evitar la ruptura de las paredes más finas se lija de con un abrasivo fino, se pega en un portamuestras de vidrio y para obtener suficiente superficies se le da doble corte y con la muela se reduce el espesor. A continuación en la máquina (lapeadora Logitec) se desbasta hasta unas 50 μm y para terminar se pule con abrasivo de grano fino (1200). Una vez preparada la muestra se observa a través del microscopio.

3.3. Caracterización de las propiedades mecánicas de las briquetas

Este es un tema de gran importancia práctica ya que este tipo de combustibles necesitan soportar las cargas que reciben durante su utilización, manejo, transporte y almacenamiento. No existen ensayos universales aplicados a briquetas combustibles, generalmente se evalúa la calidad de estas briquetas con ensayos de resistencia al impacto para evaluar su comportamiento en golpes y caídas durante el proceso de producción, a la compresión que comprueba su capacidad de resistir pesos, a la abrasión que valora la posibilidad de desintegración por roces y contactos entre las briquetas y a la resistencia

frente al agua que diagnostica la capacidad de las briquetas para almacenamiento a la intemperie.

3.3.1. Resistencia al impacto

Se utilizó para cada ensayo una serie de diez briquetas preparadas en las mismas condiciones de tamaño de partícula, naturaleza de material, cantidad de ligante, aditivos y condiciones de curado. Se toma como índice de resistencia al impacto (IRI) de cada tipo de biqueta la media aritmética de los valores calculados para cada una de las diez que componen la serie.

$$IRI = \sum_{i=1}^n \frac{n^{\circ} veces_i}{n^{\circ} trozos} \times 100 \quad (1)$$

La biqueta a ensayar se deja caer desde dos metros de altura, para calcular el IRI se cuenta el número de veces repetido el ensayo con una misma biqueta recuperada entera y el número de fragmentos que se forman cuando la biqueta se rompe.

Richards limita a diez el número máximo de lanzamientos a que somete una misma biqueta, el máximo valor de IRI en este caso será de 1000. El mínimo IRI que se requiere para que las briquetas combustibles sean aceptables comercialmente es de 50 (Richards, 1990).

3.3.2. Resistencia a la compresión

Se utilizó la máquina universal de 10 kN del Instituto Tecnológico de Aragón (ITA) en la que se pueden realizar ensayos de tracción, compresión y flexión, con esfuerzo universal constante. La máquina está montada en una estructura estable de dos columnas con dos husillos de accionamiento de rosca esférica que son impulsados por un motor con su rotor de discos de corriente continua de reacción rápida. El pasador se mueve hacia arriba en ensayos de tracción y hacia abajo en ensayos de compresión a una velocidad constante. La fuerza de ensayo se mide mediante registradores de fuerza (tiras extensiométricas) de alta precisión. Richards (1990) fija el valor mínimo de resistencia a la compresión en 0,350 MPa.

3.3.3. Resistencia a la abrasión

El ensayo de abrasión normalizado (ASTM D-3402-93) presenta el inconveniente de requerir entre 25 y 50 kg de muestra. Los ensayos de laboratorio se llevaron a cabo con un pequeño tambor manteniendo tanto las proporciones del tambor como la relación volumen de muestra a volumen de huecos. Este tambor tiene unas dimensiones interiores de 42 mm de altura por 58 mm de diámetro y se ajusta con tornillos. Se cargan aproximadamente 17 g de briquetas en el tambor y una vez cerrado se hace girar durante 1 hora a 40 r.p.m.

La carga obtenida se pasa por un tamiz de 0,8 mm y la cantidad de material recogido por encima de estos tamices se refiere a la masa total y se obtiene el valor en porcentaje de la resistencia a la abrasión de las briquetas.

Se considera aceptable un valor por encima del 95 % (Richards, 1990).

3.3.4. Resistencia al agua

Se realizó un ensayo de inmersión de las briquetas para evaluar, por una parte, la resistencia a la desintegración, y por otra, su capacidad de absorción de agua.

Se introdujo la briqueta en agua fría y se presionó normalmente con los dedos a intervalos de 10 min. De aquí se deduce la tendencia y el tiempo que le cuesta deshacerse. Si la briqueta supera 30 min de inmersión, se retira, se seca cuidadosamente para eliminar la humedad exterior y se pesa para calcular el tanto por ciento de agua absorbida.

El índice de resistencia al agua (WRI) se calcula como $WRI=100 - (\text{tanto por ciento de agua adsorbida después de 30 min de inmersión})$. El índice admitido para briquetas combustibles es de un valor mínimo de 95 para el WRI (Richards 1990).

3.4. Instalaciones experimentales

3.4.1. Reactor de lecho fijo a escala de laboratorio

La instalación utilizada para pirolizar los materiales de partida se muestra en la Figura 3.4.1 y consta básicamente de un reactor de lecho fijo vertical construido con tubo de acero inoxidable de 20 mm de diámetro interno y 400 mm de longitud con capacidad para trabajar con cantidades de muestras desde miligramos hasta 25 g.

El gas de arrastre, Ar, se precalienta antes de llegar a la muestra; se utiliza un controlador de temperaturas TOHO TM105 con el fin de asegurar un control óptimo de la temperatura en el lecho; para conocer la temperatura se coloca longitudinalmente un termopar en la zona central del reactor.

Los productos que salen del reactor, tanto líquidos como gaseosos, pasan por trampas sucesivas, la primera se encuentra refrigerada a 0 °C donde los gases se expanden y enfrían y se acumula la mayor parte de los condensados, la segunda es un colector de líquidos que recoge el resto de los condensados. Finalmente se hacen pasar por un filtro para evitar el paso de partículas al sistema analítico.

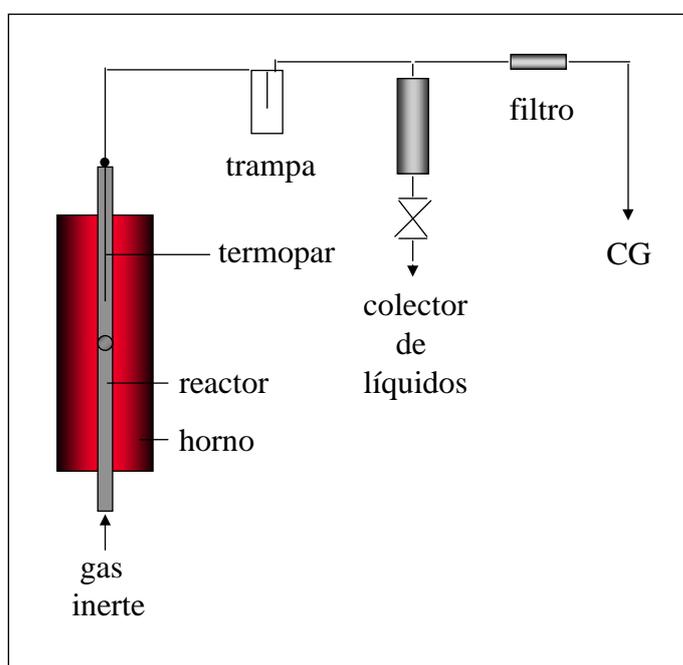


Figura 3.4.1 *Instalación experimental utilizada para los ensayos de pirólisis*

3.4.2. Reactor tubular de cuarzo

Las muestras, en cantidad de aproximadamente 1 g, se calentaron en un horno Watlow de fibra cerámica de 440 W regulado con un programador de temperatura Eurotherm 2408.

El reactor utilizado se muestra en la Figura 3.4.2, tiene 400 mm de longitud y 15 mm de diámetro interno y está provisto de una zona de precalentamiento rellena de anillos cerámicos.

La muestra se coloca sobre una base de lana de cuarzo y el termopar se inserta por la parte inferior, de modo que se mida la temperatura de la base inferior de la briqueta. El filtro se coloca como sistema de seguridad para que los gases lleguen limpios al espectrómetro de masas descrito en el apartado 3.2.6.

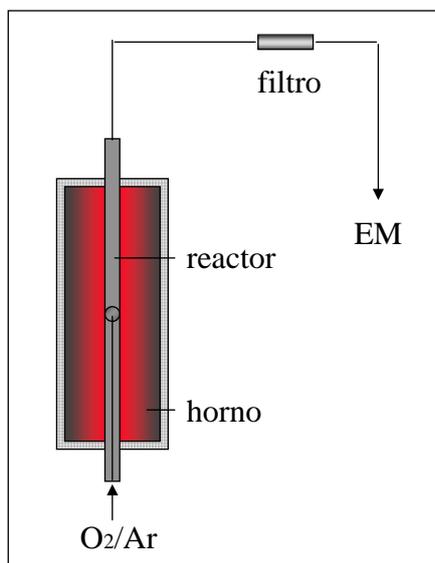


Figura 3.4.2 *Instalación experimental utilizada para los ensayos de combustión*

3.4.3. Cámara de combustión

La instalación experimental utilizada consta de los siguientes elementos: cámara de combustión, elemento calefactor, controlador de temperaturas asociado a la resistencia y termopar situado en la muestra.

A continuación se describe con más detalle cada uno de las partes que constituyen la cámara de combustión utilizada que pertenece al Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza.

La cámara de combustión es un recinto en forma de paralelepípedo, de dimensiones 750 x 750 x 700 mm. La puerta dispone de un cristal vitrocerámico que permite visualizar el interior. En la parte superior de la muestra se sitúa una campana que recoge y evacua los gases.

Las briquetas se colocaron en una cestilla de 70 mm de lado que está construida de malla de acero inoxidable. La temperatura de la muestra se registra continuamente con el

termopar situado en el centro de la cestilla. El elemento calefactor está formado por una resistencia eléctrica enrollada en forma de cono truncado para conseguir altos flujos de calor en una superficie enfrentada con ella directamente. Esta resistencia permite alcanzar potencias de hasta 4840 watios. Un controlador de temperaturas Eurotherm 2408 permite la programación de distintas rampas de calentamiento.

En la Figura 3.4.3 se muestra el esquema general de la instalación y de las distintas partes de la misma.

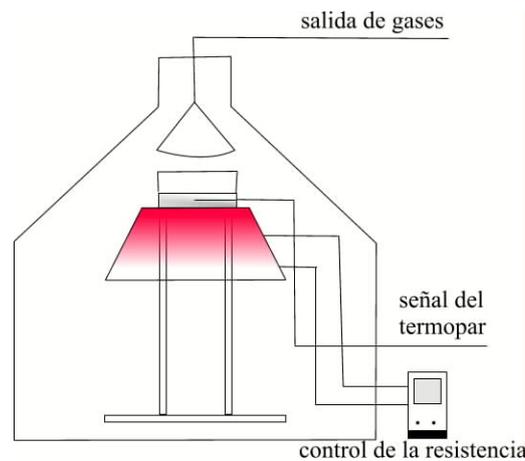


Figura 3.4.3 Cámara de combustión

3.5. Carbonización de los materiales de partida

Los materiales de partida se carbonizaron en el reactor de lecho fijo descrito en el apartado 3.4.1. Este reactor se alimenta con una cantidad de sólido que varía entre 10 y 25 g dependiendo de las características del material que se carboniza en cada caso. La velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min hasta alcanzar la temperatura prefijada. El lecho se barrió con un flujo de 86 a 100 ml/min de argón.

En esta instalación se pirolizaron el carbón y la biomasa juntos o separadamente. El carbón se trató térmicamente a 500, 550, 600, 650 y 700 °C con objeto de elegir la mejor temperatura de desulfuración basada en el contenido de azufre/termia. Sin embargo, la biomasa se carbonizó a 400 y 600 °C con objeto de buscar la temperatura mínima a la que se reducen suficientemente los volátiles para que las briquetas preparadas con estos materiales sean consideradas como combustibles sin humo. Además, también se co-

carbonizaron mezclas de carbón y biomasa para estudiar si estos materiales mejoraban las propiedades de los materiales tratados por separado.

Por último, se aumentó la proporción relativa de biomasa en la mezcla con objeto de mejorar las características del combustible, especialmente respecto al contenido en azufre y a las emisiones de SO_2 que proceden de la combustión de estos materiales de manera que los co-carbonizados contengan además de un 50, un 33 y un 25 % de carbón.

3.6. Preparación de briquetas

Dependiendo del material carbonoso empleado se utiliza uno de los dos esquemas mostrados en la Figura 3.6.1 cuya diferencia se basa en pirolizar de modo conjunto o separadamente el carbón y la biomasa.

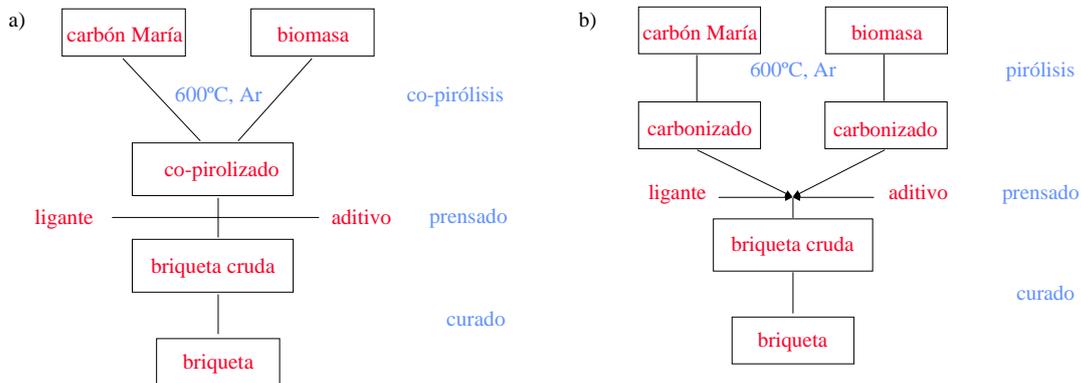


Figura 3.6.1 Esquemas de briqueteado, a) de co-pirólisis, b) de pirólisis por separado

3.6.1. Mezclado

A una mezcla homogénea de los materiales carbonizados se le añadió la cantidad de ligante necesaria para conferir a las briquetas las mejores propiedades finales.

Hay materiales carbonizados que requieren la adición de un sorbente de calcio para mejorar las propiedades finales de las briquetas. Una dispersión de calcio adecuada en las briquetas de humatos se consigue si se mezcla primero el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con el ligante y después se añade el carbonizado. Cuando se utilizan melazas se prepara una mezcla homogénea del carbonizado con la caliza y después se añade el ligante para evitar en lo posible que el aditivo de calcio y las melazas reaccionen antes de mojar la mezcla.

3.6.2. Prensado

La mezcla obtenida se introduce a temperatura ambiente en la prensa hidráulica de pistón con molde que se muestra en la Figura 3.6.2 aplicando 125 MPa de presión. Las briquetas preparadas tienen forma cilíndrica con dimensiones aproximadas de 10,5 mm de diámetro y 13,5 mm de longitud; las variaciones dependen de los materiales utilizados en la aglomeración. Las briquetas crudas obtenidas pesan aproximadamente 1,2 g y se curan posteriormente con objeto de mejorar sus propiedades mecánicas.



a)



b)

Figura 3.6.2 Prensa hidráulica, a) vista general, b) detalle de la matriz

3.6.3. Curado

Las briquetas crudas se curaron al aire, variando el tiempo de 0 hasta 72 h y la temperatura entre 95 y 200 °C. Las briquetas preparadas con humatos se sometieron a variaciones de humedad programadas en la cámara climática que se describe en el apartado 3.6.3.2.

Las briquetas curadas térmicamente, sin aporte de humedad adicional, se trataron en una estufa convencional o en el reactor tubular de cuarzo descrito en el apartado 3.4.2 para conocer el efecto de la atmósfera, de la temperatura y del tiempo de curado.

3.6.3.1. Curado en reactor tubular de cuarzo

Se introdujo una briqueta en el reactor descrito en 3.4.2. Se calentó hasta 200 °C con una rampa de calentamiento de 2 °C/min y se mantuvo a esta temperatura durante un periodo de tiempo de 0-4 h. El flujo utilizado fue de 50 cm³/min de una mezcla de O₂/Ar con un 21 % de O₂ y la presión de trabajo se mantuvo a 0,152 MPa. Los gases se registran a la salida con el espectrómetro de masas descrito en el apartado 3.2.6; se siguieron las señales m/e 12, 14, 15, 16, 17, 18, 22, 26, 27, 28, 30, 31, 32, 40, 42, 43 y 44 que corresponden a las moléculas indicadas en la Tabla 3.2.1.

En general, cada señal m/e se debe a más de una especie y ésto puede complicar bastante la interpretación de resultados. Sin embargo, hay especies que pertenecen a un compuesto mayoritario en un proceso concreto y se pueden asignar específicamente a ese compuesto sin cometer errores importantes.

La espectrometría de masas es una técnica especialmente sensible con la que se obtienen una serie de ventajas. También presenta algún inconveniente; por ejemplo las variaciones en la sensibilidad del detector con el tiempo. Esto supone un problema si se quieren comparar señales, pertenecientes a muestras distintas, de una forma semicuantitativa. Por este motivo se ha utilizado como factor de normalización el máximo de la intensidad total detectada para cada experiencia. Se ha asumido que el tiempo en el que transcurre el experimento es lo suficientemente corto para que no tengan lugar variaciones de detección importantes (Arenillas, 1998). Los ensayos realizados a este respecto mostraron la alta repetibilidad de los análisis realizados.

Tabla 3.2.1 Estructuras asociadas a las señales seguidas por EM

Señal m/e	especies correspondientes	estructuras asociadas
12	C ⁺	estructuras de carbono
14	CH ₂ ⁺ , N ⁺ , N ₂ ⁺⁺ , CO ⁺⁺	metilo, metileno, grupos nitrogenados, carbonilo
15	CH ₃ ⁺	metilo, N-etilamina

16	O^+ , NH_2^+ , O_2^{++}	metilo, nitroderivados, epóxidos, N-óxidos
17	OH^+ , NH_3^+	ácidos, especialmente aromáticos, hidroxilaminas, N-óxidos, nitroderivados, alcoholes terciarios
18	H_2O^+ , NH_4^+	alcoholes, ciertos ácidos, aldehídos, cetonas, lactonas y éteres cíclicos
22	CO_2^{++}	ác. carboxílicos
26	$C_2H_2^+$, CN^+	aromáticos y nitrilos
27	$C_2H_3^+$, HCN^+	vinilo terminal, ciertos ésteres etílicos y N- etilamidas, fosfatos de etilo
28	$C_2H_4^+$, CO^+ , N_2^+ , $HCNH^+$	ciclohexenos, ésteres etílicos.
30	CH_2O^+ , $CH_2NH_2^+$, NO^+ , $C_2H_6^+$, $N_2H_2^+$	etilalcano, compuestos polimetilados, éteres cíclicos, lactonas, alcoholes primarios
31	CH_3O^+ , $CH_3NH_2^+$, $N_2H_3^+$	ésteres y éteres metílicos, alcoholes primarios, N-metilaminas, hidracidas
32	O_2^+ , CH_3OH^+ , S^+ , $N_2H_4^+$	ésteres y éteres metílicos, sulfuros, peróxidos cíclicos
40	$C_3H_4^+$, CH_2CN^+ , Ar^+	propino, cianometilo, argon
42	$C_3H_6^+$, $C_2H_2O^+$, CON , $C_2H_4N^+$	ésteres propílicos, butilcetonas, butilaromáticos, metilciclohexenos, acetatos, acetamida, ciclohexenonas, cetonas α,β - insaturadas
43	$C_3H_7^+$, $C_2H_3O^+$, $CONH^+$	propilo, cicloalcanos, cicloalcanonas, cicloalquilaminas, cicloalcanoles, butilaromáticos
44	CO_2^+ , $C_2H_6N^+$, $C_2H_4O^+$, $C_3H_8^+$	ác. carboxílicos, N-etilaminas, cicloalcanoles, éteres cíclicos, etilenacetales, propilalcanos,

Para una interpretación correcta de los resultados hay que tener en cuenta que cada especie iónica posee en el detector un factor de respuesta distinto y característico. Por lo tanto, sin los pertinentes calibrados para el cálculo de los factores de respuesta, sólo se puede hablar de análisis cualitativo y este análisis se basa únicamente en el estudio y la comparación de la forma de las curvas registradas en el tiempo y de las temperaturas a las que aparecen los máximos de emisión de los compuestos estudiados.

Si se analizan las áreas de algunas señales se puede considerar como un análisis semicuantitativo, ya que la cantidad presente de un compuesto es proporcional a la señal una vez normalizada. Es posible comparar un mismo compuesto perteneciente a distintas muestras ya que el factor respuesta de ese compuesto, aún siendo desconocido, es siempre el mismo. Sin embargo, en una misma muestra no se puede afirmar si un fragmento se emite en mayor o menor proporción que otro durante el mismo proceso, ya que el factor de respuesta es distinto, y por lo tanto las señales no son comparables.

3.6.3.2. Curado en cámara climática

Se utilizó una cámara de ensayos térmicos y climáticos de la firma comercial CCI modelo FCH-W que puede variar la humedad relativa de 5 a 99 % (± 1 %) y la temperatura de 0 a 100 °C ($\pm 0,1$ %), su capacidad es de 400 l. Esta cámara está controlada por un microprocesador que permite la generación automática de rampas. Se estudió la influencia de la humedad en el curado fijando la temperatura a 95°C, con humedades relativas de 50, 65 y 85 %.

3.6.3.3. Estudio del curado por descomposición a temperatura programada (DTP)

Para la realización de estos experimentos se introdujo una briqueta en el reactor descrito en el apartado 3.4.2. Se calentó hasta 600 °C con una rampa de 10 °C/min y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos. A continuación se aumentó la temperatura con la misma rampa hasta 850 °C y se mantuvo esta temperatura constante durante otros 60 minutos. La presión de trabajo fue de 0,152 MPa y el flujo de argón de 50 ml/min. Los gases se analizaron a la salida con el espectrómetro de masas descrito en el apartado 3.2.6 siguiendo las mismas relaciones m/e que en los ensayos de curado.

3.7. Combustión de las briquetas

Las briquetas se quemaron en mufla, en un reactor de cuarzo y en cámara de combustión para simular las condiciones de una combustión en parrilla; la retención del azufre en las cenizas se calculó teniendo en cuenta el azufre inicial y final presentes en los sólidos.

3.7.1. Ensayos en reactor de cuarzo

Una briketa introducida en el reactor descrito en 3.4.2. se calentó desde temperatura ambiente hasta 800 °C a velocidades de calentamiento de 10, 20 o 30 °C/min durante todo el experimento. Otras combustiones se realizaron con calentamiento externo sólo hasta que las briquetas comenzaron su ignición, posteriormente se retiró el aporte de calor.

El análisis de los gases de combustión de las briquetas se realizó por EM. La mezcla de reacción de O₂/Ar contenía el 21 % de oxígeno. Con el espectrómetro de masas descrito en el apartado 3.2.6 previamente calibrado se siguieron las moléculas O₂, CO, CO₂, SO₂ y se analizó la evolución del SO₂.

3.7.2. Ensayos en cámara de combustión

Se realizaron distintos ensayos de combustión con el montaje mostrado en el apartado 3.4.3.

Se utilizaron en cada experimento unos 25 g de briquetas y se estudió la influencia en la evolución de la combustión de la velocidad de calentamiento, del calcio añadido, del contenido y naturaleza de la biomasa empleada; así como la retención de azufre y el contenido de carbono en las cenizas.

4. MATERIALES UTILIZADOS

4. MATERIALES UTILIZADOS

4.1. Materiales de partida

Para la preparación de briquetas bien compactadas y de calidad es necesario realizar una formulación cuidadosa teniendo en cuenta los materiales disponibles. Para ello deben considerarse tanto las propiedades físicas como químicas de los materiales utilizados.

4.1.1. Materiales carbonosos

En este trabajo se han utilizado dos muestras diferentes de carbón María (M1 y M2) y cuatro biomásas distintas, serrín (S), paja (P), huesos de oliva (O) y cáscara de almendra (A).

La humedad es una característica de los materiales utilizados como alimentación que, como se ha explicado en el Capítulo 2, influye considerablemente en la aglomeración y determina la elección de un determinado proceso de briqueteado. Los resultados del análisis inmediato y de la potencia calorífica de los materiales citados se muestran en la Tabla 4.1.1.

Tabla 4.1.1 *Análisis inmediato de los materiales de partida (ea)*

muestra	Humedad (%)	Cenizas (%)	Volátiles (%)	C fijo (%)	P.C.S. ^a (MJ/kg)
M1	17,7	17,2	30,4	34,7	23,3
M2	14,5	9,6	37,5	38,4	24,9
S	9,8	2,9	77,8	9,5	20,5
P	9,5	7,9	68,3	14,3	18,1
O	10,2	2,1	70,4	17,3	20,0
A	9,2	2,4	70,2	18,2	20,2

^abase seca

En esta Tabla se observan diferencias importantes entre el análisis inmediato de las muestras de carbón y biomasa, las mayores están en el contenido de volátiles y carbono fijo. La humedad del carbón es superior a la de las biomásas que varía entre el 9 y el 10 %; estos valores serían adecuados para briquetear sin la necesidad de un ligante. Los carbones M1 y M2, que son carbones de producción, se diferencian principalmente en el contenido de cenizas ya que M2 es un carbón lavado. La potencia calorífica de estos carbones es superior a los de las distintas biomásas y se encuentran en la parte alta de las potencias caloríficas de carbones minerales de bajo rango.

En la Tabla 4.1.2 se muestra el análisis elemental, las relaciones atómicas O/C e H/C y el contenido de azufre/termia de los materiales de partida.

Tabla 4.1.2 *Análisis elemental de los materiales de partida (base seca).*

muestra	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O _{dif} (%)	O/C	H/C	%S/th (g/kcal)
M1	56,5	2,0	0,5	8,4	11,7	0,16	0,42	1,51
M2	63,2	3,0	0,8	6,6	15,2	0,18	0,57	1,17
S	46,0	6,2	0,1	0,0	44,5	0,72	1,62	0,00
P	44,8	4,8	0,4	0,0	41,3	0,69	1,30	0,00
O	50,2	5,1	0,8	0,1	41,5	0,62	1,23	0,01
A	50,1	5,2	0,5	0,0	41,6	0,62	1,25	0,00

Una de las ventajas de la utilización de los residuos de la biomasa como fuente de energía frente al carbón es su bajo y nulo contenido de nitrógeno y azufre, respectivamente. Esta es la característica más relevante de las biomásas que hace que se minimicen los problemas de tipo ambiental durante su combustión. Para preparar briquetas de calidad se rebaja el elevado contenido de azufre del carbón, en este caso mezclándolo con biomásas de análoga potencia calorífica y nulo contenido de azufre. La biomasa de menor contenido en carbono es la paja, lo que se traduce en una menor potencia calorífica debido a su alto contenido en cenizas, por lo que, en principio, será la menos adecuada de las cuatro biomásas estudiadas para utilizarla como combustible. También son destacables en la Tabla 4.1.2 las altas relaciones atómicas O/C e H/C de las biomásas con respecto a los valores obtenidos para las muestras de carbón.

Los datos correspondientes a los análisis de azufre total, orgánico, pirítico y de sulfatos de los carbones se presentan en la Tabla 4.1.3 e indican que el descenso del azufre total se debe fundamentalmente a la disminución del azufre pirítico que se ha reducido por lavado.

Tabla 4.1.3 *Análisis de las formas de azufre de los carbones M1 y M2 (% base seca)*

muestra	S _T	S _{org}	S _{pirítico}	S _{sulfatos}
M1	8,4	5,8	2,3	0,3
M2	6,6	5,9	0,5	0,2

Se analizaron también las cenizas de los materiales de partida para estudiar la influencia de los elementos que las constituyen en la fijación del azufre (Xin, 1996; Fu, 1993). La materia mineral presente en especies vegetales es mucho menor, normalmente, que la contenida en el carbón. La materia inorgánica de la biomasa puede ser de dos tipos:

- a) Constitutiva de los tejidos vegetales que muestra pequeñas variaciones y desempeña una función de endurecimiento de la estructura vegetal en la que predominan los siguientes cationes y aniones: Ca, Mg, K, Fe, CO₃²⁻, PO₄³⁻ y SiO₄⁴⁻.

b) Proveniente de una fuente externa, caso de residuos agrícolas almacenados durante largos periodos de tiempo.

En la Tabla 4.1.4 se muestran los resultados del análisis cuantitativo de las cenizas de los materiales de partida que se han realizado por Espectroscopia de Emisión ICP.

Tabla 4.1.4 *Análisis de las cenizas de los materiales de partida, %*

muestr	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅
a								
M1	36,1	26,1	17,3	6,8	0,6	2,0	1,6	n.d.
M2	34,3	17,2	13,8	9,9	0,7	3,8	3,5	n.d.
S	2,1	74,9	3,2	11,9	0,2	2,2	1,2	0,43
P	0,3	59,0	0,7	5,4	1,8	17,9	3,3	1,97
O	3,7	32,9	6,3	12,8	0,7	23,7	5,3	3,67
A	2,7	7,1	2,3	25,2	0,4	22,6	4,7	8,39

n.d.: no determinado

Los análisis de esta Tabla marcan diferencias en el contenido de los distintos elementos del carbón y de las biomásas, especialmente en el caso del hierro y el aluminio que son más abundantes en el carbón. Se observa como el calcio, que es un elemento característico para fijar el azufre, (Uemiya, 1995; Xin, 1996) se encuentra en mayores proporciones en las cenizas de serrín, huesos de oliva y cáscara de almendra. La paja es la biomasa que presenta el menor contenido de calcio. Calculadas las relaciones atómicas de los elementos Fe, Si, Al, Ca se predice principalmente la formación de CaSO₄ y en menor proporción CaFe₃(SiO₄)₂OH (Xin, 1996). La presencia de sodio puede promover la formación de compuestos ternarios estables, mejorando la difusión de los cationes en los sólidos (Fu, 1994).

Granulometría

Uno de los factores de mayor importancia en la aglomeración es el tamaño de partícula de los materiales ya que, entre otras, influye sobre las siguientes propiedades: la densidad de la mezcla, la resistencia de los aglomerados, las características térmicas, el comportamiento frente a la ignición y la combustión. Es conocido que una distribución de tamaños variada con una proporción alta de tamaños, entre 1-2 mm, favorece un buen briqueteado (Braunkohlen, 1996; Ji, 1999).

Las granulometrías de los materiales, excepto de la paja que no se ha realizó por su forma física, se muestran en la Tabla 4.1.5.

Tabla 4.1.5 Granulometría de los materiales de partida, %

tamaño (mm)	<0,1	0,1-0,2	0,2-0,5	0,5-1,0	1,0-2,0	2,0-3,2	3,2-5,0	>5
María 1, M1	5,8	6,0	11,9	11,8	18,7	21,1	18,5	6,2
María 2, M2	11,2	8,3	19,3	19,0	25,6	15,0	1,5	0,1
Serrín, S	0,1	1,9	18,6	48,9	24,6	4,1	0,5	1,3
Huesos de oliva, O	0,0	0,0	0,1	0,6	36,5	58,2	4,6	0,0
Cáscara de almendra, A	1,0	1,4	4,8	20,5	68,3	4,0	0,0	0,0

Estas distribuciones, con amplia representación de tamaños hasta 2 mm, presentan buenas características para su aglomeración. La granulometría del serrín corresponde directamente al material como recibido; sin embargo, los carbones, los huesos de oliva y la cáscara de almendra se trituraron. Su distribución final para tamaños menores de 1 mm tenía como fracción mayoritaria la 0,5-1 mm.

Teniendo en cuenta las caracterizaciones realizadas se eligieron las biomásas, serrín, huesos de oliva y cáscara de almendra porque presentaban valores adecuados tanto de carbono fijo como de potencia calorífica y tenían una granulometría aceptable para producir una buena aglomeración, como ya se mencionó en el Capítulo 2.

Espectroscopia Infrarroja

Con objeto de completar la caracterización de los materiales se realizó un estudio por espectroscopia infrarroja. Los espectros infrarrojos del carbón María estabilizado al aire y del carbón desmineralizado que se muestran en la Figura 4.1.1 permiten identificar la materia mineral y las estructuras orgánicas presentes en este carbón.

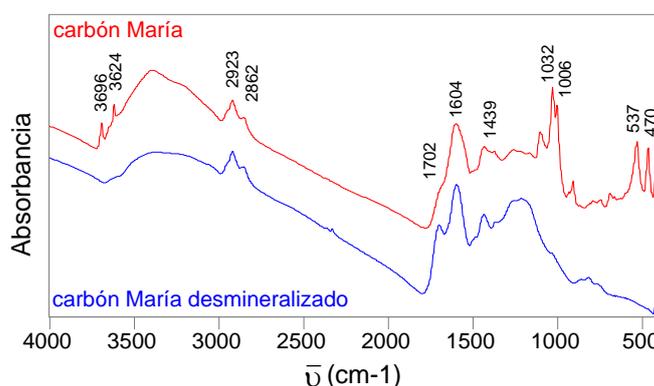


Figura 4.1.1 Espectro infrarrojo del carbón seleccionado

Como se observa en la Figura 4.1.1 el carbón María muestra el espectro típico de un carbón con un alto contenido de materia mineral, principalmente caolinita (a 3696 cm^{-1} aparece la

banda asociada a la vibración de tensión del enlace O-H unido a Al, a 1032 cm^{-1} la vibración que se atribuye al enlace Si-O-Si, a 1006 y 537 cm^{-1} las vibraciones correspondientes a Si-O-Al y, por último, a 470 y 427 cm^{-1} las bandas que se atribuyen a las vibraciones de los enlaces Si-O). La desmineralización del carbón permite observar mejor las estructuras orgánicas, especialmente las que aparecen a números de onda más bajos, como las vibraciones de los hidrógenos aromáticos fuera del plano, que quedan enmascaradas con la presencia de materia mineral. La materia orgánica que constituye el carbón presenta vibraciones de tensión a 2923 y 2862 cm^{-1} y de deformación a 1439 cm^{-1} que se atribuyen a hidrógeno alifático. Se observa, además, una banda a 1702 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de tensión del enlace C=O de grupos carboxilo y vibraciones de tensión a 1032 cm^{-1} atribuidas a enlaces C-O de estructuras oxigenadas tipo éter. Además, también presenta una banda muy intensa a 1604 cm^{-1} que se refuerza debido a la presencia de grupos polares unidos a enlaces C=C.

En la Figura 4.1.2 se presentan los espectros del serrín, de los huesos de oliva y de la cáscara de almendra.

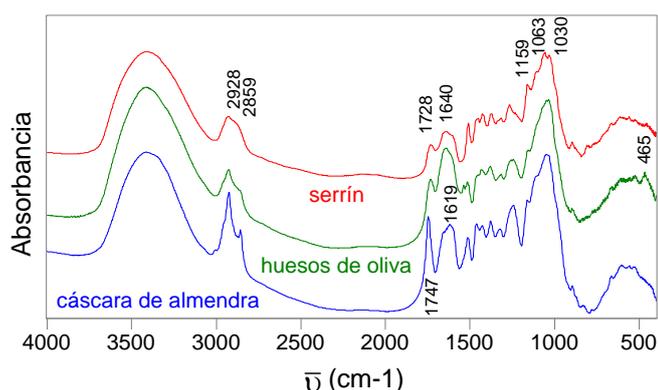


Figura 4.1.2 *Espectro infrarrojo del serrín, los huesos de oliva y la cáscara de almendra*

El espectro infrarrojo del serrín de la Figura 4.1.2 muestra la notable presencia de estructuras tipo lignina con una banda intensa y ancha a 3405 cm^{-1} que es característica de enlaces hidroxilo asociados que participan en la formación de puentes de hidrógeno; a 2928 cm^{-1} se observa la vibración de tensión de las estructuras alifáticas CH_3 y a 2859 cm^{-1} la de las estructuras CH_2 cuya correspondiente vibración de deformación aparece a 1463 cm^{-1} . A 1728 cm^{-1} se presenta la vibración de los enlaces carbonilo de ésteres y a 1063 y 1030 cm^{-1} pueden aparecer vibraciones pertenecientes tanto a materia mineral como orgánica, la vibración de tensión del enlace C-O de éteres y alcoholes pueden aparecer solapadas con las vibraciones asociadas a silicatos. En los alrededores de 1600 cm^{-1} aparece la vibración de tensión de los enlaces C=C. Lo más relevante del

utilizado con éxito en las industrias metalúrgica, farmacéutica y de fertilizantes; en el caso del carbón, como es un producto de bajo costo, deben encontrarse ligantes baratos que produzcan aglomerados de calidad.

Dado el contenido de volátiles de la biomasa y del azufre del carbón se requiere una etapa controlada de pirólisis que se describirá en el apartado 4.2. La naturaleza que caracteriza los carbonizados hace necesaria la adición de ligante para facilitar la unión interparticular y preparar briquetas con propiedades mecánicas adecuadas.

Como ligantes para el desarrollo de este trabajo, se eligieron humatos y melazas por cumplir bastantes de los requisitos exigidos para ser considerados como ligantes eficaces, Capítulo 2. Se caracterizan por tener agua en su composición lo que afecta a la textura del material, producen reacciones de hidrólisis, estabilizan coloides por hidratación formando complejos químicos y son capaces de ionizarse. Además, el agua no sólo potencia la formación de enlaces de hidrógeno debido a la afinidad de los átomos de hidrógeno por los átomos electronegativos (O, N), sino que produce también una acción física de dispersión del soluto debido a la actividad de las moléculas de agua en la superficie.

4.1.2.1. Humatos

Los ácidos húmicos se forman en la naturaleza por descomposición de materiales orgánicos bajo influencia atmosférica o en el laboratorio por acción química. Son una fracción obtenida de las sustancias húmicas que se caracterizan por su color de amarillo-marrón a marrón oscuro, ser insolubles en agua, solubles en medio básico y reprecipitar con ácidos. En general, no son sustancias uniformes químicamente, son coloides reversibles hidrofílicos de carácter predominantemente aromático y con pesos moleculares entre 300-10000 umas (Wen, 1986). Están constituidos por una mezcla de ácidos orgánicos que se producen por la oxidación controlada de los materiales carbonosos. Su estructura responde a anillos cíclicos condensados, la mayoría aromáticos, ácidos bencenocarboxílicos hidroxisustituídos, fenoles, carbonilos, ácidos alifáticos dicarboxílicos e incluso algún monocarboxílico. A partir de los carbones de bajo rango se producen ácidos húmicos que están en forma de sales alcalinas solubles (Yildirim, 1997).

La preparación de humatos utilizada en este trabajo es un producto comercial, Humita-15, que como ya se ha mencionado contiene un 15 % de ácidos húmicos. En la

Tabla 4.1.6 se muestran los análisis de los ácidos húmicos secos a partir de la disolución precipitada con HCl 12 N y purificada.

Tabla 4.1.6 *Análisis de los ácidos húmicos*

Humita-15	Humedad (%)	Cenizas (%)	Volátiles (%)	C fijo (%)	Análisis elemental (%) ^a					P.C.S. ^b (MJ/kg)
					C	H	N	S	O _{dif}	
solución	78,9	7,2	7,5	6,4	58,5	3,7	0,9	1,7	35,2	15,4
precipitado	8,7	3,3	41,2	46,8	63,6	4,0	1,0	1,5	29,9	18,5

^a base seca y sin cenizas; ^b base seca

De esta Tabla se deduce que al precipitar y purificar los ácidos húmicos aumenta el contenido de carbono, la potencia calorífica y disminuye ligeramente el azufre. También disminuye el contenido de cenizas lo que indica que se han disuelto ciertos minerales a temperatura ambiente con HCl 12 N como los carbonatos.

En la Figura 4.1.4 aparecen los espectros de los humatos comerciales que se caracterizan por ser solubles y de los ácidos húmicos precipitados, insolubles en agua.

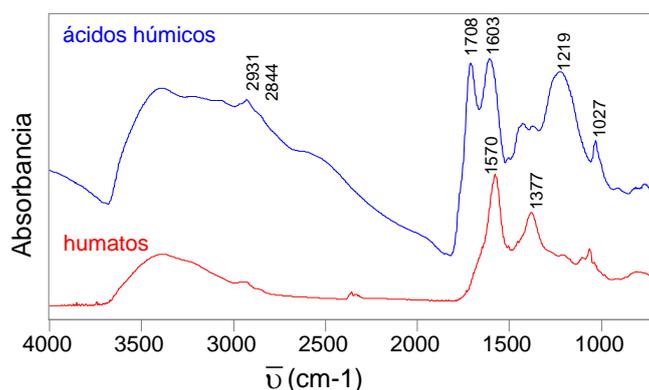


Figura 4.1.4 *Espectro infrarrojo de los humatos y de los ácidos húmicos*

Como ya se esperaba, debido al tratamiento al que se han sometido y a su distinto comportamiento frente al agua, los espectros de la Figura 4.1.4 muestran diferencias en su estructura molecular. Los humatos presentan a 1570 cm^{-1} la banda característica de los carboxilatos solapada con la de los enlaces carbono-carbono aromáticos. Los ácidos húmicos, precipitados con ácido clorhídrico, tienen la vibración de los enlaces C=O de los ácidos carboxílicos y del doble enlace carbono-carbono a 1708 y a 1603 cm^{-1} respectivamente.

Tanto los humatos como los ácidos húmicos tienen una banda muy ancha en los alrededores de 3400 cm^{-1} que se atribuye a la vibración de tensión de los enlaces hidroxilo asociados y a 2931 y 2844 cm^{-1} las vibraciones de tensión características de las estructuras C-H alifáticas. Los humatos tienen una banda ancha en los alrededores de 1219 cm^{-1} que corresponde a los enlaces C-O característicos de estructuras polares que pueden ser tanto alcoholes como éteres.

El espectro de los ácidos húmicos muestra analogías considerables con el carbón María desmineralizado, aparecen las vibraciones de los enlaces C-H alifáticos, del enlace C=O de los grupos carboxilo y del doble enlace carbono-carbono aromático. Presumiblemente serán las vibraciones asociadas a estructuras oxigenadas las que formaran interacciones carbonizado-ligante.

La preparación de las briquetas se realizó con humatos por la insolubilidad de los ácidos húmicos en agua cuya pasta no resulta adecuada para la aglomeración.

4.1.2.2. Melazas

Desde hace unos años se está utilizando en la producción de briquetas sin humo porque proporcionan una buena resistencia y una combustión limpia (Young^a, 1993; Burchill, 1994; Hernández, 1995; Thoms^(a,b), 1999), sin embargo, no se conoce con exactitud la físico-química de los procesos que intervienen en su actuación como ligante y su utilización se ha basado en criterios empíricos.

Las melazas de caña y remolacha difieren en su composición química, además, las melazas de caña son ligeramente más ácidas, con un pH entre el 5,5 y 6,5 y las de remolacha son ligeramente alcalinas, con un pH entre el 7,5 y el 8,6. La composición química media de las melazas de caña y de remolacha se muestra en la Tabla 4.1.7 (Schiweck, H. en Ullmann 1994).

Tabla 4.1.7 Composición química de las melazas de caña y de remolacha

melazas de caña		melazas de remolacha	
constituyente	%	constituyente	%
agua	20,00	agua	16,50
azúcares	62,00	azúcares	53,00
sustancias nitrogenadas	10,00	resto de orgánicos	19,00
ácidos combinados	3,00	<i>cenizas</i>	
<i>cenizas</i>		SiO ₂	0,10
SiO ₂	0,50	K ₂ O	3,90
K ₂ O	3,50	CaO	0,26
CaO	1,50	Na ₂ O	1,30
Na ₂ O, FeO ₃	0,20	Fe ₂ O ₃	0,02

En la Tabla 4.1.8 se muestran los análisis realizados a las melazas de caña utilizadas como ligantes.

Tabla 4.1.8 Análisis de las melazas de caña

	Humeda d (%)	Ceniza s (%)	Volátil s (%)	C fijo (%)	Análisis elemental (%) ^a					P.C.S. ^a (MJ/kg)
					C	H	N	S	O _{dif}	
melaza s	29,2	7,9	50,2	12,7	19,8	5,2	3,0	0,9	59,9	15,1

^abase seca

Respecto de la utilización de melazas es necesario tener presente que un almacenamiento durante largo tiempo no es conveniente porque puede producir su descomposición química o microbiológica. Comparando los análisis de los ácidos húmicos de la Tabla 4.1.6 con los de las melazas de la Tabla 4.1.8 se observa un mayor contenido de carbono y un menor contenido de oxígeno en los ácidos húmicos que en las melazas, lo que hace que la potencia calorífica de los ácidos húmicos sea mayor. Sin embargo, el contenido de azufre es mayor en los ácidos húmicos por su procedencia de un carbón con el 4,07 %.

Con objeto de predecir las características enlazantes de este material se ha estudiado el espectro infrarrojo (Beletsky, 1999) representado en la Figura 4.1.5.

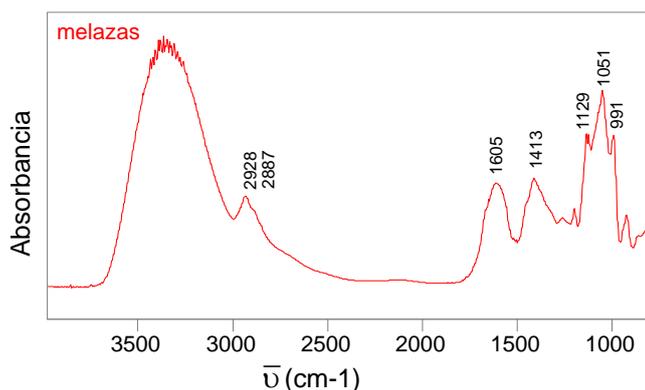


Figura 4.1.5 Espectro infrarrojo de las melazas de caña

En esta Figura se aprecia claramente el alto contenido de humedad de este ligante con una gran banda ancha que aparece alrededor de 3400 cm^{-1} , debida principalmente a las vibraciones de tensión de las estructuras hidroxilo asociadas, o sea, a puentes de hidrógeno que se forman entre alcoholes y agua. La vibración de tensión a 2933 cm^{-1} corresponde a estructuras CH_3 y la de deformación a 1413 cm^{-1} se atribuye tanto a las estructuras alifáticas como a los carbonatos presentes en las melazas. Las bandas que aparecen a 1129 , 1051 y 991 cm^{-1} se asignan principalmente a las vibraciones de tensión simétricas y asimétricas del enlace C-O que está presente en los azúcares que componen las melazas.

Para conocer tanto los enlaces como las interacciones formadas entre el ligante y los materiales carbonosos se seguirán principalmente las bandas que corresponden a las modificaciones de las estructuras oxigenadas que componen las melazas.

4.1.2.3. Almidón

El almidón se ha utilizado como ligante para briquetear carbón vegetal y finos de carbón, para compactar carbón y madera, para aglomerar antracitas y menudos de coque o simplemente carbón. En la bibliografía se encuentran datos que hablan de almidón modificado térmicamente entre 180 y 300 °C (Weckwerth, 1990) o de la adición de polímeros cuya mezcla se trata entre 110 y 130 °C (Gryglewicz, 1997); cuando lleva una disolución endurecedora y urea formaldehído se trata a 100 °C durante 6 min (Sciazko, 1998). También se ha utilizado almidón envejecido con bentonita, NaOH y fosfato trisódico, almidón y resinas orgánicas y utilizado como reforzante cuando se mezcla con cemento (Zhao, 1994; Zielinski, 1996).

Los curados ensayados en atmósfera de aire a 110 °C y en atmósfera inerte a 350 °C de briquetas preparadas con carbón y carbonizados de carbón y biomasa indican que las briquetas a la salida de la prensa no alcanzaron una resistencia de manipulación aceptable por lo que no se siguió trabajando con este ligante. En la Figura 4.1.6 se presenta su espectro en el que se observa la vibración de tensión de los enlaces O-H asociados en las proximidades de 3400 cm^{-1} . También aparece a 2930 cm^{-1} la vibración de tensión de los enlaces C-H alifáticos con su correspondiente vibración fuera del plano a 712 cm^{-1} . A 1160 y 1087 cm^{-1} aparecen las vibraciones de tensión asociadas a los enlaces C-O de éteres alifáticos y a 1015 cm^{-1} la de alcoholes.

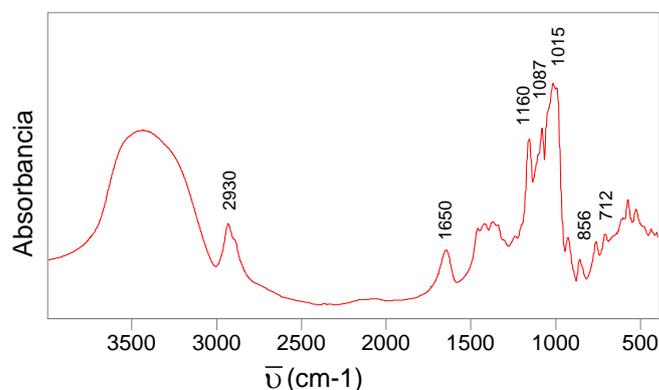


Figura 4.1.6 Espectro infrarrojo del almidón

4.1.3. Aditivos

Como ya se ha mencionado el papel de los aditivos en el briqueteado consiste en mejorar la resistencia de las briquetas por interacciones con el ligante (Blesa, 1999.a), en algunos casos disminuir la emisión de óxidos de azufre e incluso rebajar la temperatura de ignición. Los aditivos mejoran tanto la resistencia mecánica de las briquetas como la duración de la fase de incandescencia reduciendo las emisiones de polvos, hidrocarburos y SO_2 .

En este trabajo se han utilizado hidróxido de calcio y caliza. El hidróxido de calcio se utilizó para preparar briquetas con humatos porque reduce las emisiones de SO_2 con eficacia y produce una combustión incandescente con poca llama (Mall, 1994). Por otra parte es conocido que las melazas se combinan con sustancias minerales produciendo substratos que endurecen rápidamente a temperatura ambiente formando un entramado que

actúa como matriz (Bresler, 1997) por lo que se utilizan compuestos que contienen calcio, bien hidróxido o caliza para retener azufre y endurecer las briquetas.

En la Figura 4.1.7 se muestran los espectros infrarrojos de los aditivos de calcio seleccionados que tienen espectros completamente distintos. El hidróxido de calcio presenta una vibración a 3644 cm^{-1} que se asigna a las vibraciones de tensión de los enlaces hidroxilos libres. Este material se carbonata fácilmente por lo que presenta una banda ancha entre 1400 y 1450 cm^{-1} atribuida a vibraciones de tensión C-O de carbonatos. La caliza presenta las vibraciones típicas de carbonatos a 1424 , 872 y 707 cm^{-1} .

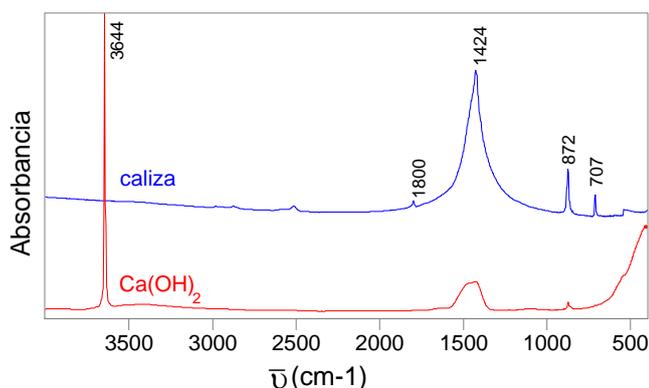


Figura 4.1.7 Espectro infrarrojo del hidróxido de calcio y de la caliza

4.2. Carbonización de los materiales de partida

Los materiales de partida seleccionados se deben sometieron a un tratamiento térmico para mejorar sus características y poder preparar briquetas combustibles que cumplan las normas de calidad comerciales. Se trata de reducir el contenido de volátiles y azufre sin que disminuya la potencia calorífica.

Cuando el carbón se calienta progresivamente en atmósfera inerte, experimenta una serie de transformaciones y reacciones de descomposición que dependen de cada carbón en particular (tipo, tamaño de partícula, historia de los sólidos según la temperatura y el tiempo a que fueron sometidos...) y de las condiciones experimentales (presión de gas inerte utilizado, temperatura alcanzada, velocidad de calentamiento, tiempo de residencia...).

Los productos de la pirólisis son siempre un residuo sólido (semicoque o coque), productos líquidos (alquitranes) y gases de composiciones variables. Generalmente se considera como una destilación destructiva y constituye una vía importante para la obtención de hidrocarburos y combustibles tanto líquidos como gaseosos. El producto mayoritario, sin embargo, es el residuo sólido. En la pirólisis, la presencia de cationes en la parte inorgánica del carbón favorece las

reacciones de formación del residuo o semicoque, limitando así, la conversión y el rendimiento a alquitrán (Morgan, 1984^(a); Morgan, 1984^(b)).

La pirólisis del carbón, además de ser un proceso de conversión, posee cierta potencialidad como vía de desulfuración del carbón (Gray, 1978). En trabajos sobre desulfuración de carbones aragoneses mediante pirólisis se ha estudiado el comportamiento de las formas de azufre durante el proceso de calentamiento a baja temperatura, observando como la pirita del carbón se transforma en pirrotita, así como una notable reducción del contenido de azufre orgánico y total de los semicoques. (Ibarra 1987^{a,b}, 1987^b, 1989).

4.2.1. Pirólisis del carbón a distintas temperaturas

El carbón María, muestras M1 y M2, se pirolizó en la instalación descrita en el apartado 3.4.1. con objeto de buscar la temperatura óptima de pirólisis para lograr un alto grado de desulfuración y reducir el contenido en volátiles. Los materiales pirolizados a 500, 550, 600, 650 y 700 °C se denominarán (M1)5, (M1)5.5, (M1)6, (M1)6.5, (M1)7 cuando el carbón utilizado es M1 y (M2)5, (M2)5.5, (M2)6, (M2)6.5, (M2)7 para el carbón M2.

En la Tabla 4.2.1 se presenta el análisis inmediato y la potencia calorífica de los carbonizados obtenidos a las temperaturas citadas.

Tabla 4.2.1 *Análisis de los carbonizados de carbón obtenidos a distintas temperaturas*

muestra	Humedad (%)	Cenizas (%)	Volátiles (%)	C fijo (%)	P.C.S ^a (MJ/kg)
(M1)5	0,2	22,5	17,7	59,6	23,4
(M1)5.5	0,3	23,6	12,8	63,3	24,6
(M1)6	1,1	28,6	10,2	60,1	24,8
(M1)6.5	0,0	30,4	6,4	63,2	23,8
(M1)7	0,1	29,9	4,6	65,4	22,9
(M2)5	0,1	12,7	15,2	72,0	28,0
(M2)5.5	1,0	11,5	13,1	74,4	29,0
(M2)6	2,0	11,6	11,8	74,6	29,7
(M2)6.5	0,5	12,9	7,6	79,0	29,3
(M2)7	0,4	13,0	5,9	80,7	29,6

^abase seca

En esta Tabla se observa la reducción de volátiles con el aumento de la temperatura, análoga tendencia, pero en sentido inverso, se aprecia para el contenido en carbono fijo. La

potencia calorífica es máxima a temperaturas de pirólisis intermedias dentro del intervalo estudiado.

La Tabla 4.2.2 muestra el análisis elemental, las relaciones atómicas O/C e H/C y el contenido de azufre/termia de los pirolizados del carbón M1 y M2 a distintas temperaturas.

Tabla 4.2.2 *Análisis elemental de los carbonizados de carbón obtenidos a distintas temperaturas, (base seca)*

muestra	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O _{dif} (%)	O/C	H/C	%S/th (g/kcal)
(M1)5	58,2	2,3	0,9	7,7	8,4	0,11	0,47	1,37
(M1)5.5	60,7	2,0	0,7	7,1	5,8	0,07	0,40	1,15
(M1)6	59,3	1,7	0,6	6,9	2,6	0,03	0,34	1,16
(M1)6.5	58,9	1,4	0,5	8,2	0,6	0,01	0,29	1,44
(M1)7	58,9	1,1	0,5	7,9	1,7	0,02	0,22	1,44
(M2)5	68,9	2,6	0,9	5,0	9,9	0,11	0,45	0,75
(M2)5.5	74,0	2,3	1,0	4,4	6,7	0,07	0,37	0,64
(M2)6	76,6	2,1	1,0	4,2	4,3	0,04	0,33	0,59
(M2)6.5	73,7	1,8	0,9	5,3	5,3	0,05	0,29	0,75
(M2)7	78,5	1,5	0,8	4,6	1,5	0,01	0,23	0,65

El contenido de carbono de los pirolizados de M2 tiende a aumentar hasta 600 °C de temperatura. Cuando se piroliza a 650 °C disminuye tanto para el carbón M1 como para el M2. Las relaciones atómicas O/C y H/C de los carbonizados, en general, disminuyen con la temperatura. La tendencia de estos valores hace que se reproduzcan con estos tratamientos cambios análogos a los ocurridos durante los procesos de carbonificación, pérdidas de oxígeno e hidrógeno debido a altas presiones y temperaturas durante largos periodos de tiempo.

El contenido de azufre pasa por un mínimo entre 550 y 650 °C y a 700 °C vuelve a disminuir debido a la estabilización producida con ciertas moléculas orgánicas a temperaturas menores de 650 °C (Bonet, 1994). Una evolución análoga sigue el contenido de azufre/termia cuyos valores reflejan la disminución del contenido de azufre y el aumento de la potencia calorífica hasta 600 °C. La disminución de volátiles y el descenso de azufre es considerable, alcanzándose el 18 % aproximadamente para el carbonizado de M1 y el 36 % para el de M2 por lo que la pirólisis resulta en este caso un procedimiento desulfurante adecuado para carbones de bajo rango con alto contenido de azufre.

La caracterización de las formas de azufre de los carbonizados de los carbones M1 y M2 a distintas temperaturas se presenta en la Tabla 4.2.3.

Tabla 4.2.3 *Formas de azufre de los carbonizados de carbón obtenidos a distintas temperaturas, (% base seca)*

muestra	S _T	S _{org}	S _{pirítico}	S _{sulfatos}
(M1)5	7,7	4,9	2,3	0,5
(M1)5.5	7,1	4,3	2,3	0,2
(M1)6	6,9	6,2	0,1	0,6
(M1)6.5	8,2	8,0	0,1	0,1
(M1)7	7,9	7,6	0,3	0,0
(M2)5	5,0	4,4	0,1	0,5
(M2)5.5	4,4	4,0	0,1	0,3
(M2)6	4,2	3,8	0,1	0,3
(M2)6.5	5,3	5,0	0,1	0,2
(M2)7	4,6	4,4	0,1	0,1

Se observa en esta Tabla que el carbón M1 elimina la mayor parte del azufre pirítico entre 550 y 600 °C. Sin embargo, en el caso de los carbonizados del carbón M2 la eliminación casi total de este tipo de azufre ya se ha producido a 500 °C. En general, el azufre de sulfatos disminuye con la temperatura y el azufre orgánico presenta un mínimo a 550 °C para M1 y a 600 °C para M2.

Con objeto de conocer la evolución de las estructuras moleculares durante la pirólisis, se realizaron los espectros infrarrojos de los carbonizados a diferentes temperaturas que se muestran en la Figura 4.2.1. El tratamiento térmico de las muestras a 500, 550, 600, 650 y 700 °C y el conocimiento del comportamiento de la materia orgánica y mineral a estas temperaturas contribuye a una asignación fiable de las bandas presentes en estos materiales. Por ejemplo, el grupo Si-O del cuarzo resistirá mejor el calentamiento que el grupo Si-OH de la caolinita.

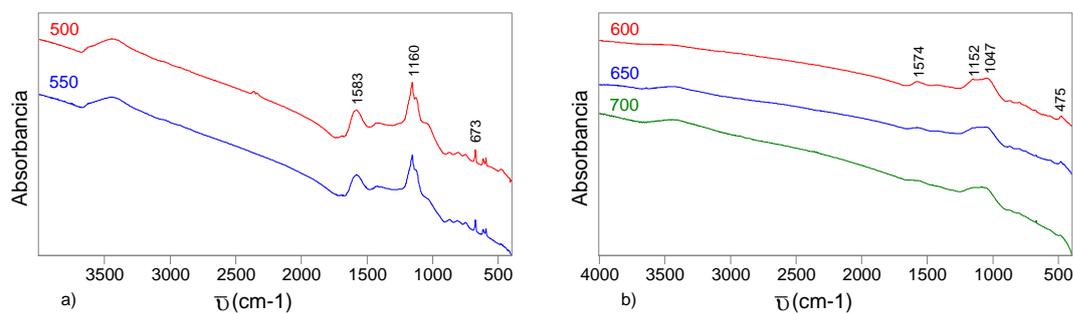


Figura 4.2.1 *Espectro infrarrojo del carbón M1 pirolizado a distintas temperaturas: a) 500 y 550 °C y b) 600, 650 y 700 °C*

En esta Figura se observan los cambios producidos a 500 °C respecto de la Figura 4.1.1 a) lo que supone la desaparición de las vibraciones de tensión a 2923 y 2862 cm^{-1} y de deformación a 1439 cm^{-1} atribuidas a hidrógeno alifático. Se observa con claridad la descomposición de la caolinita con la desaparición de las vibraciones a 3696, 3624, 1106, 1032, 1006 y 910 cm^{-1} . Las bandas a 3610, 3430, 1160, 1125, 673, 617 y 593 cm^{-1} indican que este material tiene cierta proporción de anhidrita.

El espectro correspondiente al carbón M1 pirolizado a 550 °C muestra que desaparece en mayor grado la vibración de tensión O-H externa (3700 cm^{-1}) que la interna (3650-3620 cm^{-1}). Como consecuencia del calentamiento hasta 600 °C en atmósfera inerte, se sigue en la Figura 4.2.1 b) la desaparición de la banda de 1160 cm^{-1} y la aromatización del material. Los espectros de los carbonizados a 650 y 700 °C en esta misma Figura b) indican que a esta temperatura se han producido pocos cambios moleculares apreciables por espectroscopia infrarroja.

Los gases desprendidos en los distintos experimentos de pirólisis a distintas temperaturas se recogieron y analizaron mediante CG. En la Tabla 4.2.4 se presentan los resultados de la evolución de estos gases.

Tabla 4.2.4 Gases analizados procedentes de la pirólisis de carbón, (ml/g)

muestra	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	H ₂ S	total
(M1)5	7,09	22,86	8,80	0,69	2,14	1,08	13,88	56,54
(M1)5.5	11,61	38,38	17,69	0,95	2,33	1,48	25,02	97,46
(M1)6	12,90	33,33	21,80	1,00	4,70	1,50	25,30	100,50
(M1)6.5	14,96	32,74	22,59	0,87	1,09	1,39	29,03	102,67
(M1)7	21,37	33,31	26,71	0,91	1,14	1,43	25,38	110,25
(M2)5	10,95	31,18	12,28	0,86	2,00	1,29	11,49	70,05
(M2)5.5	13,06	34,55	16,66	0,79	1,94	1,18	11,74	79,92
(M2)6	18,83	42,08	23,50	0,92	2,20	1,39	13,93	102,85
(M2)6.5	24,84	45,42	28,06	0,90	2,18	1,32	14,21	116,93
(M2)7	29,91	43,29	30,63	0,89	2,13	1,29	14,62	122,76

Se observa en esta Tabla un aumento lógico de la cantidad de gases eliminados con la temperatura de pirólisis. La cantidad de CO y CH₄ aumenta con la temperatura. La cantidad máxima de hidrocarburos de dos y tres átomos de carbono se produce a 600 °C. Respecto de la evolución del H₂S se observa una tendencia a la liberación de este gas conforme aumenta la temperatura. La formación de H₂S, más elevada en el caso de la pirólisis del carbón M1, se debe a la descomposición del azufre orgánico que en este tipo de carbones de bajo rango proceden

principalmente de estructuras tiólicas y del sulfuro de hidrógeno que procede de la transformación de pirita en pirrotita.

Las funcionalidades de azufre y oxígeno son las que primero descomponen, tanto los enlaces C-S como los C-O son más lábiles que los enlaces C-C (Attar, 1978; Calkins, 1987; Oh, 1988) según las energías de estos enlaces, 220, 221, 252 kJ/mol, respectivamente (Trehella, 1987).

4.2.2. Pirólisis de las biomásas a distintas temperaturas

Teniendo en cuenta el enfoque de este trabajo se incorpora otro material carbonoso a la mezcla a briquetear que se caracteriza por un bajo o nulo contenido de azufre, una potencia calorífica adecuada y una textura diferente a la del carbón que favorece la aproximación de partículas y su aglomeración. Dado que el uso final de las briquetas es como combustible la biomasa también se considera adecuada para reducir las emisiones de azufre por la actividad que tienen ciertos metales que la constituyen como calcio, sodio y potasio (Nordin, 1995).

Cuando se piroliza la biomasa los distintos componentes que la forman presentan sus propiedades térmicas características. Los carbohidratos rompen los enlaces hemiacetales dando productos volátiles de baja masa molecular y la lignina se carboniza. La pirólisis de la biomasa produce un residuo carbonoso y unos alquitranes en cantidades que dependen principalmente de la naturaleza de la biomasa, de la velocidad de calentamiento y de la temperatura final alcanzada (Arauzo, 1986).

En este trabajo, la biomasa se pirolizó a 400 y 600 °C para conocer la temperatura mínima a la que se produce un mayor desprendimiento de volátiles. El análisis inmediato y la potencia calorífica de los carbonizados de las biomásas se presentan en la Tabla 4.2.5. Las muestras S4, O4 y A4 corresponden a carbonizados obtenidos a 400 °C de serrín, huesos de oliva y cáscara de almendra, respectivamente y S6, O6 y A6 a carbonizados a 600 °C.

Tabla 4.2.5 *Análisis de las biomásas carbonizadas a 400 y 600 °C*

muestra	Humedad (%)	Cenizas (%)	Volátiles (%)	C fijo (%)	P.C.S ^a (MJ/kg)
S4	3,7	7,9	15,7	72,7	29,2
S6	1,6	8,5	9,3	80,6	30,4
O4	3,2	3,2	19,5	74,1	31,2
O6	2,2	6,1	11,6	80,1	32,0

A4	1,2	1,4	22,8	74,6	31,1
A6	1,6	1,8	9,5	87,1	34,2

^abase seca

Según esta Tabla la evolución de cenizas, volátiles y carbono fijo de las biomásas carbonizadas es análoga a la observada para el carbón. Se produce un aumento de las cenizas y una notable disminución de volátiles muy relevante en el caso de la cáscara de almendra. También se aprecia un aumento del carbono fijo y, consecuentemente, de la potencia calorífica. Los carbonizados de serrín a 600 °C tienen el mayor contenido de cenizas. Durante el proceso de pirólisis a 600 °C la biomasa pierde más volátiles que el carbón lo que indica la mayor estabilidad de la estructura del carbón y justifica el mayor aumento de carbono fijo y de la potencia calorífica del carbonizado de la biomasa.

En la Tabla 4.2.6 se muestra el análisis elemental y las relaciones atómicas O/C e H/C de las biomásas a 400 y 600 °C.

Tabla 4.2.6 *Análisis elemental de los carbonizados de biomasa a 400 y 600 °C, (base seca)*

muestra	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O _{dif} (%)	O/C	H/C
S4	74,7	3,3	0,1	0,0	13,7	0,14	0,53
S6	83,0	2,3	0,1	0,0	6,0	0,06	0,33
O4	79,3	3,2	0,3	0,0	13,9	0,13	0,48
O6	84,9	1,9	0,5	0,0	6,5	0,06	0,27
A4	79,5	3,5	0,2	0,0	15,4	0,15	0,53
A6	90,4	2,2	0,3	0,0	5,3	0,04	0,29

En la carbonización se produce, como se muestra en la Tabla 4.2.6, una disminución de los contenidos de hidrógeno y oxígeno y un aumento del contenido de carbono lo que indica un proceso de carbonificación dirigido.

También cabe destacar el mayor aumento porcentual del carbono en el residuo de la biomasa que en el del carbón, cuando el serrín se piroliza a 600 °C el contenido de carbono aumenta hasta un 80 %. El contenido de hidrógeno también disminuye considerablemente lo que hace que estos materiales sean interesantes para preparar junto a los pirolizados de carbón briquetas ecológicas de calidad.

Siguiendo con la caracterización de los materiales seleccionados en la Figura 4.2.2 se muestran los espectros infrarrojos de los carbonizados de serrín, huesos de oliva y cáscara de almendra a 400 y 600 °C.

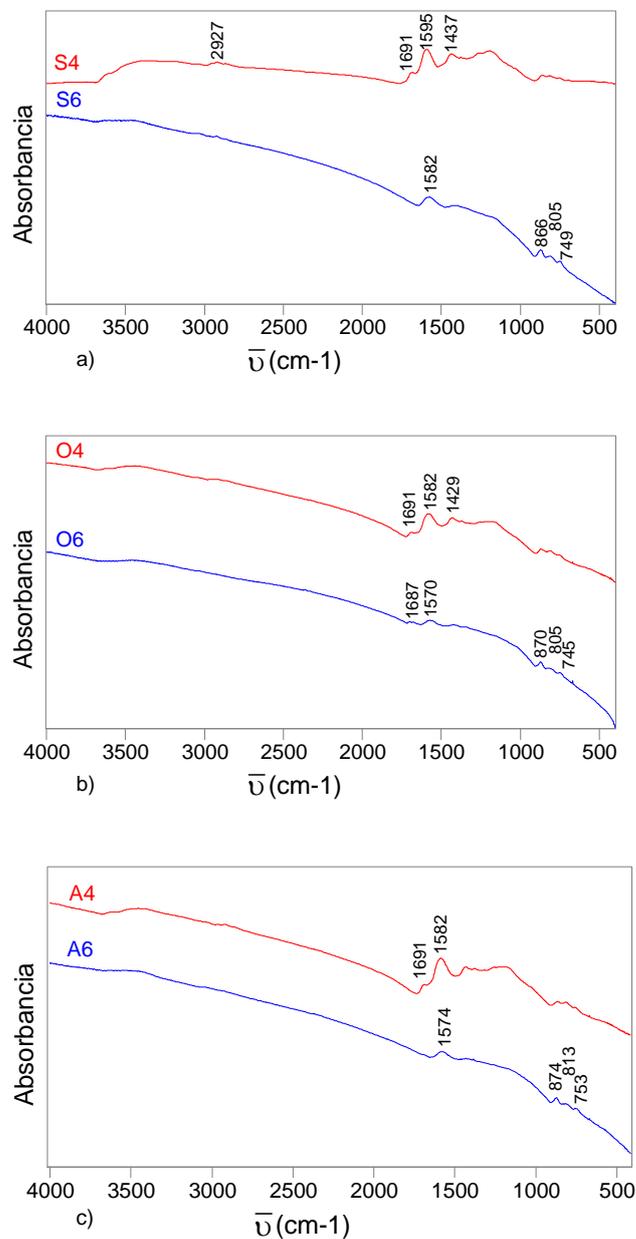


Figura 4.2.2 Espectros infrarrojos de: a) serrín, b) huesos de oliva y c) cáscara de almendra carbonizados a 400 y 600 °C.

Comparando estos espectros con los de la Figura 4.1.2 se puede seguir el efecto de la descomposición térmica. La pirólisis del serrín, los huesos de oliva y la cáscara de almendra a 400 °C produce la liberación de los grupos hidroxilos y la aromatización del material de partida. Las

bandas más relevantes de los espectros son las que aparecen entre 1595 y 1582 cm^{-1} que corresponden a la vibración del enlace carbono-carbono aromático y entre 874 y 745 cm^{-1} las vibraciones fuera del plano que se atribuyen a los hidrógenos aromáticos. También aparece una banda a 1691 cm^{-1} que no existía en la biomasa original que corresponde a la vibración de tensión de los grupos carbonilo altamente conjugados. Estos espectros son análogos a los de los carbones de bajo rango, lo que indica que sus precursores, constituidos por materiales lignocelulósicos, intervienen en la formación del carbón. Los primeros estadios de la carbonificación se reproducen con la pirólisis a baja temperatura.

La pirólisis a 600 °C produce cambios similares a los mencionados para el carbón, pérdida de estructuras alifáticas (2923 cm^{-1}) y oxigenadas (aproximadamente a 1100 cm^{-1}), lo que favorece la aromatización del material. Estos cambios suponen un incremento considerable de la potencia calorífica de los carbonizados que llega hasta un 70 % en el caso de la cáscara de almendra cuando se piroliza a 600 °C.

En la Tabla 4.2.7 se presenta la composición de los gases analizados en la pirólisis del serrín, huesos de oliva y cáscara de almendra a 400 y 600 °C.

Tabla 4.2.7 Gases analizados procedentes de la pirólisis de la biomasa a 400 y 600 °C, (ml/g)

muestra	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	H ₂ S	total
S4	31,59	47,30	6,96	0,47	0,32	1,12	0,00	87,76
S6	45,21	49,30	17,86	0,90	0,72	0,63	0,00	114,62
O4	34,62	64,27	9,23	0,52	0,57	0,92	0,00	110,13
O6	40,02	73,35	23,16	0,74	1,08	1,15	0,00	139,5
A4	32,86	58,71	8,90	0,47	0,48	0,63	0,00	102,05
A6	44,77	67,32	24,39	0,69	0,92	0,81	0,00	138,90

La cantidad de gases analizados aumenta con la temperatura para todas las biomásas según se muestra en esta Tabla. Es relevante el aumento de la cantidad de CH₄ formada cuando se piroliza la biomasa a 600 °C respecto a cuando se piroliza a 400 °C. Como consecuencia de la degradación de los enlaces alifáticos débiles se produce la condensación de estructuras aromáticas en el carbonizado.

4.2.3. Estudio de la co-pirólisis de los materiales de partida

Para analizar las diferencias entre los procesos de pirólisis por separado y de co-pirólisis del carbón y de la biomasa se estudió la variación de masa (TG) a temperatura programada ya que la aplicación del análisis térmico a la caracterización de combustibles sólidos proporciona

información interesante sobre el comportamiento de estos materiales frente a las variaciones de temperatura.

El carbón M1, las biomazas (S, O y A) y las mezclas de estos materiales se sometieron a ensayos con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min que es suficiente para seguir las variaciones de masa debidas tanto a la pérdida de humedad, como a la primera desvolatilización cuando la temperatura final de carbonización es de 600 °C. Las mezclas preparadas contenían la cantidad de biomasa correspondiente para conseguir un 50 % de carbón en el co-carbonizado. Estas muestras se denominarán a partir de ahora (M1+S)6,50, (M1+O)6,50 y (M1+A)6,50 para los co-carbonizados de serrín, huesos de oliva y cáscara de almendra, respectivamente, obtenidos a 600 °C de temperatura.

Los termogramas que representan la variación de la masa con el tiempo se muestran en las dos Figuras siguientes; asimismo también se señalan las temperaturas más relevantes del proceso.

La Figura 4.2.3 muestra la pirólisis del carbón M1 a 600 °C, (M1)6, en la que además de la pérdida de peso asociada al agua originada a 62 °C se produce a 399 °C la pérdida que corresponde propiamente a la degradación térmica del carbón. El rendimiento final a sólido es del 65%.

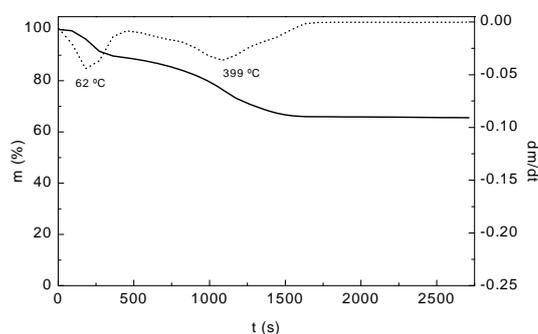
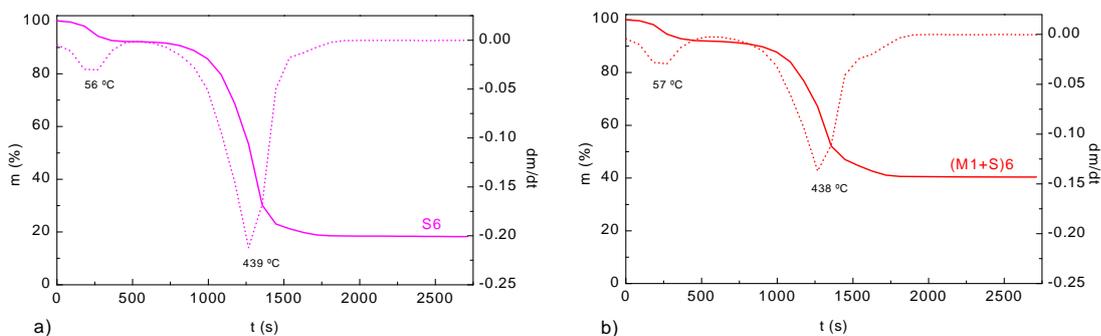


Figura 4.2.3 *Termograma de la pirólisis del carbón M1*

Las Figuras 4.2.4 a), b), c) y d) muestran la pirólisis del serrín, la co-pirólisis del carbón y serrín, la pirólisis de los huesos de oliva y la co-pirólisis del carbón y los huesos de oliva a 600 °C.



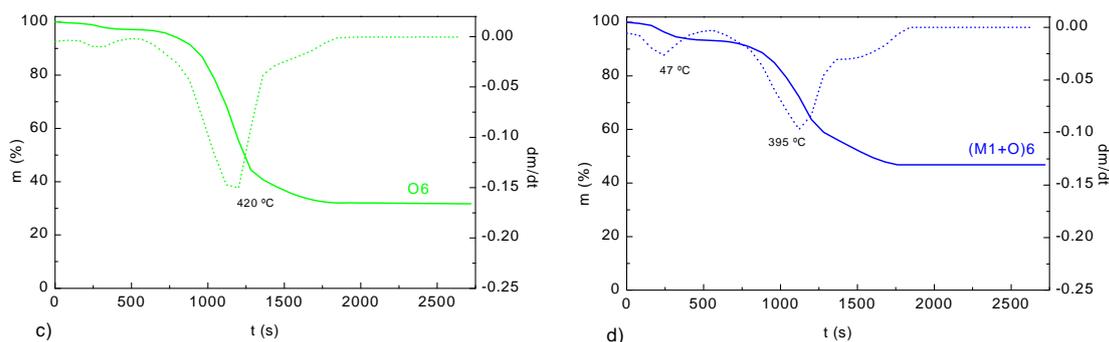


Figura 4.2.4 Termogramas de la pirólisis a 600 °C de a) S, b) (M1+S), c) O y d) (M1+O)

El termograma de la pirólisis de serrín a 600 °C (S6) muestra en la Figura 4.2.4 a) que su carbonización ocurre a 439 °C. La pirólisis de la mezcla (M1+S) observada en la Figura 4.2.4 b) tiene lugar a 438 °C. El rendimiento es del 38%, intermedio entre el obtenido para el carbón y el serrín.

Las Figura 4.2.4 c) y d) muestran la mayor pérdida de masa que tiene lugar durante la pirólisis a 600 °C de los huesos de oliva (O) y de la mezcla (M1+O); ésta se produce a 420 °C y a 395 °C, respectivamente. El rendimiento obtenido de estos dos ensayos es del 32% para la pirólisis de los huesos de oliva y del 47 % para la co-pirólisis, valor intermedio entre el producido para el carbón y los huesos de oliva, por separado.

Los rendimientos a carbonizados de las biomásas son menores que los del carbón dado su mayor contenido de volátiles. Lógicamente, los valores obtenidos de la co-pirólisis son intermedios a los obtenidos cuando se realiza la pirólisis por separado.

Se realizaron análisis de los co-carbonizados preparados con los carbones M1 y M2 y biomasa para estudiar la influencia del contenido de azufre del carbón. En la Tabla 4.2.8 se presentan los resultados del análisis inmediato y de la potencia calorífica de estos materiales.

Tabla 4.2.8 Análisis inmediato de los co-carbonizados de carbón y biomasa.

muestra	Humedad (%)	Cenizas (%)	Volátiles (%)	Cfijo (%)	P.C.S ^a (MJ/kg)
(M1+S)6, 50	1,1	21,0	12,7	65,2	26,15
(M1+O)6, 50	1,5	17,2	10,3	71,0	28,52
(M1+A)6, 50	0,9	16,8	10,0	72,3	28,69
(M2+S)6, 50	1,7	7,8	11,0	79,5	32,08
(M2+O)6, 50	2,7	12,8	10,1	74,4	29,88
(M2+A)6, 50	2,6	6,4	10,9	80,1	31,24

^abase seca

No hay diferencias significativas entre los valores obtenidos y esperados de humedad, cenizas, volátiles, carbono fijo y potencia calorífica de los co-carbonizados teniendo en cuenta los datos de los carbonizados del carbón de la Tabla 4.2.1 y los datos de los carbonizados de biomasa indicados en el Tabla 4.2.5. Los materiales co-carbonizados con M2, se caracterizan por tener un menor contenido de cenizas y un mayor contenido de carbono fijo y potencia calorífica que los materiales preparados con M1, lo que los hace más interesantes para preparar briquetas combustibles.

En la Tabla 4.2.9 se presentan los resultados que corresponden al análisis elemental de los co-carbonizados de serrín, huesos de oliva y cáscara de almendra.

Tabla 4.2.9 *Análisis elemental de los co-carbonizados de carbón y biomasa, (base seca)*

muestra	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O _{dif} (%)	O/C	H/C	%S/th (g/kcal)
(M1+S)6, 50	66,1	1,9	0,5	3,5	6,8	0,08	0,34	0,63
(M1+O)6, 50	74,9	1,7	0,8	3,6	1,5	0,02	0,27	0,47
(M1+A)6, 50	74,5	1,9	0,4	5,0	1,2	0,01	0,31	0,64
(M2+S)6, 50	80,4	2,1	0,9	3,0	5,7	0,05	0,31	0,34
(M2+O)6, 50	77,7	1,9	1,2	3,0	3,0	0,03	0,29	0,41
(M2+A)6, 50	81,3	1,8	0,7	3,8	5,8	0,05	0,27	0,20

Durante el proceso de pirólisis se produce una notable disminución del contenido de hidrógeno, oxígeno y azufre con respecto a los materiales de partida, simultáneamente aumenta el contenido de carbono lo que conlleva una considerable disminución de la relación O/C e H/C. Los co-carbonizados preparados tienen menores valores de azufre debido al efecto donador del hidrógeno de la biomasa que favorece la eliminación de compuestos de azufre. La potencia calorífica también es mayor de lo esperado teniendo en cuenta los materiales de partida por lo que el contenido de azufre/termia es muy ventajoso desde el punto de vista de su combustión.

En todos los casos se observa que el contenido de carbono de los co-carbonizados de carbón M2 y biomasa es mayor que el de los materiales preparados con M1. El contenido de azufre es más alto para los materiales preparados con M1 que para los preparados con M2. Estos valores son consecuencia del contenido de carbono y azufre de los carbones M1 y M2.

La composición de los gases de co-pirólisis analizados por CG se muestra en la Tabla 4.2.10.

Tabla 4.2.10 Gases analizados procedentes de la co-pirólisis a 600 °C, (ml/g)

muestra	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	H ₂ S	total
(M1+S)6, 50	32,10	44,17	21,06	0,98	0,88	1,29	5,48	105,96
(M1+O)6, 50	27,64	54,33	21,09	0,76	1,07	1,13	5,44	111,46
(M1+A)6, 50	29,55	51,86	20,89	0,69	0,90	0,93	5,96	110,77
(M2+S)6, 50	36,11	45,12	22,05	1,05	1,70	1,27	3,22	110,52
(M2+O)6, 50	28,23	57,96	21,57	0,96	1,36	1,55	4,45	116,08
(M2+A)6, 50	32,76	54,19	19,59	0,83	0,16	0,88	3,24	111,96

Según esta Tabla la cantidad de sulfuro de hidrógeno generado es mayor para los materiales preparados con M1 que con M2 debido al mayor contenido de pirita de la muestra M1. Los valores de CO y CO₂ de la co-pirólisis de M1 y M2 son análogos entre ellos.

El contenido de azufre de los materiales preparados es de considerable importancia para la preparación de combustibles medioambientalmente aceptables por lo que se ha realizado un estudio comparativo del contenido de azufre de los carbonizados preparados por separado con respecto a los co-carbonizados de carbón y biomasa.

El azufre retenido en el carbonizado no sólo depende de las características químicas sino también de las características físicas de los materiales. El contenido de azufre de los co-carbonizados es mayor que el calculado teóricamente teniendo en cuenta el azufre de los carbonizados por separado, lo que indica una mayor fijación. A partir de la composición de las cenizas y de los datos de adsorción física se explica la fijación del azufre por los carbonizados.

La cantidad de azufre liberado en el proceso de pirólisis se ha calculado a partir de la expresión:

$$S_{\text{liberado}} = \frac{(St)_{\text{carbón}} - (St)_{\text{carbonizado}} * R_{\text{dto sólido}}}{(St)_{\text{carbón}}} * 100 \quad (1)$$

Los resultados del azufre liberado teórico y experimental de las co-pirólisis realizadas con los carbones M1 y M2 y las biomásas serrín, huesos de oliva y cáscara de almendra se presentan en la Tabla 4.2.11.

Tabla 4.2.11 *Azufre liberado durante la preparación de los materiales siguientes, (base seca)*

muestra	$S_{\text{teór}} (\%)$	$S_{\text{exp}} (\%)$	$S_{\text{exp}}/S_{\text{teór}}$
(M1)6	57	46	0,81
(M1+S)6, 50	77	83	1,08
(M1+O)6, 50	72	79	1,10
(M1+A)6, 50	74	75	1,01
(M2)6	44	52	1,18
(M2+S)6, 50	75	85	1,13
(M2+O)6, 50	66	82	1,24
(M2+A)6, 50	69	79	1,14

A partir de los datos de esta Tabla se observa que el carbón M1 libera menos azufre que el M2, esta diferencia se puede atribuir al mayor contenido de materia mineral del carbón M1 lo que hace que se fije más azufre en el carbonizado. El co-carbonizado que contiene cáscara de almendra es el material que menos azufre libera. Por tanto, será más adecuado elegir los co-carbonizados de serrín y huesos de oliva para la preparación de combustibles sin humos porque el azufre que queda en el carbonizado es susceptible de ser emitido posteriormente en la combustión.

Conocida la cantidad de calcio presente en los materiales se puede estudiar su efecto en el azufre del co-carbonizado correspondiente. En la Figura 4.2.5 se muestra el azufre de los materiales indicados en función de la cantidad de calcio presente.

Como se observa en la Figura 4.2.5 al aumentar la concentración de calcio se fija mejor el azufre explicando este hecho que la fijación de este azufre no depende únicamente del contenido en los materiales de partida; también está relacionado con la cantidad de calcio presente en las cenizas que es mayor en el caso de los co-carbonizados que contienen cáscara de almendra que en los de huesos de oliva y serrín (Blesa, 2001.a)

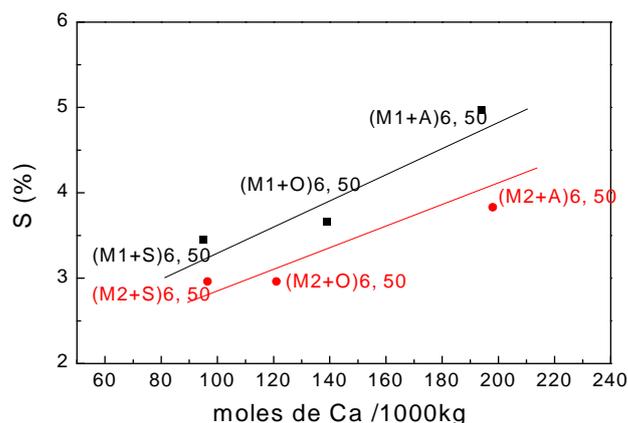


Figura 4.2.5 Relación entre el azufre y el calcio presente en los co-carbonizados indicados.

Adsorción física de gases

El uso complementario del N_2 a 77 K y del CO_2 a 273 K, aplicando la ecuación BET a la isoterma de N_2 y la ecuación de DR a la de CO_2 permite caracterizar la estructura porosa de los materiales carbonosos.

Como ya se ha indicado en los apartados 4.2.1 y 4.2.2 de este capítulo, el carbón y las biomásas se carbonizaron a distintas temperaturas con objeto de poder elegir los carbonizados con las mejores características para preparar briquetas sin humo. Los resultados del área superficial de las biomásas no se presentan porque se encuentran por debajo del área superficial específica de los co-carbonizados.

Los valores del área superficial de la Tabla 4.2.12 muestran que por efecto de la temperatura el sistema poroso del carbón se abre. En todos los casos los valores del área superficial en N_2 (S_{N_2}) y del volumen de poro en N_2 (V_{N_2}) de los carbonizados de carbón son mayores que los de los co-carbonizados de carbón y biomasa. El área superficial de los co-carbonizados alcanza un valor intermedio respecto al que corresponde al área superficial del carbón y de las biomásas pirolizadas por separado.

Tabla 4.2.12 *Área superficial (S) y volumen de poro (V) de los carbonizados y co-carbonizados del carbón M1 y biomasa*

	(M1)6	(M1)6.5	(M1)7	(M1+S)6, 50	(M1+O)6, 50	(M1+A)6, 50
S_{N_2} ($m^2 g^{-1}$)	72,8	114,0	145,0	2,6	33,3	21,0
V_{N_2} ($cm^3 g^{-1}$)	0,05	0,08	0,09	0,01	0,03	0,02
S_{CO_2} ($m^2 g^{-1}$)	283,5	n.d.	n.d.	379,3	308,1	399,0
V_{CO_2} ($cm^3 g^{-1}$)	0,11	n.d.	n.d.	0,14	0,12	0,15
E_a ($J mol^{-1}$)	22288	n.d.	n.d.	23322	23158	23048

n.d.: no determinado

Por otro lado, se observa que la superficie medida con CO_2 (S_{CO_2}) es mayor para los co-carbonizados de carbón y biomasa que para el carbonizado de carbón porque la biomasa contribuye a desarrollar una microporosidad mayor por la liberación de materia volátil. Este efecto es mayor para los co-carbonizados de huesos de oliva y cáscara de almendra; estos son los materiales que tienen más superficie disponible para fijar azufre en el residuo carbonoso. El área superficial medida con N_2 es siempre menor que la medida con CO_2 , lo que indica una porosidad con constricciones a la entrada en los microporos.

El área superficial y el volumen de poros de los co-carbonizados de carbón M2 y biomasa se muestran en la Tabla 4.2.13.

Tabla 4.2.13 *Área superficial y volumen de poro de los co-carbonizados del carbón M2 y biomasa*

	(M2+S)6, 50	(M2+O)6, 50
S_{CO_2} ($m^2 g^{-1}$)	496,2	479,0
V_{CO_2} ($cm^3 g^{-1}$)	0,19	0,18
E_a ($J mol^{-1}$)	23190	21574

n.d. no determinado

En este caso se observa que los valores del área superficial calculada con CO_2 son análogos cuando los co-carbonizados contienen M2 independientemente de la biomasa utilizada.

El contenido de materia mineral del carbón influye en el área superficial desarrollada en CO_2 ; comparando las Tablas 4.2.12 y 4.2.13 se observa que es mayor el área superficial de los co-carbonizados preparados con M2.

Por lo tanto, para conocer qué material será más eficaz en la fijación de azufre habrá que tener en cuenta el contenido de azufre y de materia mineral del material de partida y el área superficial desarrollada así los co-carbonizados de M1 tienen mayor contenido de azufre y materia

mineral y menor área lo que hace que quede más azufre en el sólido y sean menos adecuados para utilizarlos como combustibles que los análogos que contienen M2.

La Figura 4.2.6 a) muestra la distribución de tamaño de poro del carbón María pirolizado a 600, 650 y 700 °C y en la Figura 4.2.6 b) se representan las distribuciones de tamaño de poro de los carbonizados de carbón, de huesos de oliva y de los co-carbonizados de carbón y huesos de oliva. Estas distribuciones se han obtenido aplicando el método de BJH a la adsorción de N₂.

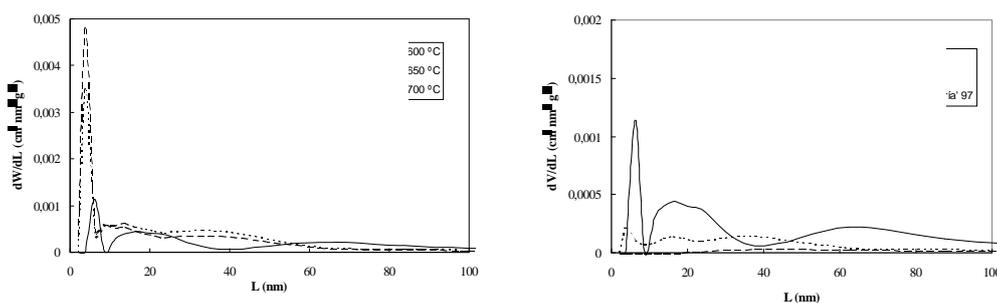


Figura 4.2.6 a) Distribución de tamaño de poro del carbón pirolizado a — 600, •••• 650 y — 700 °C; b) Distribución de tamaño de poro del carbón — María, de los — huesos de oliva y de los •••• co-carbonizados de carbón María y huesos de oliva.

De la Figura 4.2.6 a) se deduce el incremento de volumen de poros cuando la temperatura de pirólisis aumenta, y como este hecho afecta principalmente a los poros más pequeños. En la Figura 4.2.6 b) se muestra que la distribución de tamaño de poro del co-carbonizado del carbón con los huesos de oliva es de un valor intermedio entre las distribuciones de los otros dos materiales.

Evaluando los resultados obtenidos a partir de la composición de las cenizas de los co-carbonizados, así como las áreas superficiales de CO₂ se explica que los co-carbonizados de cáscara de almendra fijen más azufre en el residuo carbonoso que los de huesos de oliva y de serrín.

Microscopía electrónica de barrido

Los materiales co-carbonizados que contienen serrín y huesos de oliva se han estudiado mediante SEM y las microfotografías se muestran en la Figura 4.2.7.

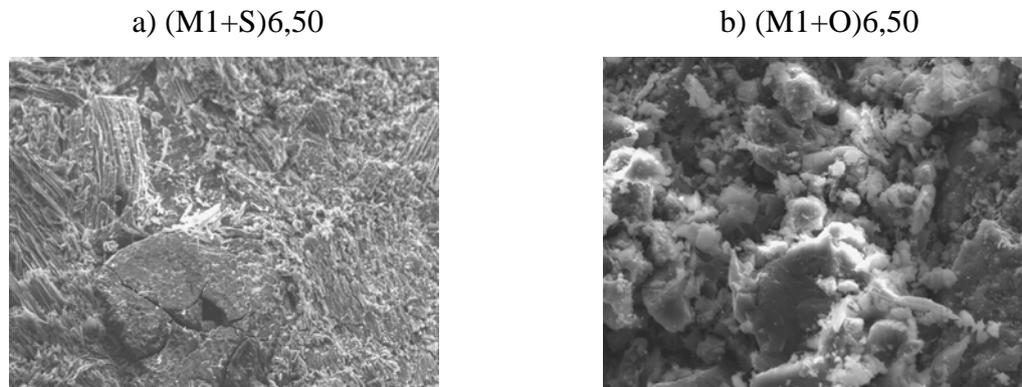


Figura 4.2.7 Microfotografías del co-carbonizado de a) (M1+S)6,50 y b) (M1+O)6,50

Esta Figura muestra que la estructura fibrosa de las biomásas, ya observada en la Figura 4.1.3, se mantiene únicamente en el co-carbonizado de serrín lo que hace que este material sea más plástico que el de huesos de oliva lo que favorece la aproximación de partículas produciendo aglomerados más compactos.

4.2.3.1. Estudio de la variación de la cantidad de carbón y biomasa

Hasta ahora todos los co-carbonizados presentaban aproximadamente un 50 % de carbonizado procedente del carbón y un 50 % de carbonizado procedente de la biomasa. Las proporciones carbón y biomasa se variaron con objeto de rebajar el contenido de azufre en el co-carbonizado a 600 °C. Se mezclaron el carbón y la biomasa en proporciones de modo que presentaran aproximadamente un 33 y 25 % de carbonizado procedente del carbón y un 67 y 75 % de la biomasa, respectivamente. En estos casos se realizó la co-pirólisis del carbón M2 y del serrín y los huesos de oliva como biomasa.

En la Tabla 4.2.14 se muestran el análisis inmediato, y la potencia calorífica de los materiales carbonizados.

Tabla 4.2.14 *Análisis inmediato y de la potencia calorífica de los materiales carbonizados con distinto contenido de carbón-biomasa*

muestra	Humedad (%)	Cenizas (%)	Volátiles (%)	C fijo (%)	P.C.S. ^a (MJ/kg)
(M2+S)6, 50	1,7	7,8	10,0	79,5	32,08
(M2+S)6, 33	0,9	6,3	7,8	85,0	31,64
(M2+S)6, 25	1,1	5,7	7,3	85,9	31,99
(M2+O)6, 50	2,7	12,8	10,1	74,4	29,88
(M2+O)6, 33	3,3	11,5	8,6	76,6	31,05
(M2+O)6, 25	1,5	9,5	7,2	81,8	31,33

^abase seca

Se observa en esta Tabla que el contenido de cenizas y volátiles disminuye con la mayor proporción de biomasa en los co-carbonizados y aumenta el carbono fijo.

En la Tabla 4.2.15 se presentan los datos correspondientes al análisis elemental y las relaciones O/C e H/C de los co-carbonizados preparados con un 50, 33 y 25 % de carbonizado procedente del carbón. Estos valores muestran que el contenido de azufre disminuye con el contenido de biomasa y que los valores son análogos independientemente de la biomasa contenida en el co-carbonizado. La relación contenido de azufre/termia también disminuye con el aumento del contenido de biomasa.

La cantidad de azufre experimental de los co-carbonizados es siempre mayor que la calculada teóricamente teniendo en cuenta el azufre de los materiales de partida y los rendimientos a carbonizado. Cuando se disminuye el porcentaje de carbón en el co-carbonizado el azufre disminuye y la retención aumenta como consecuencia, principalmente, de este menor contenido de azufre del material de partida.

Tabla 4.2.15 *Análisis elemental de los materiales carbonizados con distinto contenido carbón-biomasa, (base seca)*

muestra	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O _{dif} (%)	O/C	H/C	% S/th (g/kcal)
(M2+S)6, 50	80,4	2,1	0,9	3,0	5,7	0,05	0,30	0,34
(M2+S)6, 33	83,8	1,9	0,6	1,8	5,5	0,05	0,27	0,24
(M2+S)6, 25	82,9	1,9	0,2	0,9	5,8	0,05	0,28	0,12
(M2+O)6, 50	77,7	1,9	1,2	3,0	3,0	0,03	0,29	0,41
(M2+O)6, 33	77,3	1,4	0,6	1,6	7,2	0,07	0,22	0,21

(M2+O)6, 25	81,8	1,6	0,6	1,0	6,3	0,08	0,23	0,14
-------------	------	-----	-----	-----	-----	------	------	------

En la Tabla 4.2.16 se muestra la cantidad de azufre liberado cuando se pirolizan el carbón M2 con las biomásas serrín y huesos de oliva en distintas proporciones.

Tabla 4.2.16 *Azufre liberado durante la preparación de los materiales indicados, (base seca)*

Carbonizado	S _{teór} (%)	S _{exp} (%)	S _{exp} /S _{teór}
(M2+S)6, 50	75	85	1,14
(M2+S)6, 33	80	91	1,14
(M2+S)6, 25	81	97	1,20
(M2+O)6, 50	66	82	1,25
(M2+O)6, 33	71	92	1,30
(M2+O)6, 25	72	96	1,33

Como se observa en esta Tabla el azufre liberado durante la co-pirólisis es mayor cuanto menor es la relación carbón a biomasa lo que indica que éstos serán los combustibles más limpios tanto por su menor contenido de azufre antes del proceso como por la mayor eliminación del mismo durante el proceso de pirólisis. El azufre liberado es mayor del esperado por lo que respecto a la relación entre el contenido de azufre experimental y teórico calculado para los co-carbonizados que se muestran en la Tabla 4.2.16 se puede decir que existe una cierta sinergia.

En la Tabla 4.2.17 se presentan los gases analizados en el proceso de co-pirólisis del carbón M2 con serrín y huesos de oliva en distintas proporciones.

Tabla 4.2.17 *Gases analizados procedentes de la co-pirólisis de las mezclas carbón-biomasa, (ml/g)*

muestra	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	H ₂ S	total
(M2+S)6, 50	36,11	47,12	22,05	1,05	1,70	1,27	3,22	110,52
(M2+S)6, 33	43,25	51,5	19,6	0,99	1,62	1,04	1,36	119,36
(M2+S)6, 25	43,60	49,35	18,33	0,89	1,49	0,92	0,90	116,36
(M2+O)6, 50	28,23	57,96	21,57	0,96	1,36	1,55	4,45	116,08
(M2+O)6, 33	36,03	63,83	21,3	0,71	2,03	0,97	1,70	126,57
(M2+O)6, 25	35,56	63,65	19,59	0,65	1,90	0,87	1,05	123,27

Se observa en esta Tabla que cuando la proporción relativa de carbón a biomasa disminuye, la cantidad de hidrocarburos liberados tiende a disminuir y la cantidad de CO y CO₂ tiende a aumentar especialmente al pasar de co-carbonizados con el 50 % a los del 33 %. Además, y como es lógico, el sulfuro de hidrógeno formado disminuye al aumentar el contenido de biomasa en el co-carbonizado.

En la Figura 4.2. 8 se representan los espectros infrarrojos de los co-carbonizados de carbón y huesos de oliva variando la proporción relativa de los materiales de partida que intervienen en los procesos de pirólisis. En estos tres espectros se observa la desaparición de las vibraciones de tensión a 2923 y 2862 y de deformación a 1439 cm⁻¹ atribuida al hidrógeno alifático así como la descomposición de la caolinita con la desaparición de las vibraciones a 3696, 3624, 1032, 1006 cm⁻¹ y la aparición de la vibración a 1573 cm⁻¹ correspondiente a la aromatización del material debida a la formación de enlace carbono-carbono aromático.

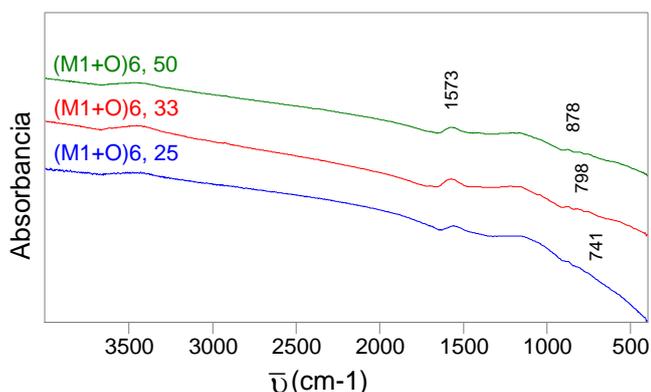


Figura 4.2. 8 Espectros infrarrojos de los co-carbonizados
(M1+O)6, 50; (M1+O)6, 33; (M1+O)6, 25

Como conclusión a este Capítulo puede decirse que en la co-pirólisis se producen compuestos sólidos con una potencia calorífica superior a la de los materiales de partida. Cuando disminuye la proporción de carbón utilizada en los co-carbonizados disminuye el porcentaje de azufre principalmente porque la biomasa apenas aporta azufre a la mezcla y contribuye además con su carácter hidrógeno-donor a una mayor liberación de compuestos de azufre. Desde un punto de vista medioambiental y energético resulta más recomendable el proceso de co-pirólisis que la pirólisis por separado y todavía más si se consideran los alquitranes que se forman en el proceso y éstos se utilizan en alguna vía alternativa.

5. PREPARACIÓN DE BRIQUETAS

5. PREPARACIÓN DE BRIQUETAS

El objetivo de la aglomeración de materiales sólidos es poner en estrecho contacto pequeñas partículas hasta que las fuerzas que actúan entre ellas lleguen a ser suficientes para producir aglomerados de una resistencia adecuada para soportar manipulaciones posteriores. Dada la naturaleza de los materiales carbonizados y su dificultad para aglomerar, por la sola aplicación de fuerzas externas, es necesaria la adición de un ligante que tenga alta capacidad enlazante a concentraciones bajas y que proporcione una cierta resistencia incluso a la briqueta cruda.

Para preparar briquetas con un contenido adecuado de volátiles <14 %, potencia calorífica >15 Mj/kg (Kukrety, 1993) y, además, con buenas propiedades de combustión se mezclaron los materiales co-carbonizados, citados en el Capítulo 4, con los ligantes seleccionados y se prensaron a temperatura ambiente.

5.1. Optimización de la cantidad de ligante

En este trabajo se han utilizado como ligantes fundamentalmente humatos y melazas y su cantidad afecta a la resistencia de las briquetas (Blesa, 1999.b). Como el carbón M2 es el elegido para realizar los estudios de combustión, los resultados que aparecen a continuación pertenecen únicamente a briquetas preparadas con este carbón ya que la tendencia a la resistencia de las briquetas preparadas con M1 es análoga.

5.1.1. Humatos

Para optimizar la cantidad de humatos se tuvo en cuenta tanto la influencia del tipo de biomasa como la proporción relativa de carbón y biomasa. El criterio de optimización se establece en relación con el ensayo de resistencia al impacto, IRI. En primer lugar se estudió la influencia del tipo de biomasa cuando los co-carbonizados contienen un 50 % de carbón. Los resultados que se presentan en la Figura 5.1.1 muestran que las briquetas preparadas con un 6 % de humatos presentan mayor índice de resistencia al impacto. Con serrín se obtuvieron ya los mejores resultados para adiciones de humatos menores del 6 %.

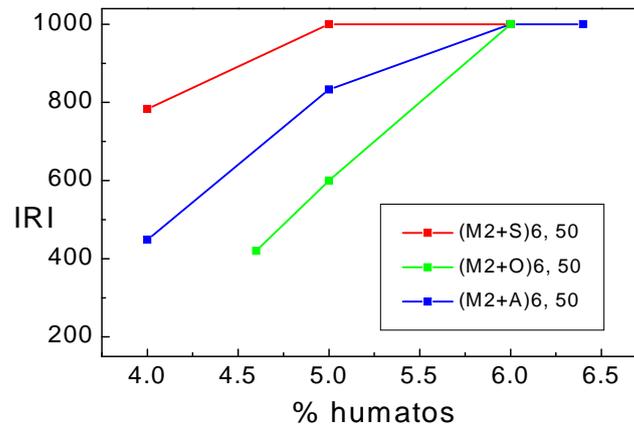


Figura 5.1.1 Influencia del tipo de biomasa cuando se optimiza la cantidad de humatos

En la Figura 5.1.2 se representa la influencia del contenido de carbón en el IRI de las briquetas preparadas con los co-carbonizados de serrín.

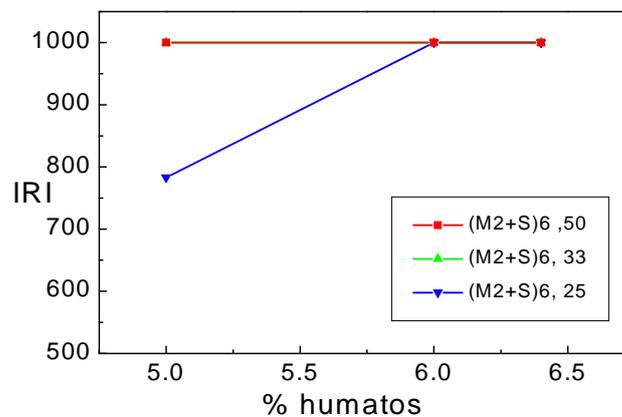


Figura 5.1.2 IRI de las briquetas preparadas con humatos y co-carbonizados de (M2+S)6 con distinto contenido de carbón

Según esta Figura cuando las briquetas se prepararon con co-carbonizados de carbón y serrín se requirió en todos los casos la adición del 6 % de humatos para conseguir el máximo índice de resistencia al impacto teniendo en cuenta el criterio de Richards (1990). Las mejores propiedades mecánicas de las briquetas preparadas con co-carbonizados de serrín se alcanzaron con un contenido del 50 y 33 % de carbón que es

suficiente para conferir al material una resistencia adecuada partiendo de la textura fibrosa del serrín que se acopla con la textura granulosa del carbón.

Análogamente se presenta en la Figura 5.1.3 la optimización de humatos en las briquetas preparadas con co-carbonizados de huesos de oliva variando la proporción relativa de carbón.

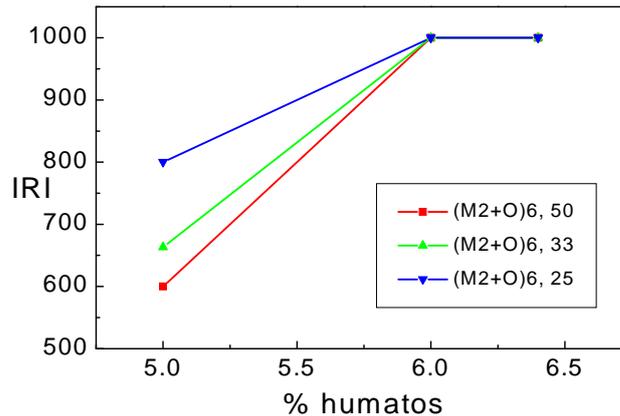


Figura 5.1.3 IRI de las briquetas preparadas con humatos y co-carbonizados de (M2+O)6 con distinto contenido de carbón

Según esta Figura el índice de resistencia al impacto es más alto cuanto mayor es el contenido de biomasa de las briquetas y se alcanza el índice máximo con un contenido de humatos del 6 %. Comparando con la resistencia de las briquetas con serrín se observa en todos los casos para los huesos de oliva un IRI más bajo lo que indica una peor aglomeración de estos materiales.

5.1.2. Melazas

Cuando se prepararon briquetas con melazas también se estudiaron los efectos del tipo de biomasa y de la proporción relativa de carbón y biomasa en los co-carbonizados. Con este ligante no se utilizaron co-carbonizados de cáscara de almendra para limitar el número de briquetas, se eligieron las de mejor comportamiento teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el Capítulo 4. Para evitar problemas técnicos en el prensado se

utilizó como ligante la mezcla melazas-agua. Por la naturaleza de las melazas se requirió añadir este ligante en un 16 %. En la Figura 5.1.4 se muestran los valores de IRI obtenidos.

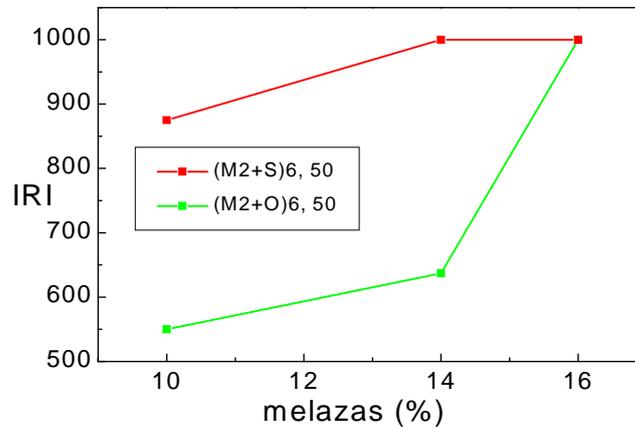


Figura 5.1.4 *Influencia del tipo de biomasa cuando se optimiza la cantidad de melazas*

La resistencia de las briquetas preparadas con co-carbonizados de serrín es mayor que la de las briquetas preparadas con huesos de oliva hasta un contenido de ligante del 16 % según el intervalo estudiado en esta Figura.

En la Figura 5.1.5 se muestra la influencia en el IRI de la cantidad del carbón presente en los co-carbonizados de (M2+S)6 en la formulación de briquetas con melazas. Para todos los casos de co-carbonizados de serrín se produce la máxima resistencia con una cantidad de ligante del 14 %. Sin embargo, para las briquetas preparadas con los co-carbonizados que contienen el 33 y 25 % de carbón ya se consigue la máxima resistencia al impacto con un contenido de ligante del 10 %.

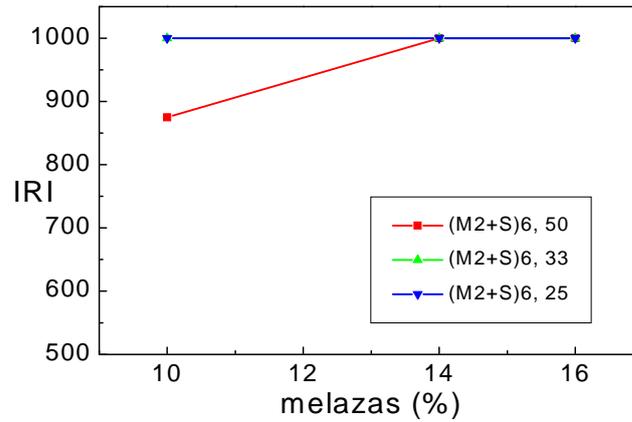


Figura 5.1.5 IRI de las briquetas preparadas con melazas y co-carbonizadas de (M2+S)6 con distinto contenido de carbón

En la Figura 5.1.6 se muestra la influencia en el IRI de la cantidad del carbón en los co-carbonizados de (M2+O)6 cuando las briquetas se preparan con melazas.

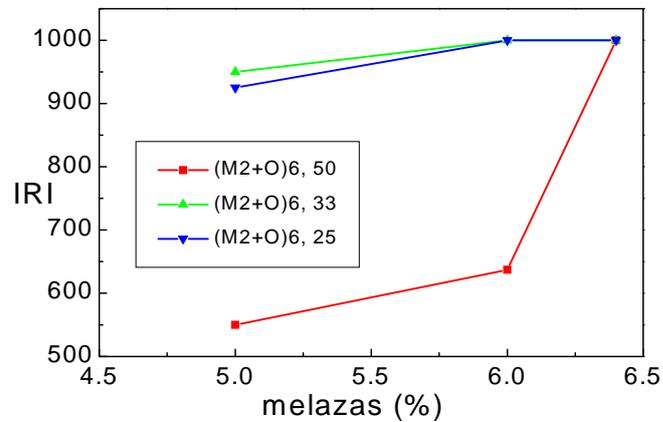


Figura 5.1.6 IRI de las briquetas preparadas con melazas y co-carbonizadas (M2+O)6 con distinto contenido de carbón

Las briquetas preparadas con los co-carbonizados de (M2+O)6 tuvieron distinta resistencia mecánica dependiendo del contenido de carbón en el co-carbonizado cuando el ligante estaba en concentraciones menores de la óptima.

En general se puede decir que para las briquetas preparadas con humatos es suficiente utilizar un 6 % de ligante sea cual sea la naturaleza y la proporción del co-carbonizado. Sin embargo, para las briquetas preparadas con melazas se asegura la

resistencia máxima con todos los co-carbonizados utilizando un contenido de ligante del 16 %.

5.2. Efecto de las condiciones de curado en el ligante. Análisis por espectroscopia infrarroja

Los diferentes grupos funcionales presentes tanto en el ligante como en los carbonizados son capaces de originar interacciones inter e intra moleculares (enlaces por puente de hidrógeno, desplazamiento o transferencia de carga de la nube electrónica de los anillos aromáticos e interacciones dipolo-dipolo). Se supone que los grupos funcionales oxigenados que constituyen el ligante contribuirán más a la formación de las interacciones que los enlaces cruzados formados a partir de la estructura del carbón.

Para seguir los cambios que se producen en el proceso de briqueteado se realizó mediante espectroscopia infrarroja un estudio del ligante teniendo en cuenta la influencia de la temperatura de curado.

5.2.1. Humatos

Se eligió un curado en aire y a temperaturas suaves con objeto de simplificar el proceso y de no rebajar la potencia calorífica de la briqueta. En la Figura 5.2.1 se presentan los espectros de los humatos tratados térmicamente a 95, 135, 160 y 200 °C. La secuencia de las bandas observadas únicamente varía en el espectro de los humatos tratados a 160 °C. A esta temperatura se observa que la banda que aparece entre 2990 y 2800 cm^{-1} y la de 1578 cm^{-1} son menores de lo esperado debido a que se produce una reordenación estructural que hace que la absorbancia sea menor. Cuando las briquetas se curan a 200 °C se manifiesta a 1696 cm^{-1} un hombro que es característico de las vibraciones de tensión C=O de los grupos carboxílicos formados con la oxidación, estas estructuras favorecerán la formación de puentes de hidrógeno.

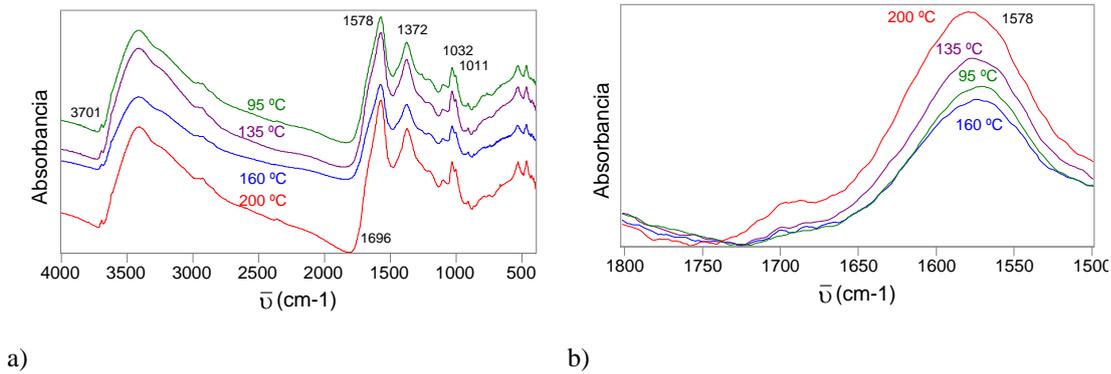


Figura 5.2.1 Espectros infrarrojos de los humatos tratados térmicamente a 95, 135, 160 y 200 °C: a) 4000-400 cm^{-1} , b) 1800-1500 cm^{-1}

5.2.2. Melazas

Las melazas se han utilizado normalmente para producir briquetas sin humo (Burchill, 1994; Hernández, 1995; Young^a, 1993). Sin embargo, no se ha realizado un estudio físico-químico de cómo contribuyen a formar briquetas de elevada resistencia mecánica. Para conocer el proceso de curado de las briquetas se ha abordado en primer lugar el estudio del curado de las melazas a temperaturas suaves entre 150 y 200 °C mediante espectroscopía infrarroja.

En la Figura 5.2.2 se muestran los espectros infrarrojos de las melazas curadas a 150 °C, 200 °C (2h), 200 °C (4h).

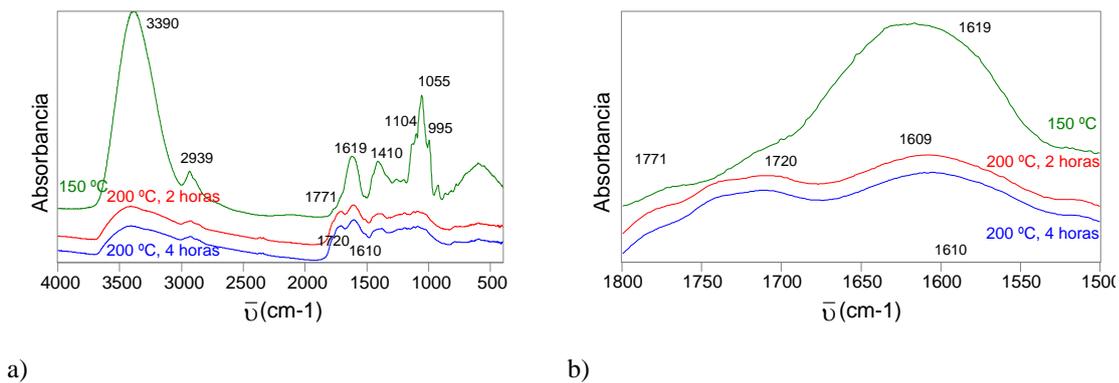
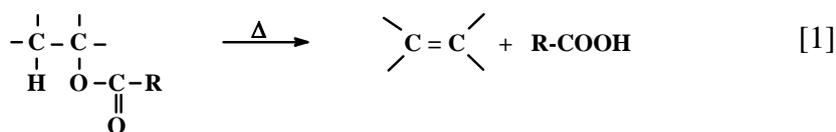


Figura 5.2.2 Espectros infrarrojos de las melazas tratadas térmicamente a 150 °C, 200 °C (2 h) y 200 °C (4 h): a) 4000-400 cm^{-1} , b) 1800-1500 cm^{-1}

El espectro infrarrojo de la Figura 5.2.2 a) muestra que cuando las melazas se tratan a temperaturas superiores a 150 °C, disminuye tanto la banda de 3390 cm⁻¹ de los grupos hidroxilo asociados como la vibración de tensión a 2939 cm⁻¹ de estructuras alifáticas y a 1104 y 1055 cm⁻¹ la atribuida a grupos metoxi, alcoholes secundarios y terciarios. Los estudios realizados mediante resonancia magnética nuclear (RMN) por Burchill en 1994 ya indicaban esta tendencia para los grupos metoxi. Además, al aumentar la temperatura, las melazas se oxidan y aumenta la banda de 1720 cm⁻¹ de la vibración de tensión C=O de ácidos carboxílicos aromáticos. Entre 150 y 200 °C se produce la pérdida de grupos polares unidos a anillos aromáticos, variación que se refleja con la disminución de la banda a 1619 cm⁻¹ que se atribuye a enlaces C=C aromáticos, simultáneamente también disminuye la vibración de 995 cm⁻¹ de las vibraciones de las estructuras arC-H δ.

Al aumentar la temperatura de curado la muestra se oxida disminuyendo las estructuras alifáticas y favoreciéndose la transformación de ciertos grupos funcionales (alcoholes, ésteres,...) en los correspondientes más oxidados (ácidos carboxílicos) (March, 1992).



Los estudios realizados mediante espectroscopia infrarroja muestran que el efecto de la temperatura es mayor para las melazas que para los humatos; cuando se utiliza este ligante la temperatura favorece la formación de estructuras alifáticas, grupos carboxílicos y carboxilatos. Sin embargo, cuando se utilizan melazas al aumentar la temperatura se forman ésteres, ácidos carboxílicos y simultáneamente desaparecen las estructuras alifáticas y los enlaces C-O tipo éter o alcohol (este último grupo funcional no se puede estudiar en el caso de humatos porque su vibración típica se solapa con la de los enlaces Si-O-Si y Si-O-Al de la caolinita presente en los humatos). Consecuentemente, como las estructuras moleculares de ambos ligantes son diferentes también lo serán las interacciones producidas con los carbonizados y la resistencia derivada de las estabilizaciones estructurales producidas.

5.3. Efecto de las condiciones de curado en la mezcla del ligante con el aditivo de calcio. Análisis por espectroscopia infrarroja

Los compuestos de calcio se añaden a la mezcla a aglomerar tanto para retener los compuestos de azufre que se liberan en la combustión como para que actúen como mejorantes de la misma.

Cuando las briquetas se preparan con *humatos* se realiza una primera mezcla del ligante con el hidróxido de calcio con objeto de favorecer la dispersión del calcio en la mezcla y posteriormente se añade al carbonizado.

Los espectros de los humatos con hidróxido de calcio, a diferentes temperaturas de curado, se muestran en la Figura 5.3.1.

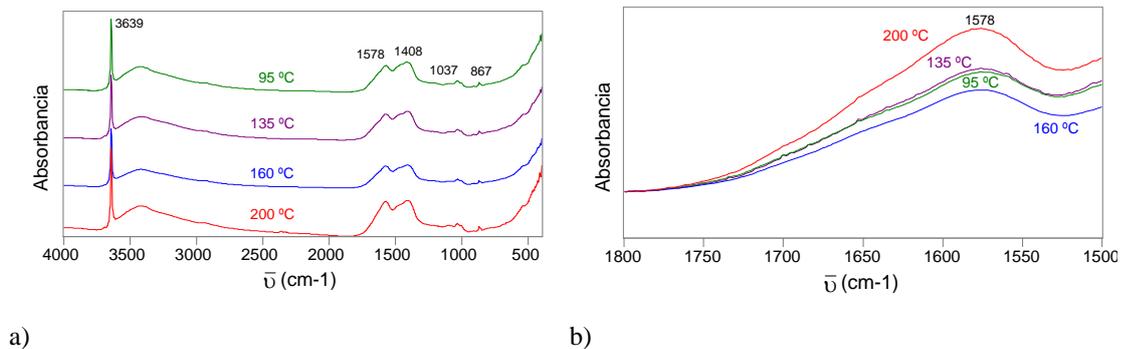


Figura 5.3.1 Espectros infrarrojos de los humatos con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tratados térmicamente a 95, 135, 160 y 200 °C: a) 4000-400 cm^{-1} , b) 1800-1500 cm^{-1}

En la Figura 5.3.1 a) se observa la banda típica de los grupos hidroxilo libres a 3639 cm^{-1} que pertenece a la vibración de tensión del enlace O-H del hidróxido de calcio y a la vibración de los carboxilatos a 1578 cm^{-1} . Aparecen bandas a 1408 y 867 cm^{-1} atribuidas a la vibración C-O de carbonatos dada la carbonatación de la muestra. En la Figura 5.3.1 b) se observa una mayor proporción de grupos carboxilato a 200 °C con respecto a los tratados a 160 °C. Los humatos curados, tanto a 95 como a 135 °C presentan aproximadamente la misma cantidad de grupos carboxilato. La secuencia de los espectros de los humatos de la Figura 5.2.1 es análoga a la obtenida para la mezcla de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y humatos; el grado de oxidación aumenta con la temperatura dada la formación de grupos carboxilato.

La cantidad de calcio añadida se modificó principalmente para estudiar los efectos de esta variación en la retención de azufre. En la Figura 5.3.2 se caracterizan por espectroscopia infrarroja las mezclas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y humatos preparadas con las tres relaciones molares de $\text{Ca}_{\text{añ}}/\text{S}=1, 1,5$ y 2 .

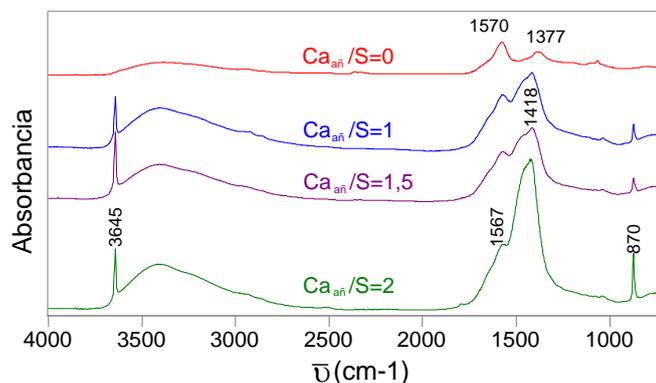


Figura 5.3.2 Espectros infrarrojos de las mezclas humatos e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ añadido en distintas relaciones molares.

Como se aprecia en esta Figura el espectro de los humatos ($\text{Ca}_{\text{añ}}/\text{S}=0$) presenta una banda ancha débil en los alrededores de 3400 cm^{-1} que corresponde a la vibración de tensión de los grupos hidroxilo asociados, también tiene una banda a 1570 cm^{-1} que es propia de carboxilatos y otra a 1377 cm^{-1} que se atribuye a la vibración de deformación de los enlaces alifáticos C-H, su correspondiente vibración de tensión se observa mejor en el espectro de los humatos representado en la Figura 4.1.4.

Las mezclas de humatos con hidróxido de calcio presentan además de la banda ancha de los alrededores de 3400 cm^{-1} , una vibración de tensión a 3645 cm^{-1} que corresponde a los grupos hidroxilos libres del $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A 1567 cm^{-1} aparece la banda que se atribuye a los grupos carboxilato y a 1418 y 870 cm^{-1} las vibraciones corresponden a enlaces C-O de carbonatos. Para la relación $\text{Ca}_{\text{añ}}/\text{S}=2$ se observa que la muestra presenta una carbonatación considerable porque la banda de los grupos hidroxilos libres disminuye y las bandas de los carbonatos aumentan significativamente.

Cuando las briquetas se prepararon con *melazas*, se utilizaron $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y caliza como aditivos de calcio. La resistencia de las briquetas preparadas con caliza fue, en todos los casos, mayor que la resistencia de las briquetas preparadas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por lo que se

eligió como aditivo de calcio la caliza. La adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no proporcionó a las briquetas unas propiedades mecánicas aceptables.

Dada la experiencia adquirida en los ensayos de combustión realizados para briquetas preparadas con humatos sólo se les añadió caliza en proporción $\text{Ca}_{\text{añ}}/\text{S}=1$ a las briquetas preparadas con melazas. Debido a la adición de caliza la mezcla (melazas-caliza) se transforma en un ligante tipo químico lo que hace necesario que se mezcle primero la caliza con el carbonizado dado que las melazas reaccionan con la caliza formando un sólido difícil de mezclar uniformemente con los carbonizados. La mezcla de melazas y caliza presenta el espectro infrarrojo que se muestra en la Figura 5.3.3.

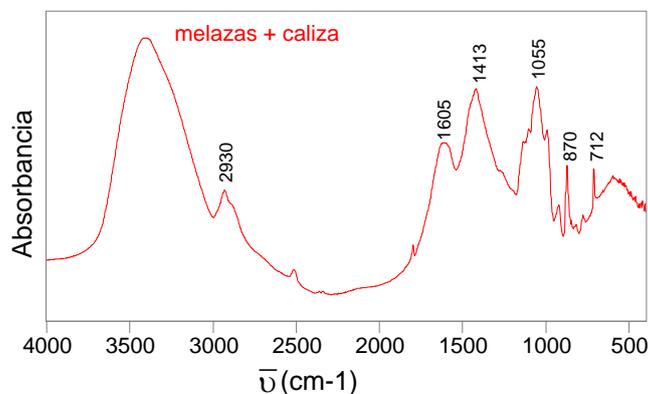


Figura 5.3.3 Espectro infrarrojo de las melazas con caliza

Del espectro de la Figura 5.3.3 puede deducirse que se ha formado un compuesto al reaccionar las melazas con la caliza; lo más significativo es el aumento de las vibraciones C-O de los carbonatos que aparecen en los alrededores de 1450 cm^{-1} y a 870 cm^{-1} . Además parece que la banda de 1605 cm^{-1} también se ve potenciada lo que indica la presencia de doble enlace carbono-carbono unido a grupos polares. La vibración de deformación de las estructuras alifáticas que aparece a 1413 cm^{-1} se ve solapada con las vibraciones ya comentadas de los carbonatos.

También se estudió el efecto de la adición de caliza en el curado a $150 \text{ }^\circ\text{C}$, $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (2 h) y $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (4 h) de la mezcla melazas-caliza. Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 5.3.4.

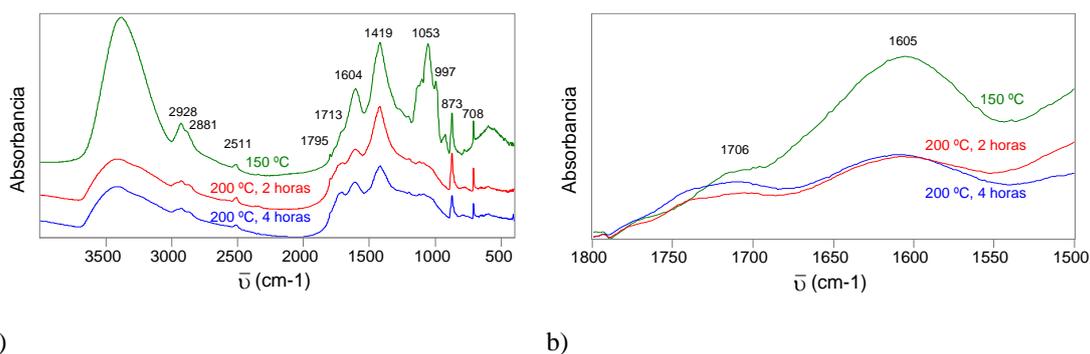


Figura 5.3.4 Espectros infrarrojos de las mezclas melazas y caliza tratadas térmicamente a 150 °C, 200 °C, 2 horas y 200 °C, 4 horas: a) 4000-400 cm^{-1} , b) 1800-1500 cm^{-1}

El tratamiento a 150 °C produce, como se observaba en la Figura 5.2.2, la eliminación de parte de los grupos hidroxilo. La Figura 5.3.4 muestra que el cambio más significativo se produce debido a la eliminación de las estructuras oxigenadas C-O tipo éter o alcohol que a partir de 200 °C, se oxidan y se forman los grupos carboxilo que se identifican con la banda de 1706 cm^{-1} . Además, también varía la proporción relativa de la banda que aparece a 1605 cm^{-1} respecto de las bandas a 1706 y 1795 cm^{-1} lo que significa que las estructuras polares se han perdido para generar una mayor proporción de estructuras C=O, más oxidadas.

Con este tratamiento térmico las melazas se hinchan y polimerizan; este hinchamiento da lugar a distintos índices de crecimiento. La altura alcanzada para una cantidad de melaza dada se muestra en la Tabla 5.3.1. Cuando se adiciona caliza a las melazas la mayor altura se alcanza con las condiciones de curado de 200 °C (2 h), un mayor tiempo de curado hace disminuir su tamaño lo que indica que a 200 °C (2h) ya se ha producido la reacción de las melazas con la caliza.

Tabla 5.3.1 Altura (mm) que alcanzan las melazas curadas con la temperatura dependiendo de la adición de calcio.

T_{curado} (°C)	t_{curado} (h)	sin caliza	con caliza
150	0	8	6
200	2	23	15
200	4	30	13

5.4. Análisis textural de las briquetas

La caracterización textural (entendida como “la geometría detallada del espacio de huecos y poros”, IUPAC) de carbones presenta diversos problemas debido, sobre todo, a la propia naturaleza del material. La mayoría de las manipulaciones que se efectúan sobre una muestra de carbón para caracterizarla modifica de alguna manera las propiedades originales del material por lo que hay que ser muy cuidadoso en la elección de estas condiciones de análisis y en la interpretación de los resultados obtenidos (Parra, 2001).

Una serie de briquetas con humatos con y sin calcio y en algún caso con melazas se han caracterizado mediante porosimetría de mercurio, adsorción de CO₂, microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido con objeto de estudiar la influencia del ligante y del aditivo de calcio en las propiedades finales de las briquetas preparadas.

5.4.1. Porosimetría de mercurio

La porosidad de una selección de las briquetas preparadas con humatos se caracterizó mediante porosimetría de mercurio. La Tabla 5.4.1 muestra los valores de densidad real, aparente, volumen total y porcentaje de porosidad calculados. No hay grandes diferencias entre las briquetas preparadas con y sin calcio. Sin embargo, se observa que las briquetas preparadas con co-carbonizados de serrín muestran una densidad tanto real como aparente menor que la de los co-carbonizados de huesos de oliva debido a que el volumen de poros es mayor para las briquetas preparadas con co-carbonizados de serrín que para las preparadas con huesos de oliva.

Tabla 5.4.1 Análisis de las briquetas preparadas con humatos

ligante	humatos			
	no	Ca(OH) ₂	no	Ca(OH) ₂
aditivo	(M2+S)6, 50	(M2+S)6, 50	(M2+O)6, 50	(M2+O)6, 50
carbonizado	(M2+S)6, 50	(M2+S)6, 50	(M2+O)6, 50	(M2+O)6, 50
ρ_{real} (g cm ⁻³)	1,90	1,90	1,97	2,00
ρ_{aparente} (g cm ⁻³)	1,15	1,09	1,24	1,22
V_{tot} (cm ³ g ⁻¹)	0,35	0,39	0,30	0,33
Porosidad (%)	39,57	42,52	36,92	39,14

La Figura 5.4.1 muestra la tendencia de la densidad aparente y el volumen total de poros de las briquetas indicadas en la Tabla 5.4.1 confirmando que la densidad aparente aumenta cuando disminuye el volumen total de poros.

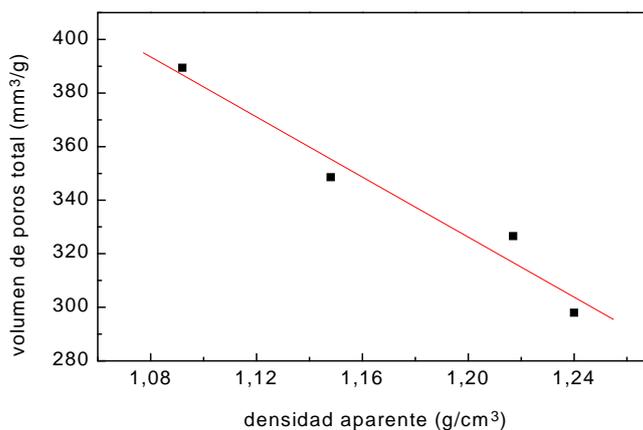


Figura 5.4.1 Relación entre el volumen total de poros y la densidad aparente

5.4.2. Adsorción física de gases

Los valores del área superficial medida en N₂ se encuentran por debajo de los valores de determinación del equipo analítico utilizado por lo que en la Tabla 5.4.2 se presentan únicamente los resultados obtenidos aplicando la ecuación DR (Dubinin, 1989) a la isoterma de adsorción de CO₂.

Tabla 5.4.2 Adsorción de CO_2 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de carbón M1 y biomasa con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ añadido y humatos curadas a $150\text{ }^\circ\text{C}$

	(M1+S)6, 50	(M1+O)6, 50
S_{CO_2} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	333,8	328,0
V_{CO_2} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,13	0,12
E_a (J mol^{-1})	21928	23861

En esta Tabla se observa que no hay una diferencia significativa en los valores de superficie y volumen de CO_2 para las briquetas preparadas con co-carbonizados de M1 y distintas biomásas.

En la Tabla 5.4.3 se muestran los resultados de la adsorción física de CO_2 de las briquetas preparadas con humatos y distintos carbonizados con y sin aditivos de calcio y de las briquetas preparadas con huesos de oliva y melazas.

Tabla 5.4.3 Adsorción de CO_2 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de carbón M2 y biomasa curadas a $150\text{ }^\circ\text{C}$

ligante	humatos				melazas
	no	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	no	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	no
carbonizado	(M2+S)6, 50	(M2+S)6, 50	(M2+O)6, 50	(M2+O)6, 50	(M2+O)6, 50
S_{CO_2} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	423,9	360,7	576,5	345,6	310,5
V_{CO_2} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,16	0,14	0,22	0,13	0,12
E_a (J mol^{-1})	23075	22121	19364	23374	17105

La adición de calcio en las briquetas preparadas con humatos hace disminuir la microporosidad. Cuando las briquetas se preparan con melazas también disminuye notablemente la microporosidad debido a que este ligante impide la entrada de CO_2 en los microporos.

En general, los valores del área superficial de CO_2 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de carbón y biomasa son menores que los obtenidos a partir de los

carbonizados utilizados para preparar estas briquetas, lo que indica que los ligantes entran en los microporos.

Todas las propiedades macroscópicas de las sustancias dependen en cierta medida de su densidad dado que la interacción entre moléculas es función de la distancia intramolecular. La densidad de las briquetas preparadas con (M2+S)6, 50 y (M2+O)6, 50, humatos y melazas se calculó teniendo en cuenta la masa y el volumen de las mismas. Estos datos se encuentran en la Tabla 5.4.4.

Tabla 5.4.4 Densidad (g/cm^3) de las briquetas preparadas

ligante	aditivo	(M2+S)6, 50	(M2+O)6, 50
humatos	no	1,04	1,10
humatos	Ca(OH) ₂	1,07	1,13
melazas	no	1,07	1,12
melazas	caliza	1,15	1,17

Se observa en esta Tabla que la densidad de las briquetas preparadas con humatos son menores que las de las briquetas preparadas con melazas lo que explica las mayores resistencias mecánicas y valores de IRI más altos para estas últimas.

El aumento de la densidad de las briquetas preparadas con calcio no es el esperado debido a la presencia de discontinuidades o huecos que se producen en los puntos en los que la materia mineral no interacciona químicamente con el ligante. El efecto combinado de ambos fenómenos hace que la resistencia de estas briquetas no varíe apreciablemente.

5.4.3. Microscopía óptica

Se estudió la morfología de las briquetas preparadas con co-pirrolizados de carbón y serrín y humatos y la influencia de la adición de calcio por *Microscopía óptica (MO)* de luz reflejada. Las microfotografías tomadas se muestran en la Figura 5.4.2. Se observa que las grietas de las briquetas preparadas sin calcio se disponen perpendicularmente al eje de la briketa lo que indica como se ha llevado a cabo el prensado. La Figura 5.4.2. b) muestra la distribución del hidróxido de calcio y cómo, sólo a veces, los humatos embeben las partículas del aditivo.

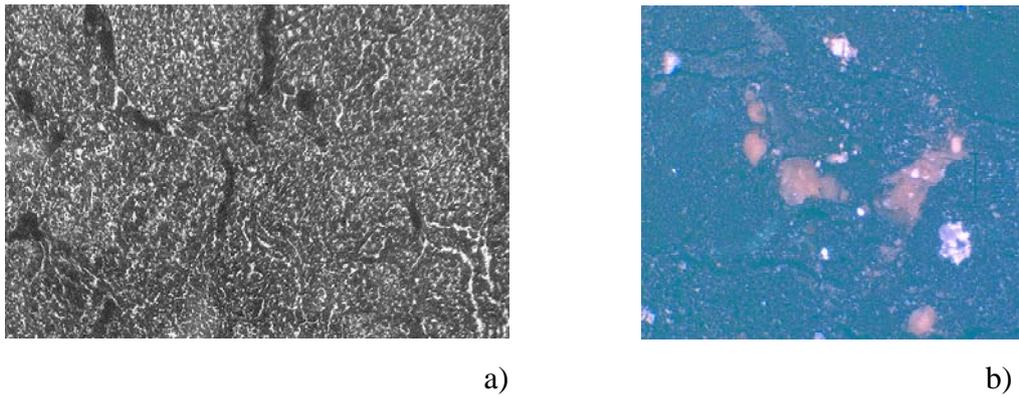


Figura 5.4.2 Fotografías de MO de las briquetas preparadas con humatos a) sin calcio, b) con calcio

La morfología de las briquetas preparadas con co-carbonizados de carbón y serrín y melazas y la distribución del calcio también estudiaron mediante esta técnica. Las fotografías se muestran en la Figura 5.4.3.

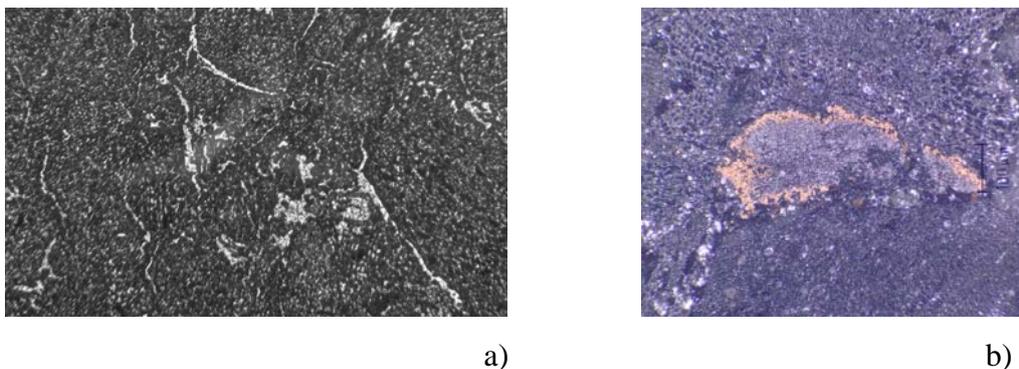


Figura 5.4.3 Fotografías de MO de las briquetas preparadas con melazas a) sin calcio, b) con calcio

Puede observarse en esta Figura que las briquetas preparadas con melazas presentan texturas más uniformes, con una buena distribución del ligante, sin la presencia masiva de grietas lo que hace que la resistencia mecánica sea mayor en este caso que cuando el ligante es humatos. La Figura 5.4.3 b) muestra la distribución de las melazas alrededor de una partícula de caliza.

5.4.4. Microscopía electrónica de barrido

Las briquetas preparadas con co-carbonizados de carbón y serrín y humatos se estudiaron por *Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)*; en la Figura 5.4.4 se presentan las morfologías registradas.

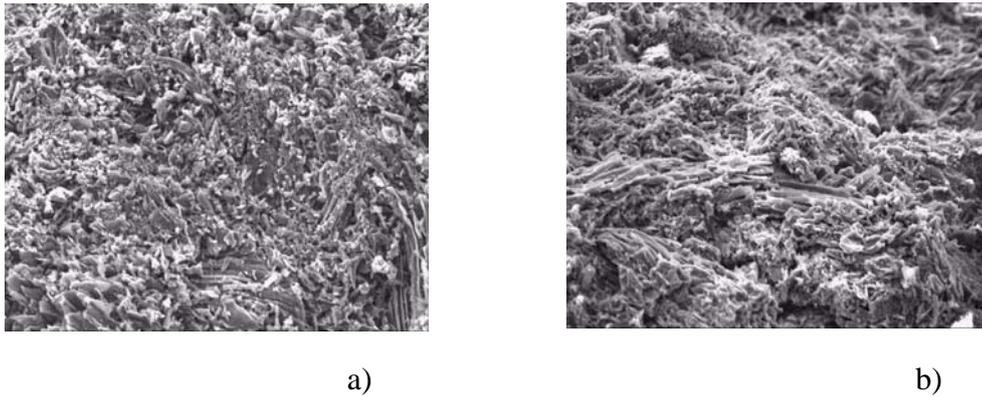


Figura 5.4.4 Microfotografías SEM de las briquetas preparadas con humatos a) sin calcio, b) con calcio

En esta Figura la morfología de las briquetas preparadas con y sin calcio es distinta, cuando las briquetas tienen calcio añadido la textura es más continua y contribuye a que estas briquetas no se solubilicen en agua.

Las briquetas preparadas con humatos, con y sin calcio, también se estudiaron por *Espectroscopia infrarroja*. En la Figura 5.4.5 se presentan los espectros infrarrojos obtenidos que muestran que hay diferencias moleculares entre las briquetas preparadas con y sin calcio.

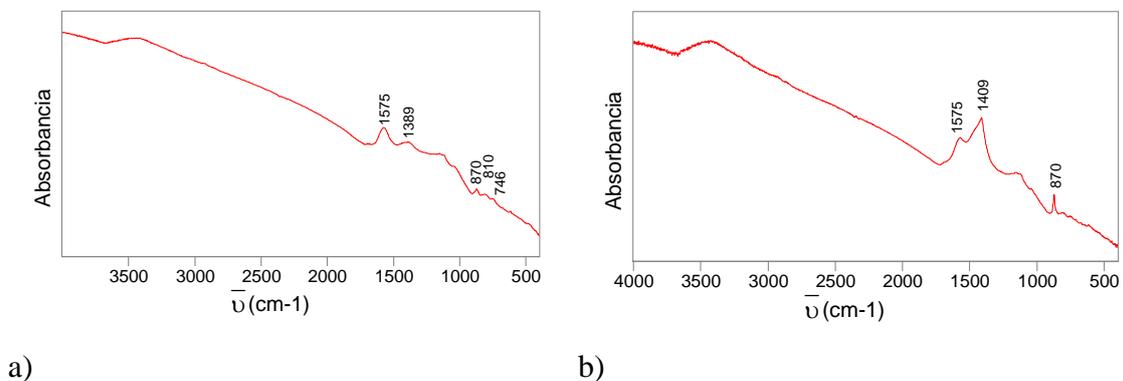


Figura 5.4.5 Espectros infrarrojos de las briquetas preparadas con humatos a) sin calcio, b) con calcio

En la Figura 5.4.5 a) aparecen las vibraciones de tensión de 1575 cm^{-1} asociadas al doble enlace carbono-carbono aromático junto con las vibraciones fuera del plano a 870 , 810 , 746 cm^{-1} . En la Figura 5.4.5 b) aparecen las vibraciones de los carboxilatos a 1575 cm^{-1} y las bandas debidas a la carbonatación de la muestra a 1409 y 870 cm^{-1} .

5.5. Ensayos de resistencia de briquetas

La calidad de las briquetas está ligada tanto a sus análisis químicos como a sus propiedades físicas, entre las cuales la densidad y la resistencia mecánica son las más importantes (Kukrety, 1993; Miguez, 1998; Richards, 1990). Las briquetas combustibles preparadas tienen que soportar las cargas que reciben durante su almacenamiento, transporte y utilización; a este respecto, y como ya se ha mencionado anteriormente, las resistencias a la compresión, impacto y abrasión son las que mejor caracterizan mecánicamente a una briketa.

Se estudió la influencia del tipo de materiales carbonizados en la resistencia al impacto y a la compresión de briquetas preparadas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y humatos. Los resultados obtenidos a partir de briquetas preparadas con carbonizados y co-carbonizados de carbón y biomasa se muestran en la Figura 5.5.1.

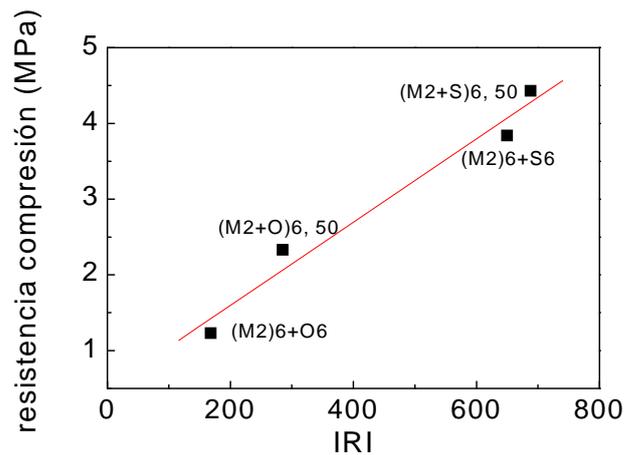


Figura 5.5.1 IRI y resistencia a la compresión de las briquetas curadas y preparadas con humatos.

Se encontró una relación directa entre las propiedades mecánicas y el uso de mezclas de carbonizados o co-carbonizados. Las briquetas preparadas con los co-carbonizados indicados en esta Figura, (M2+S)6, 50 y (M2+O)6, 50, mostraron una mejora tanto de los valores de IRI como de los de la resistencia a la compresión independientemente del tipo de biomasa y del tipo de pirólisis. Las mejores resistencias mecánicas se obtuvieron utilizando serrín. Las propiedades mecánicas que presentan las briquetas preparadas con serrín y huesos de oliva se explican basándose en la diferencia

morfológica de los materiales utilizados. El serrín tiene una plasticidad que lo adecua mejor al conjunto que constituye la briketa.

Este estudio no se realizó para briquetas preparadas con melazas porque sus valores de IRI son los máximos independientemente de la formulación de la briketa.

Las variaciones de los valores de resistencia a la compresión de las briquetas preparadas con distinta proporción de carbón en los materiales co-carbonizados pueden verse en la Figura 5.5.2.

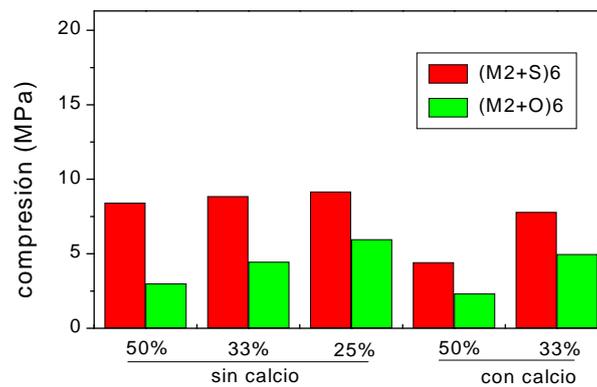


Figura 5.5.2 Estudio de la compresión (posición vertical) de las briquetas preparadas con humatos y co-carbonizados con distinto contenido de carbón

Esta Figura muestra que al disminuir el contenido de carbón aumenta la resistencia a la compresión independientemente de la biomasa utilizada y de la adición de calcio. La textura fibrosa de la biomasa confiere buena resistencia a la compresión a las briquetas preparadas, especialmente a las que contienen serrín.

Los valores de la resistencia a la compresión medida sobre el eje vertical y sobre la superficie lateral de las briquetas se presentan en la Figura 5.5.3.

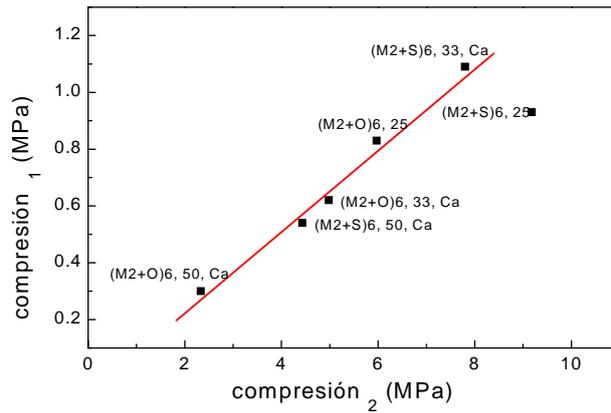


Figura 5.5.3 Relación entre la resistencia a la compresión₁ (posición horizontal) y compresión₂ (posición vertical) de las briquetas preparadas con humatos

En esta Figura se observa que con respecto a la posición vertical todas las briquetas ensayadas cumplen los mínimos de resistencia exigidos; sin embargo respecto a la posición horizontal, la briketa preparada con co-carbonizado de huesos de oliva y calcio añadido está por debajo de estos mínimos. También se aprecia que existe una estrecha relación entre ambas resistencias, que puede atribuirse a una buena distribución y efectividad de los enlaces formados por el ligante.

Según Richards (1990) existe una relación directa entre la resistencia a la compresión y a la abrasión. En la Figura 5.5.4 se representan los valores de estas resistencias para la misma serie de briquetas. Para las briquetas preparadas con huesos de oliva la compresión aumenta cuando la resistencia a la abrasión aumenta. Para las briquetas preparadas con serrín el índice de abrasión es aceptable en todos los casos y su relación con la resistencia a la compresión no es tan clara como en las briquetas preparadas con huesos de oliva (M2+O)6, ya que las briquetas con serrín experimentan pequeñas variaciones en el índice de abrasión. Las resistencias combinadas de esta última serie de briquetas indican su estabilidad mecánica debido a los fuerzas de adhesión desarrolladas por el tipo de biomasa, ligante y curado.

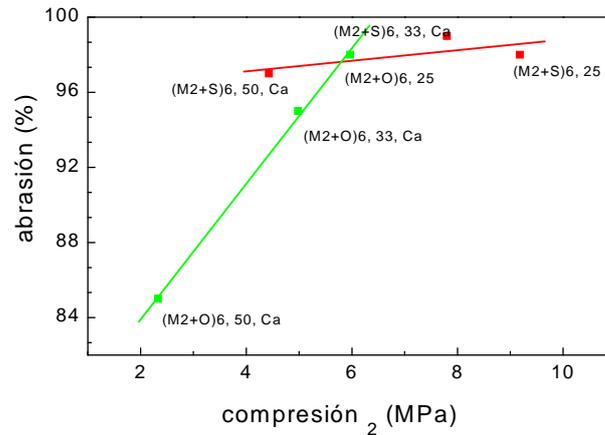


Figura 5.5.4 Relación entre la resistencia a la abrasión y a la compresión₂ (posición vertical) de las briquetas preparadas con humatos

Análogamente la Figura 5.5.5 representa la resistencia a la compresión de las briquetas preparadas con melazas con y sin calcio. Cuando se utilizan melazas la relación entre la resistencia a la abrasión y compresión es diferente a la de las briquetas preparadas con humatos y no tan clara. La resistencia a la abrasión de las briquetas preparadas con huesos de oliva es mayor que la de las briquetas que contienen serrín. Los valores de resistencia a la compresión indican que estos valores dependen de la composición de las briquetas: cuando no contienen calcio la resistencia a la compresión es mayor para las briquetas de serrín. Las briquetas preparadas con calcio tienen un comportamiento contrario frente a esta resistencia. El IRI es siempre mayor para briquetas preparadas con serrín que para las de huesos de oliva. Todo esto indica que el proceso de briquetado es muy complejo y que las distintas resistencias hacen referencia a distintos tipos de uniones (Blesa, 2000).

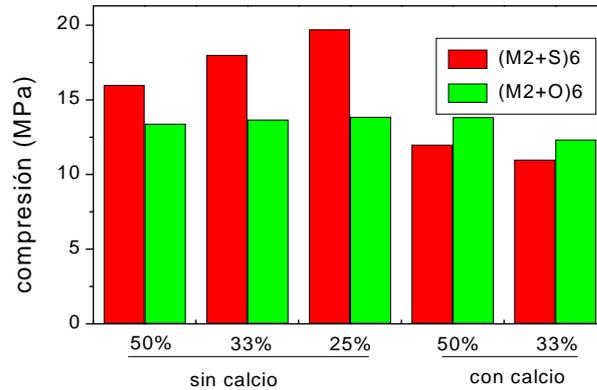


Figura 5.5.5 Estudio de la compresión de las briquetas preparadas con melazas y co-carbonizados con distinto contenido de carbón

El estudio de la resistencia a la compresión indicó el distinto comportamiento de las briquetas preparadas con co-carbonizados de (M2+S)6 y (M2+O)6 con distinta proporción relativa de carbón y biomasa cuando los ligantes utilizados son humatos y melazas.

La morfología de los co-carbonizados de carbón y biomasa se estudió por *Microscopía óptica* variando la proporción de carbón y biomasa. Las fotografías de los materiales (M2+S)6, 50, (M2+S)6, 33 y (M2+S)6, 25 que se presentan en la Figura 5.5.6 se realizaron utilizando la técnica de fluorescencia.

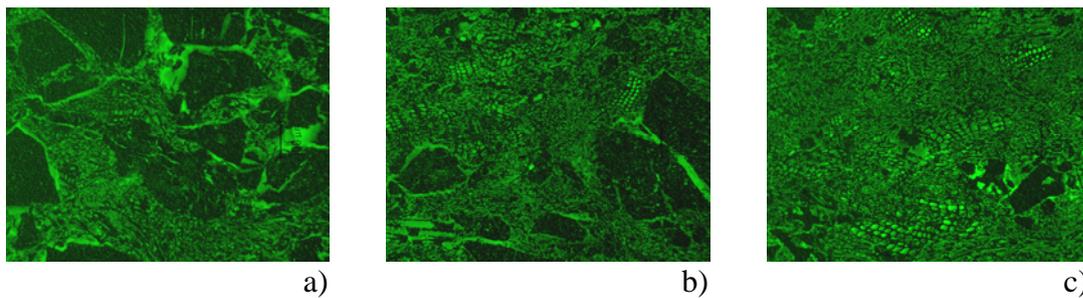


Figura 5.5.6 Fotografías de MO por fluorescencia de las briquetas preparadas con los materiales a) (M2+S)6, 50, b) (M2+S)6, 33 y c) (M2+S)6, 25

Las distintas proporciones de carbón y biomasa utilizadas para preparar los carbonizados a briquetear se pueden seguir cualitativamente atendiendo a la estructura celular de la materia vegetal. Asimismo se ve como el ligante se distribuye alrededor de las

partículas de carbón; aunque también parece que se introduce en las células de tejido vegetal.

Como resumen de estos experimentos se puede decir que las briquetas preparadas con humatos requieren menor cantidad de ligante que las formadas con melazas. Este ligante presenta un doble comportamiento, tipo matriz y tipo químico; se diferencia de los humatos en su capacidad de cubrir los fragmentos de carbonizados y atraparlos en una matriz que le confiere una mayor resistencia mecánica a este tipo de briquetas. En ambos casos se consiguen buenas resistencias tanto al impacto como a la compresión. La microscopía óptica muestra mejor reparto del ligante y menos grietas en el caso de las briquetas preparadas con melazas. La presencia del calcio, cuando éste no está asociado mediante uniones químicas con el ligante, reduce las resistencias de las briquetas al crear centros de discontinuidad por pérdida de uniformidad del material en estos puntos.

6. CURADO

6. ESTUDIO DEL CURADO

6.1. Curado

El curado tiene por objeto proporcionar a las briquetas crudas resistencias mecánicas y al agua suficientes para resistir sin rupturas su manejo, almacenamiento y utilización. El desarrollo de esta etapa del briqueteado, como casi todo el proceso, ha estado basado en razones empíricas más que en el conocimiento de los fenómenos físico-químicos que ocurren en la misma.

Este estudio trata de profundizar en el importante y complejo papel que juegan los ligantes en el curado y así contribuir a mejorar su utilización y la calidad de las briquetas, para lo cual se seleccionaron una serie de ellas que fueron sometidas a diferentes condiciones de temperatura, tiempo y atmósfera de curado, que son las principales variables que intervienen en esta etapa.

Para desarrollar este estudio se eligieron únicamente briquetas preparadas con el 50 % de carbón y biomasa en el co-carbonizado por ser las que permiten un intervalo más amplio de valores del IRI y, por tanto, permiten seguir con mayor claridad su evolución. En general, las condiciones de curado diseñadas fueron suaves tratando de combinar la eficacia con los costos del proceso.

En la Tabla 6.1.1 se presentan los análisis de las briquetas preparadas con humatos y melazas, éstas últimas con y sin H₃PO₄ curadas a 200 °C. Se añadió este ácido para favorecer la polimerización, endureciéndolas y haciéndolas resistentes al agua.

Tabla 6.1.1 *Análisis inmediato y potencia calorífica de las briquetas preparadas con (M2+O)6, 50*

ligante	aditivo	Humedad (%)	Cenizas (%)	Volátiles (%)	C fijo (%)	P.C.S ^a (MJ/kg)
humatos	-	3,9	8,9	13,4	73,8	30,8
melazas	-	3,7	12,9	17,5	65,9	27,3
melazas	H ₃ PO ₄	2,5	12,1	13,4	72,0	27,6

^abase seca

Las briquetas preparadas con melazas tienen mayor cantidad de volátiles que las de humatos debido a la naturaleza de estos ligantes. Cuando las briquetas con melazas

contienen ácido fosfórico poseen un contenido de carbono fijo mayor debido a que el tratamiento térmico a 200 °C favorece la polimerización frente a la eliminación de volátiles.

El análisis elemental y el contenido de azufre/termia de estas mismas briquetas se presentan en la Tabla 6.1.2.

Tabla 6.1.2 *Análisis elemental y contenido de azufre/termia de las briquetas preparadas con (M2+O)6, 50 (base seca)*

ligante	aditivo	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O _{dif} (%)	O/C	H/C	%S/th (g/kcal)
humatos	-	81,6	2,1	1,4	1,4	4,2	0,04	0,31	0,19
melazas	-	73,6	2,0	2,0	2,0	7,0	0,07	0,33	0,31
melazas	H ₃ PO ₄	75,3	1,6	1,8	1,8	7,1	0,07	0,26	0,27

Esta Tabla indica que el mayor contenido de carbono corresponde a las briquetas preparadas con humatos. El contenido de azufre es mayor en el caso de las briquetas preparadas con melazas porque la cantidad de azufre aportada por este ligante es mayor.

Todas las briquetas preparadas, eligiendo convenientemente las condiciones de preparación, cumplen las condiciones comerciales que se indican en la Tabla 6.1.3.

Tabla 6.1.3 *Valores límite requeridos para briquetas combustibles (Kukrety, 1993 ; Richards, 1990)*

Condiciones	Valor límite
Humedad (%)	5
Cenizas (%)	58
Volátiles (%)	14
P.C.S. (MJ/kg)	15
IRI	50
WRI (%)	95
compresión (MPa)	0,375
abrasión (%)	95

6.1.1. Briquetas preparadas con humatos

Los humatos se seleccionaron como ligantes por su naturaleza análoga a la del carbón y porque los estudios realizados señalan la posibilidad de producir aglomerados tan fuertes y duraderos como los preparados con otros ligantes (Wen, 1986).

El proceso de curado debe ajustarse técnica y económicamente al proceso global de briqueteado para determinar las condiciones óptimas de operación teniendo en cuenta tanto los tratamientos necesarios como las propiedades finales de los aglomerados. Para conocer estas condiciones se estudió en briquetas de composición análoga, la influencia del tiempo de la temperatura y de la humedad de la atmósfera de curado cuando se curan a 95 °C.

6.1.1.1. Influencia del tiempo de curado

Generalmente se determinó el IRI como parámetro para evaluar la resistencia mecánica de las briquetas preparadas con y sin calcio. Cuando se utilizaron co-carbonizados con el 50 % de carbón se requirió la adición de un adsorbente a la mezcla a aglomerar para fijar azufre en la combustión. Se añadió $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por su eficacia y por su facilidad de dispersión en los humatos. La evolución del IRI de las briquetas curadas a 25 °C durante 3, 5, 24 y 48 h se sigue en la Figura 6.1.1.

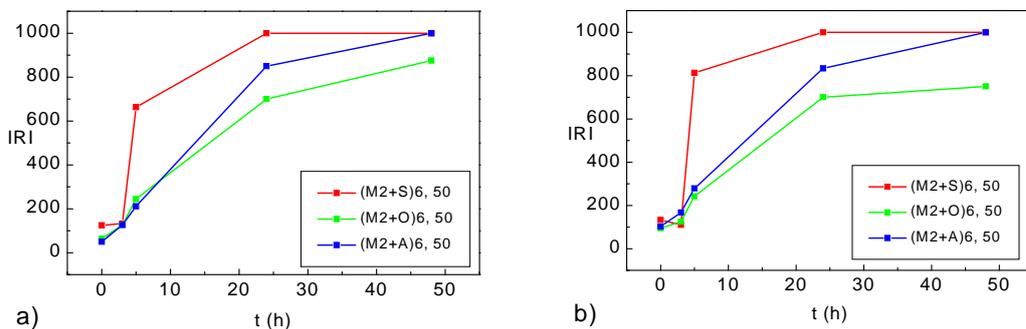


Figura 6.1.1 IRI de las briquetas preparadas con humatos curadas a temperatura ambiente variando el tiempo a) sin calcio y b) con calcio

En la Figura 6.1.1 se aprecia que estas briquetas presentan una evolución análoga con y sin calcio. Las briquetas que contienen serrín incrementan considerablemente su IRI al pasar de 5 a 24 h de curado, que alcanza el valor máximo; a partir de este curado y hasta 48 h presentan variaciones poco significativas.

Las briquetas preparadas con aditivo de calcio se sometieron al ensayo de resistencia al agua y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6.1.2. Estas pruebas no se realizaron con las briquetas preparadas sin calcio porque sufrieron disgregación total en este ensayo.

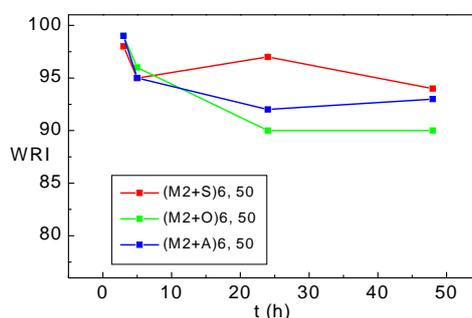


Figura 6.1.2 WRI de las briquetas preparadas con humatos y $Ca(OH)_2$ variando el tiempo de curado a temperatura ambiente.

En todos los casos, este tipo de briquetas presentan resistencia a la presión con los dedos cada 10 min durante 30 min (Richards, 1990). Como se aprecia en esta Figura las briquetas preparadas con serrín muestran unos valores de WRI aceptables. Sin embargo, el WRI de las briquetas preparadas con huesos de oliva disminuye notablemente para tiempos de curado mayores de 5 h. El co-carbonizado de serrín, como ya se ha señalado en el apartado 4.2., presenta mayor textura fibrosa y, consecuentemente, mayor plasticidad lo que favorece la aproximación interparticular y la compactación respecto a la producida al aglomerar los co-carbonizados de huesos de oliva.

Con objeto de encontrar una relación entre la resistencia de las briquetas y las estructuras formadas en el proceso de curado se utilizó como técnica analítica la espectroscopia infrarroja.

Los espectros infrarrojos de las briquetas preparadas con co-carbonizados de carbón y distintas biomásas se registraron por transmisión y no presentan diferencias

significativas por lo que se muestran únicamente los espectros de briquetas preparadas con co-carbonizados de huesos de oliva. Es interesante recordar el espectro de los ligantes y carbonizados porque sus vibraciones características aparecen en los espectros de las briquetas preparadas con estos materiales.

En la Figura 6.1.3 se representan los espectros infrarrojos de briquetas de composición análoga, (M2+O)6, 50, crudas y curadas al aire durante 5 y 48 h a temperatura ambiente.

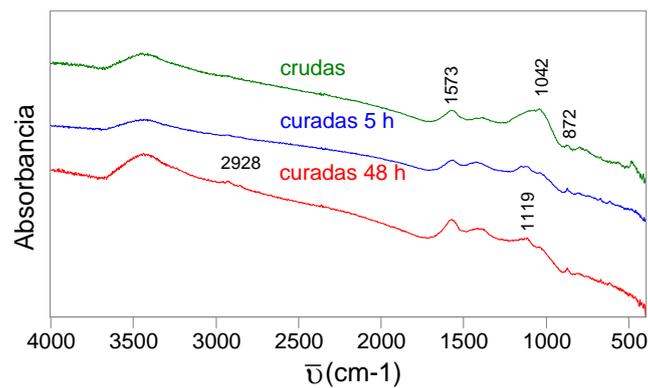


Figura 6.1.3 Espectros infrarrojos de las briquetas preparadas con humatos y curadas a temperatura ambiente variando el tiempo de curado

En esta Figura se observa un débil incremento de la banda 2950-2850 cm^{-1} , asociada a vibraciones de tensión C-H de enlaces alifáticos conforme aumenta el tiempo de curado. Respecto de la región 1100-1000 cm^{-1} no se puede establecer ninguna asignación con seguridad debido a la presencia de materia mineral (1042 y 483 cm^{-1}) por lo que se realizó la descomposición a temperatura programada seguida por EM de estas briquetas lo que se mostrará en el apartado 6.2. y que ayudará unas veces a complementar y otras a corroborar los resultados obtenidos mediante espectroscopia infrarroja. Consecuentemente, se podrán determinar los cambios moleculares que contribuyen al aumento del IRI con el tiempo. Estas briquetas también mostraron una resistencia a la abrasión y a la compresión aceptable.

6.1.1.2. Influencia de la temperatura de curado

El secado de los aglomerados es un parámetro crítico de la utilización de los ácidos húmicos como ligante. Según Wen (1986) con una temperatura de secado de 160 °C se pueden alcanzar las propiedades mecánicas adecuadas.

Se estudió la evolución del IRI de las briquetas curadas a 95, 135, 160 y 200 °C de temperatura y los resultados se muestran en la Figura 6.1.4.

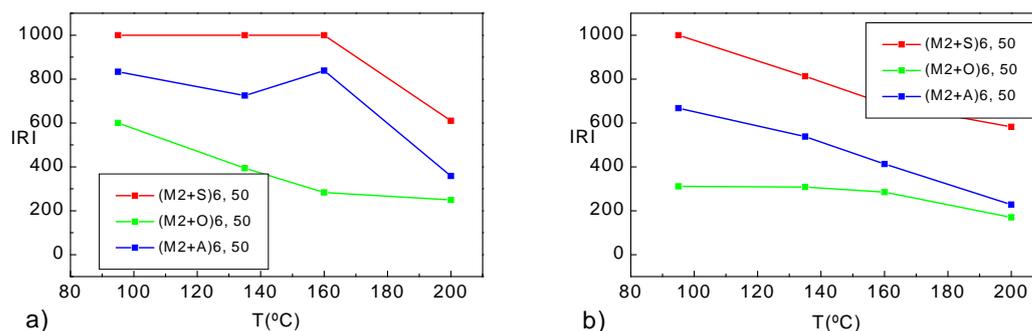


Figura 6.1.4 IRI de las briquetas preparadas con humatos curadas a 95, 135, 160 y 200 °C, a) sin calcio y b) con calcio

En general, el índice de resistencia al impacto de estas briquetas disminuye cuando la temperatura de curado es mayor de 95 °C. Si la briketa se cura a 160 °C o a una temperatura más alta se pierden interacciones porque a esta temperatura han desaparecido los enlaces de hidrógeno y las fuerzas de van der Waals y consecuentemente, disminuye el índice de resistencia al impacto. Los menores valores del IRI se alcanzan cuando las briquetas se curan a 200 °C. Es posible que la formación de los grupos carboxílicos y la eliminación de alguno de ellos provoque un descenso del índice de resistencia al impacto. La Figura 6.1.4 muestra que el mejor valor de IRI se obtiene con briquetas preparadas con co-carbonizados que contienen serrín.

Las briquetas preparadas con calcio muestran una secuencia análoga de IRI con los co-carbonizados utilizados. Los valores de IRI alcanzados se deben a la influencia de la materia mineral añadida que produce discontinuidades por donde la briketa falla.

Los resultados del WRI de las briquetas preparadas con hidróxido de calcio y curadas a temperaturas de 95, 135, 160 y 200 °C se muestran en la Figura 6.1.5.

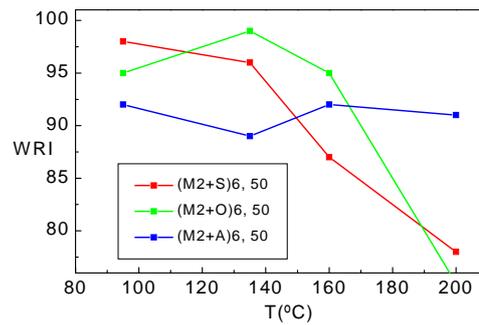


Figura 6.1.5 WRI de las briquetas preparadas con humatos y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ curadas a 95, 135, 160 y 200 °C respectivamente.

Como se observa en esta Figura estas briquetas presentan valores de WRI aceptables cuando se curan a 95 y 135 °C. Los tratamientos suaves dan buena resistencia al agua porque su eliminación produce cambios estructurales reversibles en los poros (Ozaki, 1997). Sin embargo, un incremento de la temperatura por encima de estos valores no es conveniente porque se produce un acusado descenso del WRI especialmente para las briquetas preparadas con co-carbonizados que contienen serrín y huesos de oliva. Las preparadas con cáscara de almendra no son tan sensibles al aumento de la temperatura de curado.

El seguimiento de los cambios moleculares que tienen lugar durante la etapa de curado a distintas temperaturas se realizó por *espectroscopia infrarroja*.

En la Figura 6.1.6 se muestran los espectros infrarrojos de las briquetas preparadas con humatos y co-carbonizados de carbón y huesos de oliva y curadas a 95, 135, 160 y 200 °C de temperatura. La banda observada a 3418 cm^{-1} de la vibración de tensión del enlace O-H asociado corresponde principalmente al agua de hidratación captada por la muestra como consecuencia de su manejo. La vibración más intensa registrada corresponde a carboxilatos y aparece a 1566 cm^{-1} . La banda a 1699 cm^{-1} , que se atribuye a enlaces C=O de los ácidos carboxílicos, aumenta con la temperatura de curado. También se observa como aumenta la banda de 1120 cm^{-1} , que se asocia a la formación de sulfatos, como consecuencia de la oxidación a temperaturas más altas.

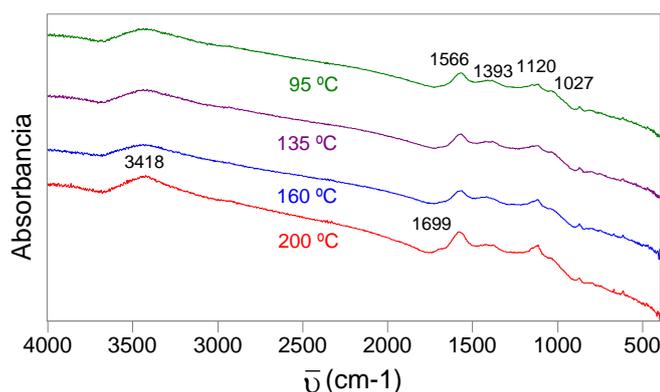


Figura 6.1.6 Espectros infrarrojos de las briquetas curadas a las temperaturas indicadas

Cuando las briquetas se curan a 160 °C o a temperaturas mayores disminuyen las interacciones, consecuentemente, el IRI disminuye como se observa en la Figura 6.1.4. El menor valor se presenta a 200 °C debido a la emisión de CO₂ proveniente de la descomposición de los grupos carboxílicos que hace que la estructura de la briqueta se debilite por la formación de micro-grietas que actúan como puntos de ruptura.

El seguimiento mediante *espectrometría de masas* de las especies liberadas durante el curado (en atmósfera de O₂ y T ≤ 200 °C) se realizó en el reactor de cuarzo descrito en el Capítulo 3 y permitió conocer parcialmente los cambios estructurales que ocurren durante el curado a través de los fragmentos analizados. Con objeto comparativo se representa en ordenadas la intensidad registrada mediante EM, que corresponde al fragmento objeto de estudio, con respecto de la intensidad máxima y normalizada teniendo en cuenta la masa de la muestra.

Entre los 17 fragmentos elegidos de relación m/e ≤ 44 se han seguido las relaciones m/e que corresponden a los iones moleculares oxigenados, concretamente la relación m/e 18, atribuida a H₂O⁺ y la m/e 44, a CO₂⁺.

En la Figura 6.1.7 se muestra la evolución de la relación m/e 18, valor obtenido normalizando la intensidad registrada para este fragmento respecto al valor máximo y al peso de la briqueta.

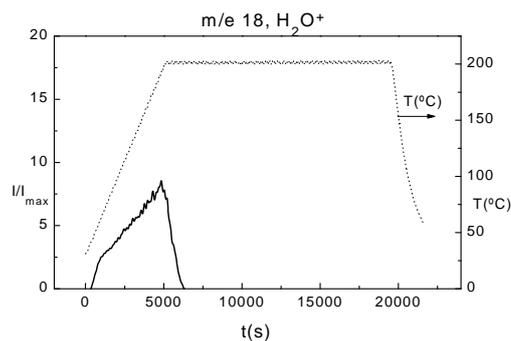


Figura 6.1.7 Evolución de la relación m/e 18 en el curado de las briquetas preparadas con $(M2+O)6$, 50 y humatos

La evolución del ion molecular H_2O^+ mostrada en esta Figura crece progresivamente desde 26 a 193 °C de temperatura, como consecuencia de la eliminación de humedad. Teóricamente, la misma evolución que se observa con el fragmento m/e 18 se puede seguir por espectroscopia infrarroja en la Figura 6.1.6 con la banda ancha a 3418 cm^{-1} , que se atribuye a grupos hidroxilos asociados. De los resultados obtenidos mediante espectroscopia infrarroja y espectrometría de masas se deduce que los enlaces O-H asociados que quedan a 200 °C son más estables y requieren una mayor temperatura para que se descompongan dado que forman parte de la estructura cristalina de arcillas y minerales o de compuestos orgánicos estables.

La intensidad relativa de la señal de relación m/e 44, que se estudió después de seguir su analogía con la señal de relación m/e 22, se asigna a CO_2^{++} y procede exclusivamente de la molécula de CO_2 . Como las reacciones de curado se realizan en atmósfera oxidante se espera que estén favorecidas las formas oxidadas de carbono y no haya solapamiento con fragmentos que procedan de hidrocarburos de relación m/e 44. Análogamente a la representación de la relación m/e 18 se muestra en la Figura 6.1.8 la evolución de la relación m/e 44.

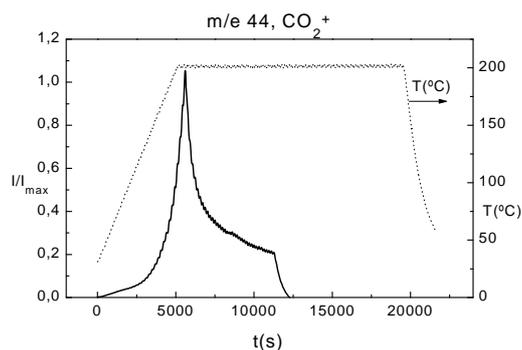
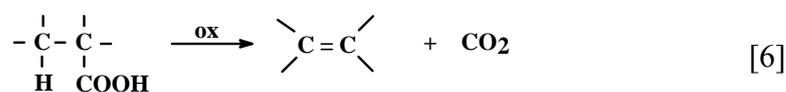
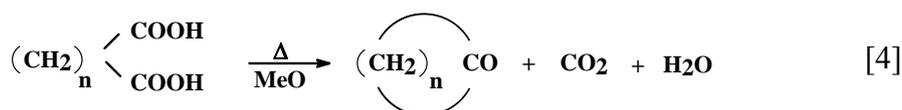


Figura 6.1.8 Evolución de la relación m/e 44 en el curado de las briquetas preparadas con (M2+O)6, 50 y humatos

La intensidad relativa de la relación m/e 44 experimenta un incremento especialmente marcado a partir de 175 °C la temperatura a la que comienzan a emitirse estructuras tipo CO_2^+ que pueden proceder de grupos carboxilo. A temperaturas de 200 °C se produce un acusado descenso que indica que ya han descompuesto las estructuras que evolucionan en forma de CO_2^+ aunque no se descarta que a temperaturas mayores se sigan produciendo procedentes de otros grupos funcionales o estructuras estabilizadas por entornos electrónicos distintos. A continuación se indican cuatro posibles reacciones que generarían CO_2 (March, 1992):



La emisión de estructuras H_2O^+ y CO_2^+ , generadas durante el curado y seguidas por EM se deben a pérdida de puentes de hidrógeno y descarboxilaciones de briquetas que hacen que el IRI descienda como ya se observó en la Figura 6.1.4.

Mediante imágenes tomadas por *Microscopía óptica* se pueden apreciar diferencias morfológicas de las briquetas preparadas con co-carbonizados de carbón y serrín, humatos y melazas, sin curar y curadas. En el caso de las briquetas con humatos se ha seleccionado

la briqueta cruda y la curada con el valor de IRI más adecuado. En la Figura 6.1.9 se observan las imágenes registradas.

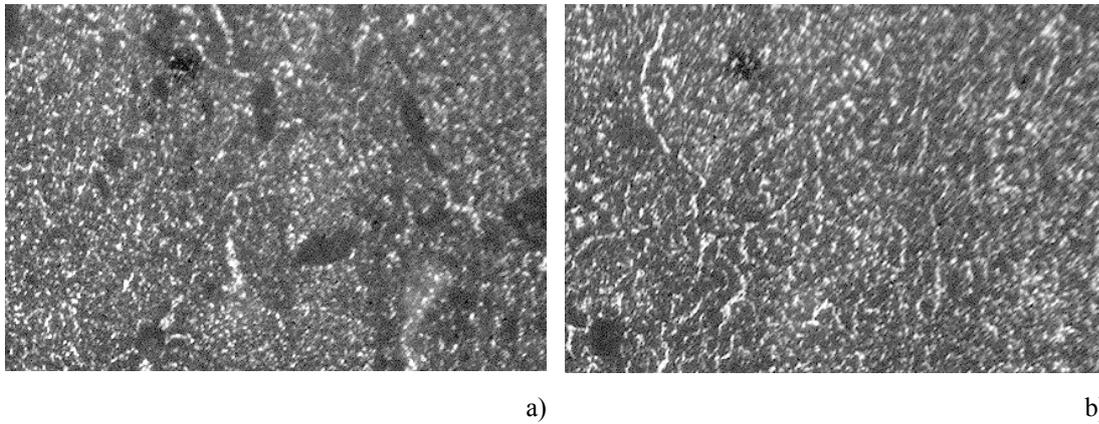


Figura 6.1.9 Fotografías de MO de las briquetas preparadas con humatos, a) crudas, b) curadas

En las fotografías de las briquetas curadas se observa que éstas tienen menos grietas y presentan un aspecto más compacto que las crudas.

Con objeto de conocer la microporosidad de las briquetas preparadas con co-carbonizado de serrín, (M2+S)6, 50 se determinó el *área superficial en CO₂*. Las briquetas analizadas se curaron a 95, 150, 250 y 300 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Los resultados se presentan en la Tabla 6.1.4.

Tabla 6.1.4 Adsorción física de CO₂ de las briquetas preparadas con (M2+S)6, 50 y humatos curadas a distintas temperaturas

	95 °C	150 °C	250 °C	300 °C
S _{CO₂} (m ² g ⁻¹)	425,2	424,0	442,1	516,8
V _{CO₂} (cm ³ g ⁻¹)	0,16	0,16	0,17	0,20
E _a (kJ mol ⁻¹)	22792	23075	22467	21697

De los datos de esta Tabla se deduce que no hay diferencias significativas entre la superficie de CO₂ de las briquetas curadas a 95 °C y 150 °C; los valores de IRI tampoco mostraron diferencias. La microporosidad de las briquetas aumenta significativamente de 150 a 300 °C de temperatura lo que explica el descenso brusco del valor de IRI de las briquetas preparadas con serrín como se observa en la Figura 6.1.4 b).

Los resultados obtenidos para las briquetas preparadas con huesos de oliva y tratadas en análogas condiciones a las del serrín se muestran en la Tabla 6.1.5.

Tabla 6.1.5 Adsorción física de CO₂ de las briquetas preparadas con (M2+O)6, 50 y humatos curadas a distintas temperaturas

	95 °C	150 °C	250 °C	300 °C
S _{CO2} (m ² g ⁻¹)	449,2	576,5	437,1	430,1
V _{CO2} (cm ³ g ⁻¹)	0,17	0,22	0,17	0,16
Ea (kJ mol ⁻¹)	23373	19364	23381	24143

Los análisis texturales de las briquetas preparadas con (M2+O)6, 50 muestran que estas briquetas tienen un comportamiento frente a la adsorción de CO₂ distinto del observado para briquetas preparadas con serrín. Ambos tipos también mostraron distinta resistencia al impacto; la resistencia de las briquetas preparadas con (M2+S)6, 50 no experimentó cambios significativos mientras que las preparadas con (M2+O)6, 50 disminuía (Figura 6.1.4) lo que parece indicar que un mayor desarrollo de la microporosidad se podría relacionar con menor resistencia de las briquetas para las briquetas curadas hasta 150 °C. Así pues, un desarrollo adecuado de la microporosidad en las briquetas permitiría que durante la combustión no existieran limitaciones difusionales lo que está en contraposición con la obtención de unas briquetas con unas buenas propiedades mecánicas por lo que la solución está en llegar a un compromiso.

Los valores más altos de resistencia a la compresión y a la abrasión se obtuvieron con co-carbonizados de (M2+S)6, 50, alcanzando valores de compresión de 4,43 MPa y 97 para la abrasión.

6.1.1.3. Influencia de la humedad relativa

Las atmósferas húmedas favorecen la formación de enlaces de hidrógeno y producen mejores propiedades en las briquetas. Las condiciones de curado seleccionadas se dirigen a la formación de grupos carboxilo en la superficie lo que evita que las briquetas se deshagan en el agua (Ozaki, 1997).

Las briquetas preparadas con co-carbonizados de serrín, huesos de oliva y cáscara de almendra curadas a 95 °C de temperatura han sido tratadas en atmósfera de humedad relativa del 50, 65 y 85 % en la cámara climática descrita en el Capítulo 3.

En la Figura 6.1.10 se representa la influencia de la humedad en el curado de las briquetas preparadas con los co-carbonizados citados.

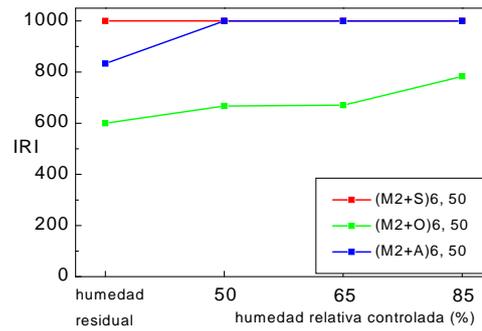


Figura 6.1.10 Efecto de la humedad relativa en el IRI de las briquetas preparadas con humatos utilizando co-carbonizados de serrín, huesos de oliva y cáscara de almendra

En esta Figura se observa que la influencia del tipo de biomasa es mayor que la que ejerce el porcentaje de humedad relativa en la resistencia mecánica de briquetas. En general, los valores de IRI se han mejorado pero no hay grandes diferencias entre las distintas humedades relativas de curado.

También se estudió el efecto de la humedad relativa sobre la resistencia mecánica de briquetas análogas que contienen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como aditivo. La Figura 6.1.11 muestra los resultados obtenidos en los ensayos de IRI.

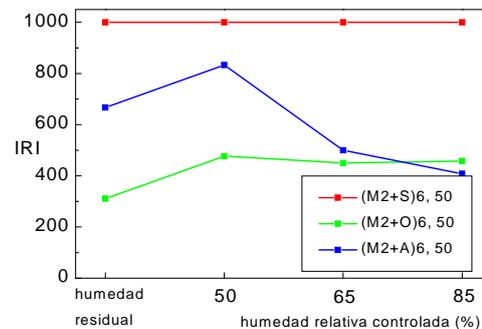


Figura 6.1.11 Efecto de la humedad relativa en el IRI de las briquetas preparadas con humatos utilizando co-carbonizados de serrín, huesos de oliva y cáscara de almendra

La resistencia de las briquetas preparadas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es peor que aquéllas que no contienen este aditivo; este hecho, como ya se ha mencionado, se atribuye a que la materia mineral favorece la formación de inclusiones por donde la briqueta tiende a formar grietas y a fallar. Cuando las briquetas se preparan con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ también es mayor la influencia

del tipo de biomasa que la del contenido de humedad relativa presente en la atmósfera de curado. Sin embargo, cabe destacar que una humedad relativa elevada hace que la resistencia disminuya de forma importante para los co-pirolizados con cáscara de almendra.

Únicamente las briquetas preparadas con calcio son resistentes al agua, las de mayor resistencia contienen co-carbonizados de serrín y siguen el mismo orden que el observado para la resistencia de las briquetas al impacto. Es importante señalar que se han preparado briquetas resistentes al agua utilizando ligantes solubles en ésta e hidróxido de calcio como aditivo.

La posible variación de los grupos funcionales presentes al variar la humedad relativa en la atmósfera de curado a 95 °C puede seguirse mediante espectroscopia infrarroja. En la Figura 6.1.12 se muestran los espectros infrarrojos de las briquetas curadas con humedad relativa del 50 y del 85 %. Las diferencias entre los espectros infrarrojos de las briquetas son mínimas como cabría esperar según los valores de IRI indicados en la Figura 6.1.10 para los dos casos estudiados. Sólo se pueden apreciar dos pequeñas modificaciones, un ligero aumento de la banda que corresponde a la vibración de tensión de los enlaces hidroxilo asociados que se debe a puentes de hidrógeno entre grupos carboxilo e hidroxilo y a la aparición de una pequeña banda a 1691 cm^{-1} en briquetas curadas con 85 % de humedad atribuible a la oxidación producida con la consiguiente formación de grupos carboxílicos.

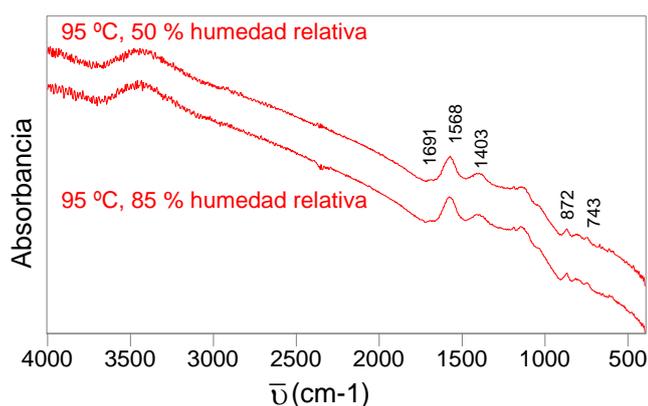


Figura 6.1.12 Espectros infrarrojos de las briquetas curadas a 95 °C variando la humedad relativa de curado

Los ensayos de resistencia a la compresión y a la abrasión de las briquetas ensayadas muestran valores adecuados según los mínimos descritos por Richards.

6.1.2. Briquetas preparadas con melazas

Las necesidades impuestas por las atenciones al medio ambiente hacen que la utilización de ligantes derivados del carbón y del petróleo dejen paso a otros menos problemáticos como el almidón, los adhesivos de polivinil alcohol, los lignosulfonatos y las melazas.

Las melazas, por su composición, ya descrita en el Capítulo 3, participan activamente en la combustión de las briquetas, cumplen los requerimientos de emisiones de CO₂, H₂O y CO y tienen un olor agradable a caramelo cuando se queman. Son preferibles las melazas de caña que las de remolacha por su menor contenido de potasio (Higginbotham, 1994).

En alguno de los casos estudiados se añadió ácido fosfórico ya que su presencia afecta a las reacciones químicas de las melazas, endurece las briquetas y las hace resistentes al agua. Su adición puede favorecer la polimerización de las melazas y actúa como catalizador de las reacciones de deshidratación y como reactivo.

Análogamente al caso de las briquetas preparadas con humatos se estudió la influencia del tiempo y temperatura de curado sobre las propiedades físico-químicas y mecánicas de las briquetas. La variación de la humedad relativa de curado no se estudió porque las briquetas curadas únicamente mediante tratamiento térmico presentaban una resistencia aceptable tanto mecánica como al agua.

6.1.2.1. Influencia del tiempo de curado

No se consideró necesaria la realización de un estudio completo del curado de todos los tipos de briquetas dada la experiencia previa adquirida con la preparación de briquetas con humatos y los trabajos adicionales realizados en el Centro de Pirólisis de Marienau en Francia (CPM, 1999).

Sea cual sea el carbonizado utilizado, cuando las briquetas contienen melazas, se obtiene un índice de resistencia al impacto de 1000 lo que indica una aglomeración adecuada; sin embargo, esto no permite diferenciar entre briquetas y tipos de curados lo que hizo que se tomara la pérdida de masa como un índice adicional de resistencia.

Con objeto de tener diferencias apreciables en la resistencia de las briquetas se eligió el co-carbonizado de (M2+O)6, 50 porque con éste se obtuvieron las menores resistencias al impacto y permiten mayor intervalo de comparación.

En la Figura 6.1.13 se muestra la influencia del tiempo de curado en la resistencia de las briquetas preparadas con co-carbonizados de (M2+O)6, 50, con y sin ácido fosfórico para estudiar el efecto de la polimerización favorecida por este ácido.

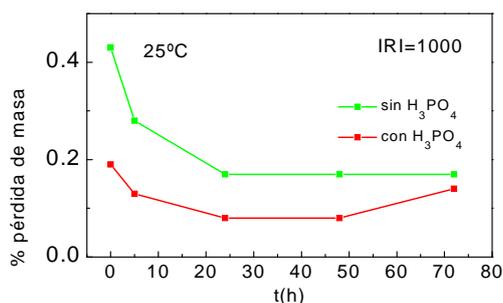


Figura 6.1.13 Pérdida de masa de las briquetas curadas al aire y a distintos tiempos de curado

Como se muestra en esta Figura las briquetas que contienen ácido fosfórico son más resistentes al impacto por la mayor estabilización que produce la presencia de ácido en la mezcla.

En la Figura 6.1.14 se muestran los espectros infrarrojos de estas briquetas con objeto de estudiar la influencia del tiempo de curado y del H₃PO₄ en la estructura molecular.

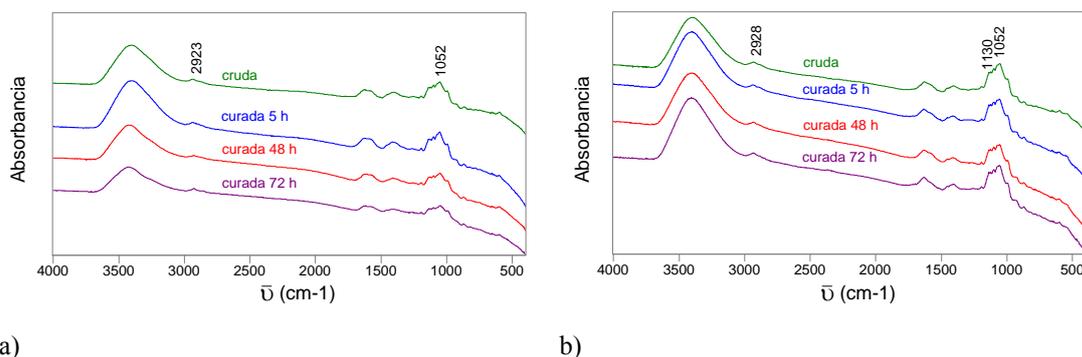


Figura 6.1.14 Espectros infrarrojos de las briquetas preparadas con melazas curadas a temperatura ambiente variando el tiempo a) sin H₃PO₄ y b) con H₃PO₄

Los espectros de las briquetas preparadas con melazas son análogos al del ligante, mostrado en el Capítulo 4, especialmente los espectros de las briquetas sin H_3PO_4 , que tienen bandas a 2923 cm^{-1} y a 1408 cm^{-1} , que corresponden a la vibración de tensión y de deformación de los enlaces alifáticos y a 1052 cm^{-1} atribuida a la vibración de tensión del enlace C-O presente en los azúcares que componen las melazas. Se observa en la Figura 6.1.14 b) que se encuentran potenciadas las vibraciones de los enlaces O-H y C-O que aparecen en las proximidades de 3400 y 1052 cm^{-1} , respectivamente, lo que indica la formación de puentes de hidrógeno con participación de los enlaces O-H que producen la estabilización de estas briquetas y el aumento de su resistencia. Con este curado las estructuras C-O presentes en las briquetas sin H_3PO_4 disminuyen.

En la Figura 6.1.15 se estudia con detalle la región $1800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ donde aparece la vibración de los grupos carbonilo y del doble enlace carbono-carbono.

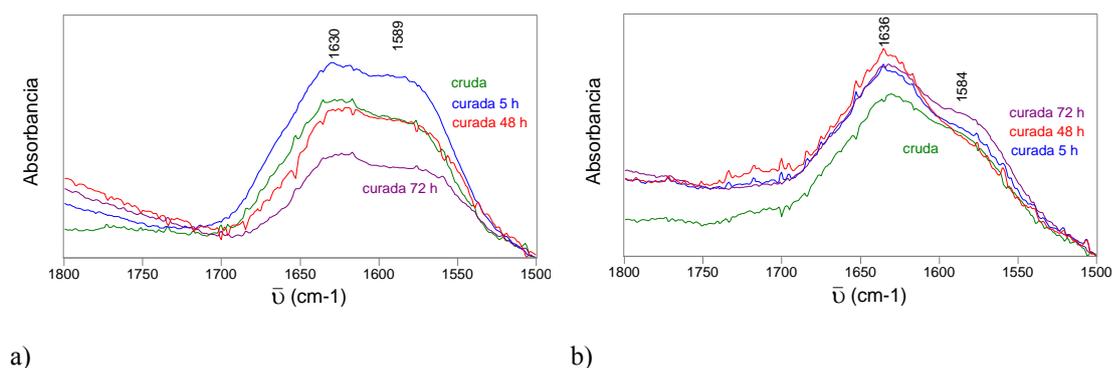


Figura 6.1.15 Espectros infrarrojos de la región entre 1800 y 1500 cm^{-1} de las briquetas preparadas con melazas curadas a temperatura ambiente variando el tiempo de curado a) sin H_3PO_4 y b) con H_3PO_4

En estas Figuras se observan diferencias en la proporción relativa de las vibraciones en esta región lo que indica que están presentes dobles enlaces carbono-carbono con distintos entornos electrónicos. La vibración a 1630 cm^{-1} corresponde a la vibración de enlaces C=C conjugados y a 1589 cm^{-1} aparece la vibración del doble enlace carbono-carbono unido a éteres vinílicos; este enlace está en mayor proporción en briquetas que no contienen H_3PO_4 . Cuando las briquetas contienen H_3PO_4 apenas existen diferencias entre los distintos curados lo que indicaría que este tipos de briquetas se podrían utilizar inmediatamente después de su producción.

6.1.2.2. Influencia de la temperatura de curado

El curado de las briquetas preparadas con co-carbonizados de (M2+O)6, 50 con y sin H_3PO_4 se ha estudiado variando la temperatura de 150 a 200 °C y manteniéndolas a esta temperatura durante 1, 2, 3 y 4 h. Los resultados se muestran en la Figura 6.1.16 y muestran que las briquetas que presentan mejores propiedades mecánicas son las curadas a 200 °C durante 2 h tanto cuando se añade ácido fosfórico como cuando no está presente en la formulación. La resistencia al impacto de las briquetas preparadas con ácido es mejor, ya que se produce una menor pérdida de masa.

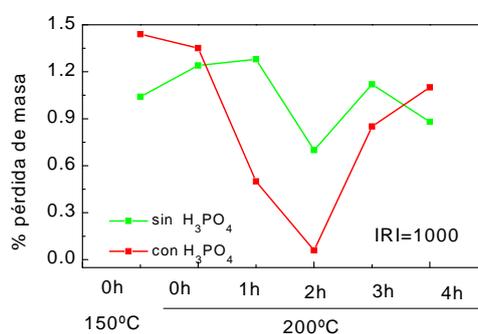


Figura 6.1.16 Pérdida de masa de las briquetas curadas variando la temperatura

También se estudió la resistencia al agua de todas las briquetas preparadas con melazas y curadas variando la temperatura, comprobando que todas eran resistentes a la presión con el dedo. El valor de WRI obtenido fue el máximo cuando las briquetas se curaban a 200 °C (2 h) y el peor valor se obtuvo para las curadas a 200 °C (4 h).

La resistencia a la compresión de las briquetas preparadas con melazas, Figura 5.5.5, aumenta considerablemente con respecto a la de las briquetas preparadas con humatos, Figura 5.5.2. Los datos obtenidos de los ensayos de resistencia a la compresión de las briquetas preparadas con y sin H_3PO_4 son análogos; sin embargo, los valores de resistencia a la abrasión disminuyen. Esto indica la estabilidad adicional derivada de la presencia del ácido.

En la Figura 6.1.17, se presentan los *espectros infrarrojos* de las briquetas preparadas con melazas con y sin la adición de H_3PO_4 y curadas variando la temperatura de 150 a 200 °C.

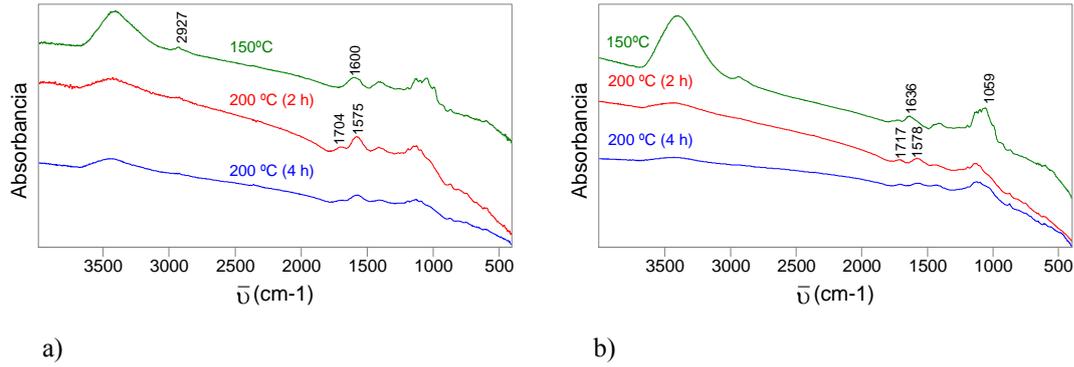


Figura 6.1.17 Espectros infrarrojos de las briquetas preparadas con melazas curadas variando la temperatura: a) sin H_3PO_4 b) con H_3PO_4

En esta Figura se puede observar que los espectros de estas briquetas con distintas condiciones de curado experimentan cambios significativos:

- La banda ancha próxima a 3400 cm^{-1} , atribuida a la vibración de tensión de los enlaces hidroxilo asociados, pierde intensidad al tratar las briquetas a mayor temperatura y durante más tiempo y se ve potenciada cuando las briquetas contienen H_3PO_4 .
- Disminuye la vibración de tensión que aparece a 2927 cm^{-1} atribuida a los enlaces C-H alifáticos.
- La vibración de tensión a 1704 cm^{-1} y a 1710 cm^{-1} atribuida a los enlaces C=O está presente tanto en las briquetas curadas a 200 °C (2 h) como en las briquetas curadas a 200 °C (4 h).
- La banda que aparece a 1059 cm^{-1} de las vibraciones C-O de tensión disminuye al aumentar la temperatura lo que refleja la desaparición de este tipo de estructuras.

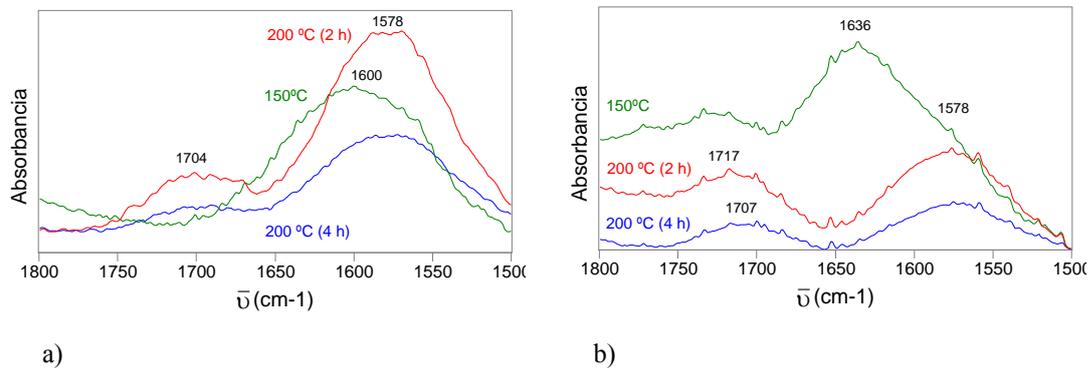
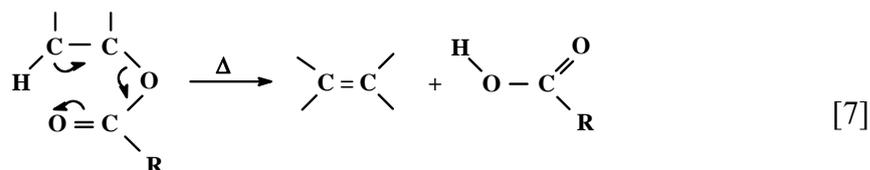


Figura 6.1.18 Región $1800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ del espectro infrarrojo de las briquetas preparadas con melazas curadas variando la temperatura a) sin H_3PO_4 y b) con H_3PO_4

Se observa en esta Figura que:

- El tratamiento térmico a 150 °C produce cambios moleculares en las melazas. Las vibraciones a 1589 y 1630 cm⁻¹ de los espectros de las briquetas curadas a 25 °C de la Figura 6.1.14 se transforman en una vibración a 1600 cm⁻¹ lo que indica que las estructuras predominantes a esta temperatura de curado son de doble enlace carbono-carbono.



Cuando las briquetas contienen H₃PO₄ aparece una vibración a 1636 y otra a 1726 cm⁻¹ que corresponde a ácidos lo que indica que con el calentamiento se producen alquenos a través de un estado de transición cíclico análogo al indicado en [7].

Si las briquetas preparadas sin H₃PO₄ se curan a 200 °C (2 h) se desplaza la banda que aparecía a 1600 cm⁻¹ cuando las briquetas se curaban a 150 °C a menor número de onda hasta 1578 cm⁻¹ debido a la formación de carboxilatos. Además, también aparece una banda a 1700 cm⁻¹ que indica la formación de ácidos carboxílicos; éstos permanecen en equilibrio con las sales formadas como consecuencia de la oxidación. Las briquetas preparadas con H₃PO₄, cuando se curan a 200 °C (2 h) presentan las mismas bandas que cuando no contienen H₃PO₄ por lo que con este tratamiento térmico no es necesaria la adición de este ácido.



- Cuando estas mismas briquetas se curan a 200 °C (4 h) continúan presentes tanto las bandas que aparecen a 1700 cm⁻¹ como las que aparecen a 1578 cm⁻¹ lo que indica la presencia a esta temperatura de grupos carboxilo y carboxilato, respectivamente.
- Cuando las briquetas con H₃PO₄ se curan a 200 °C (4 h) se observa que no es necesario mantenerlas durante más de 2 h a 200 °C ya que no se aprecia un cambio significativo de las estructuras moleculares.

Para complementar el estudio del curado realizado en discontinuo por espectroscopia infrarroja también se siguió en continuo mediante *Espectrometría de Masas* en el reactor de cuarzo descrito en el Capítulo 3.

La Figura 6.1.19 muestra la evolución de la intensidad relativa de la relación m/e 15 atribuida al fragmento CH₃⁺ que puede proceder de pérdidas de grupos metilo de éteres o

ésteres durante el curado de las briquetas crudas preparadas con co-carbonizados de (M+O)6, 50 en una atmósfera del 21 % de O₂ en Ar.

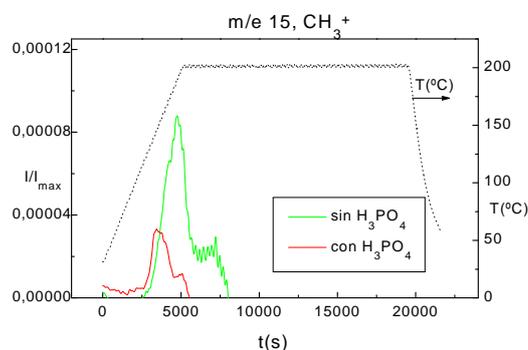


Figura 6.1.19 Evolución de la relación m/e 15 en el curado de las briquetas preparadas con melazas

Se aprecia en esta Figura que la forma de la señal m/e 15 es análoga cuando se curan las briquetas con y sin ácido fosfórico. Sin embargo, la evolución máxima se produce a temperaturas más altas cuando las briquetas se preparan sin ácido fosfórico. Las estructuras CH₃⁺ se desprenden en dos momentos distintos; en las briquetas sin ácido el primer máximo se produce a 180 °C y el segundo a 200 °C, si las briquetas contienen ácido fosfórico los máximos aparecen antes y a menor temperatura, el primero a 140 °C y el segundo a 189 °C lo que indica que cuando las briquetas llevan este ácido no es necesario curarlas a temperaturas más altas y son más estables respecto a la pérdida de estructuras CH₃⁺.

La Figura 6.1.20 muestra la evolución de la intensidad relativa de la relación m/e 18 atribuida al ion molecular de la molécula de agua, H₂O⁺, que puede provenir de las deshidrataciones de alcoholes de los azúcares de las melazas y de la pérdida de agua que procede de los puentes de hidrógeno reflejados en la Figura 6.1.17 con la banda ancha de 3400 cm⁻¹.

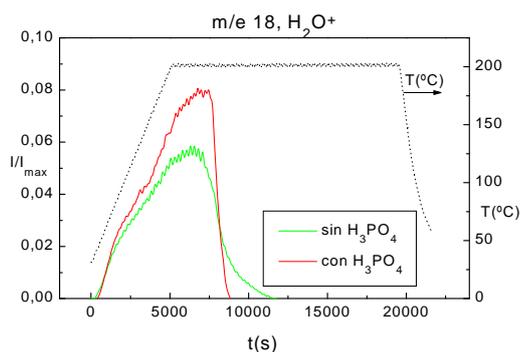


Figura 6.1.20 Evolución de la relación m/e 18 en el curado de las briquetas preparadas con melazas

Como se deduce de esta Figura cuando la briqueta se prepara con ácido fosfórico presenta una evolución mayor del ion molecular H_2O^+ debido a la mayor presencia de estructuras que producen agua cuando se descomponen; con el curado se favorecen las deshidrataciones de alcoholes y las condensaciones.

Como ya se ha señalado, se ha elegido la relación m/e 44 para seguir la evolución del dióxido de carbono. En atmósfera oxidante se supone que únicamente están favorecidas las formas oxidadas del carbono y no se espera la liberación de estructuras hidrocarbonadas de la misma relación m/e 44. La Figura 6.1.21 muestra la evolución del ion molecular CO_2^+ .

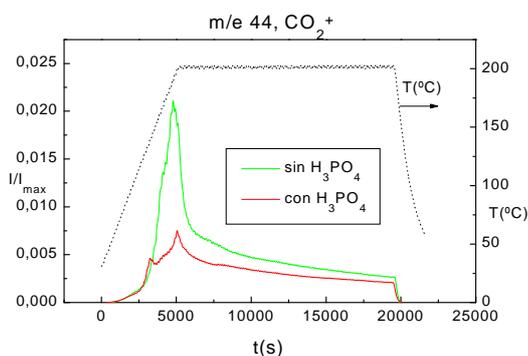


Figura 6.1.21 Evolución de la relación m/e 44 en el curado de las briquetas preparadas con melazas

Para las briquetas preparadas con melazas y H_3PO_4 se observa que la evolución del CO_2^+ es menor debido a la estabilización producida entre los grupos carboxilo de los materiales y el ácido fosfórico que dificulta la emisión de la molécula de CO_2 , consecuentemente, la resistencia al impacto de las briquetas preparadas con ácido es mayor

como ya se vio en la Figura 6.1.16. Mediante espectroscopia infrarroja, en la Figura 6.1.17 también se predice la menor evolución de CO_2^+ cuando las briquetas contienen H_3PO_4 por la menor intensidad de la vibración de tensión $\text{C}=\text{O}$.

En resumen, las estructuras metilo que se generan durante el curado son más lábiles cuando las briquetas se preparan con H_3PO_4 . El fragmento m/e 18 registrado procede principalmente del agua producida por las reacciones de deshidratación y condensación. Cuando las briquetas se curan a 150°C se observa, tanto por espectroscopia infrarroja como por espectrometría de masas, que es mayor la cantidad de estructuras carboxilo formadas cuando contienen ácido fosfórico. La diferencia entre la intensidad de la banda a 1700 cm^{-1} para las briquetas curadas a 200°C (2 h) y (4 h) justifica la disminución de la intensidad del fragmento CO_2^+ observada por EM que se asocia a descarboxilaciones. Estas dos técnicas instrumentales, espectroscopia infrarroja y EM, ayudan a complementar la información necesaria para comprender el proceso de curado de las briquetas.

Con objeto de estudiar la morfología de las briquetas preparadas con melazas crudas y curadas a 150 , 200 (2 h) y 200°C (4 h) se realizaron mediante *Microscopía óptica* de luz reflejada las fotografías que se muestran en la Figura 6.1.22.

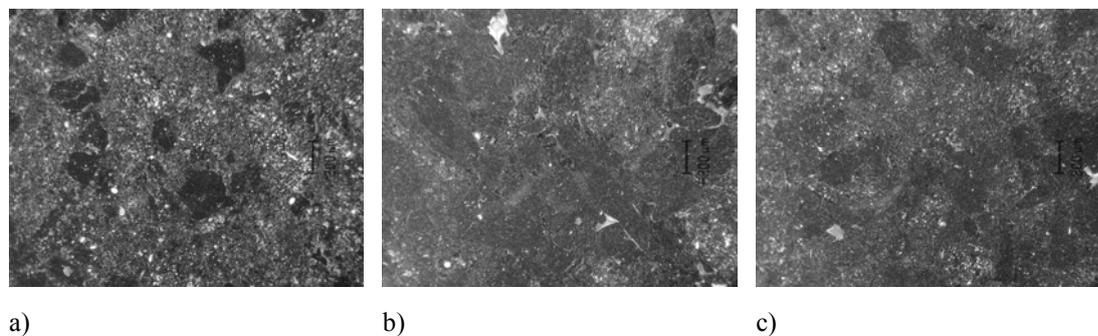


Figura 6.1.22 Fotografías de MO de las briquetas preparadas con melazas curadas: a) 150°C , b) 200°C (2 h), c) 200°C (4 h).

Se puede observar que estas morfologías son similares cuando se curan las briquetas a 150°C y a 200°C (4 h). Sin embargo, la morfología de las briquetas curadas a 200°C (2 h) son más uniformes lo que explica que la mayor resistencia se obtenga en estas condiciones de curado, en este caso las partículas se unen entre sí dejando menos huecos lo que favorece la resistencia de estas briquetas.

Mediante *adsorción física* de CO_2 a 273 K se estudió el efecto de la temperatura de curado sobre la textura porosa de las briquetas de formulación (M2+O)6, 50 y melazas. Los resultados se presentan en la Tabla 6.1.6.

Tabla 6.1.6 *Adsorción física de CO_2 de las briquetas preparadas con (M2+O)6, 50 y melazas curadas en distintas condiciones.*

T (°C)	150	200				
t (h)	0	0	1	2	3	4
S_{CO_2} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	310,5	453,3	373,1	486,4	483,1	527,9
V_{CO_2} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,12	0,17	0,14	0,18	0,18	0,20
E_a (kJ mol^{-1})	17105	17868	19729	19065	17767	17688

En general se observa que el área superficial (S_{CO_2}) y el volumen de CO_2 (V_{CO_2}) aumentan con la temperatura. A la temperatura de curado de 200 °C, el tiempo afecta a estos valores de forma que pasan por un mínimo para $t=1$ h. Como a este tiempo la pérdida de peso es máxima para las briquetas preparadas con melazas sin H_3PO_4 según se vio en la Figura 6.1.16, esto puede deberse a la apertura de macroporos por colapso de microporos, lo que produciría una menor superficie y una menor resistencia de estas briquetas.

6.1.2.3. Interacciones ligante-carbonizado seguidas por calorimetría diferencial de barrido

Esta técnica se viene utilizando para seguir el grado de curado, la vitrificación de polímeros (van Assche, 1997; Lu, M.G., 1998) y los fenómenos de entrecruzamiento de ciertos materiales poliméricos. Estos procesos son exotérmicos y por ello el entrecruzamiento y el grado de curado de los materiales se puede cuantificar con la medida del área de los picos obtenidos (Benzler, 1999).

En un material completamente curado no debe aparecer ningún pico exotérmico mientras que para curados incompletos el área del pico bajo la curva indica la capacidad de curado que queda todavía en el ligante.

La Figura 6.1.23 representa la pérdida de masa y las curvas DSC de las briquetas de melazas preparadas con (M2+O)6, 50 y curadas a 200 °C (2h).

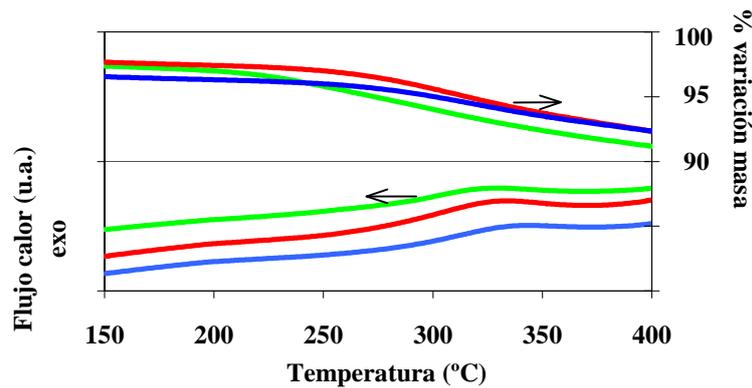


Figura 6.1.23 Variación con la temperatura del flujo de calor y de la masa de las briquetas curadas a 200°C durante — 1 min, — 2 h y — 4 h

A pesar de que en esta Figura se observa que el grado de curado avanza rápidamente a partir de 300 °C dado el pico exotérmico ancho que se extiende hasta 350 °C, no se utilizó una temperatura de curado mayor de 200 °C porque las propiedades mecánicas y la potencia calorífica de las briquetas empeoran notablemente. Además, no se pudo obtener información adicional de la forma del pico debido a que las alturas de los picos eran similares.

Este pico puede ser integrado, obteniéndose los valores de energía de curado residual de muestra que aparecen en la Tabla 6.1.7 para las distintas condiciones estudiadas. En la Figura 6.1.24 se observa que para las briquetas curadas a 200 °C, línea roja, el calor residual de curado tiene valores muy similares para tiempos de curado de 1, 2 y 3 horas, y que disminuye a las 4 horas, lo que indica que la briqueta alcanza un grado de curado estable a 1 hora, siendo necesarias 4 horas para aumentarlo. No obstante, si se comparan las temperaturas se observa que los picos exotérmicos de DSC se desplazan a temperaturas más altas conforme aumenta el tiempo de curado, lo que indica que el proceso de curado consiste en el solapamiento de dos fenómenos distintos. Este doble comportamiento era esperable ya que por un lado la melaza polimeriza por efecto de la temperatura y actúa como una matriz que atrapa físicamente las partículas de carbonizado (polimerización), y por otro, también puede encontrar sitios electrófilos en la superficie de los carbonizados y establece puentes o entrecruzamientos de tipo químico (entrecruzamiento).

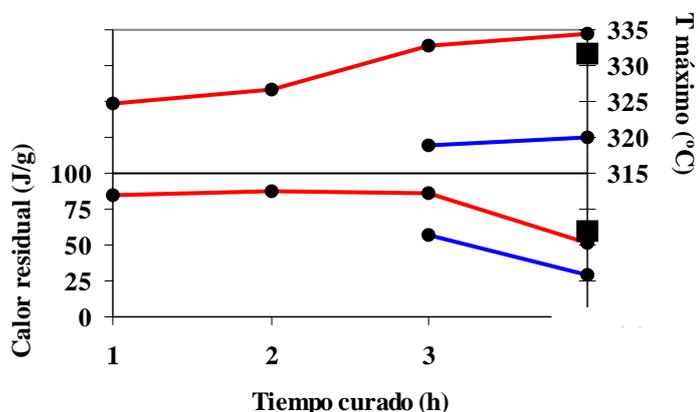


Figura 6.1.24 *Calor residual y temperatura del máximo del pico exotérmico de las briquetas curadas a 200 °C: — con calcio, — sin calcio, ■ con carbonizado re-carbonizado a 1000 °C*

El estudio y discernimiento de estos fenómenos de polimerización y entrecruzamiento se puede realizar utilizando la calorimetría diferencial mediante la preparación de las mezclas que se indican a continuación:

(a) La caliza que contienen las briquetas puede actuar como sitio básico para establecer un puente de entrecruzamiento. Para conocer la magnitud de este efecto, se preparó una briqueta sin calcio y se curó durante 4 horas. El calor residual de curado y la temperatura del máximo del pico, Figura 6.1.24, fueron muy similares a los de las briquetas con calcio, por lo que se consideró que la presencia del calcio tenía un efecto despreciable sobre el curado.

(b) El co-carbonizado que forman las briquetas todavía liberan CO y CO₂ hasta 1000 °C (Andrés, 1999); por lo que los grupos oxigenados pueden ser responsables de uniones de tipo químico con las melazas. Para estudiar este efecto, se recarbonizó el co-carbonizado a 1000°C durante 10 minutos. El calor de reacción residual de las melazas para cada tiempo de curado (2 y 4 h) es claramente menor que el de las briquetas lo que indica que las funcionalidades que interaccionan con la melaza han disminuido. Teniendo en cuenta que el pico de estas briquetas aparece a menores temperaturas (Figura 6.1.24, línea azul) se puede decir que la polimerización ocurre a menor temperatura que el entrecruzamiento.

(c) Para estudiar el comportamiento de la melaza sin carbonizado, ésta se calentó a 2 °C/min hasta 200 °C y luego se curó a diferentes tiempos en el interior de la termobalanza;

las melazas formaron una burbuja que sobrepasó incluso el borde del crisol de platino. Se esperaba que la melaza cruda, que rellena los poros superficiales de los carbonizados de la briqueta, presentara un gran pico exotérmico al estar intacto todo su potencial de polimerización. Sin embargo, estas briquetas mostraron un pico de energía ancho y plano, y temperaturas de máximos bajas, lo que indica que las melazas no sólo actúan como matriz sino que intervienen en las interacciones formadas entre el ligante y el carbonizado.

Con objeto de estudiar la efectividad del curado alcanzado resulta interesante relacionar el calor residual de curado con las propiedades mecánicas de las briquetas. Como ya ha mencionado, todas las briquetas preparadas con melazas pasaron el ensayo de resistencia a la compresión, a la abrasión, al impacto y al agua. En la Tabla 6.1.7 se muestran las áreas de los picos de DSC comparados con dos parámetros que miden las propiedades mecánicas de las briquetas: la pérdida de masa de las briquetas producida de ensayos de resistencia al impacto y los índices de resistencia al agua (WRI).

Tabla 6.1.7 *Calor de reacción que permanece en las briquetas como función del grado de curado, pérdida de masa del ensayo de resistencia al impacto y de resistencia al agua.*

$t_{\text{curado}}(\text{h})$	J/g	% pérdida masa	WRI
1	81,3	1,56	92,6
2	80,6	0,06	93,9
3	80,8	1,38	93,8
4	59,2	1,10	90,8

Teniendo en cuenta los resultados de esta Tabla, se observa que no existe una relación directa entre el grado de curado alcanzado y el comportamiento físico de las briquetas, por lo que la calorimetría diferencial no supone una alternativa eficaz para la estimación de la resistencia mecánica de las briquetas. No obstante, como ya se ha descrito, la aplicación de esta técnica contribuye a conocer el mecanismo de curado y la descripción del comportamiento de la melaza como ligante.

Como conclusión a este apartado 6.1 se puede decir que el efecto del tiempo de curado respecto de los índices de resistencia es mayor en el caso de las briquetas preparadas con humatos que en el caso de las briquetas preparadas con melazas. Sin

embargo, el efecto de la temperatura es clave en el caso de briquetas preparadas con melazas mejorando notablemente sus propiedades mecánicas, especialmente su resistencia al agua. En este caso se observa mediante espectroscopia infrarroja una variación significativa de las vibraciones a 1053 y 1700 cm^{-1} atribuida a la disminución de estructuras tipo alcohol o éter y a la formación de distintos grupos carboxilo favorecida por la oxidación de las muestras. El aumento de la temperatura de curado en las melazas favorece el doble comportamiento de este ligante, tipo químico y tipo matriz, si bien es más intenso el efecto sobre la creación de una matriz polimérica.

6.2. Descomposición a temperatura programada de las briquetas curadas

Con objeto de seguir las estructuras que intervienen en el proceso de curado se realizó un estudio de descomposición a temperatura programada de briquetas preparadas con humatos y de las preparadas con melazas. En este estudio se distinguen dos etapas, la de los cambios que ocurren hasta 600 °C de temperatura atribuidos al ligante o a las estructuras generadas a partir del curado y la etapa a partir de 600 °C que corresponde principalmente a la pérdida de volátiles que permanecen en los carbonizados. Del estudio comparativo de la evolución de los fragmentos que proceden de la briqueta cruda y de las curadas se puede diferenciar entre las estructuras que proceden de la descomposición del ligante y de las interacciones formadas en el proceso de curado.

Mediante la espectrometría de masas es difícil establecer inequívocamente a qué grupo funcional pertenece cada fragmento. La solución a este problema es complicada porque la existencia de una banda con su altura y su forma depende no sólo de los grupos funcionales sino también de la estructura molecular completa de los materiales y de las condiciones elegidas para realizar este estudio. Los distintos fragmentos se atribuyen a grupos funcionales que tienen una estabilidad térmica diferente (van Heek, 1994).

Los picos de reacción de CO y CO₂ y H₂O muestran distintas evoluciones, la mayor proporción de agua se produce entre 400 y 600 °C y el mayor pico de CO ocurre a 750 °C aproximadamente (Jüntgen, 1984).

La mayor velocidad de la degradación térmica del carbón se produce aproximadamente a 400 °C por rotura de los puentes de carbono que son los que tienen las menores energías de enlace, y por disociación de las unidades de anillos aromáticos dando radicales (particularmente $\cdot\text{CH}_2$ que proceden de puentes carbono-carbono y anillos que

contienen uno o dos radicales libres). Por reacciones de recombinación rápida entre pequeños radicales y su reacción con hidrógeno se produce la formación de compuestos alifáticos de bajo peso molecular y el paso del agua del interior de las partículas a la fase gas.

Los sistemas polinucleares de alto peso molecular no difunden lo suficientemente rápido en el sólido hasta temperaturas altas por lo que la formación de coque comienza via condensación de estos anillos con la eliminación de hidrógeno que aparece por primera vez en forma gaseosa a temperaturas mayores de 420 °C. (Jüntgen, 1984).

6.2.1. Briquetas preparadas con humatos

Las briquetas preparadas con co-carbonizados de carbón y huesos de oliva y humatos se curaron a 25 °C, al aire, variando el tiempo de curación hasta 48 h; no se utilizaron tiempos mayores porque según los ensayos realizados el IRI no aumentaba. La temperatura de curado se varió entre 95 y 200 °C; no se utilizaron temperaturas de calentamiento más altas dada la disminución del IRI para curados superiores a 200 °C como ya se indicó en el apartado 4.4.

6.2.1.1. Influencia del tiempo de curado

Para estudiar las variaciones que ocurren en el curado de las briquetas se compararon los resultados obtenidos con las briquetas crudas y curadas; evidentemente, la diferencia corresponderá al efecto que produce el curado. Para determinar estas variaciones se siguieron por EM los fragmentos m/e 15, 22 y 31 que son específicos para la detección de estructuras CH_3^+ , CO_2^{++} y OCH_3^+ , respectivamente.

En la Figura 6.2.1 se muestra la influencia del tiempo durante el curado siguiendo el fragmento de relación m/e 15 que se asocia a la pérdida de estructuras CH_3^+ que pueden proceder de grupos metoxi por fragmentación en el propio espectrómetro a O^+ y CH_3^+ y de estructuras alifáticas pudiéndose formar ciclos en algún caso.

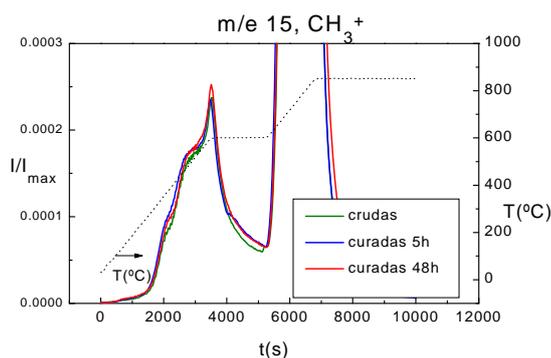
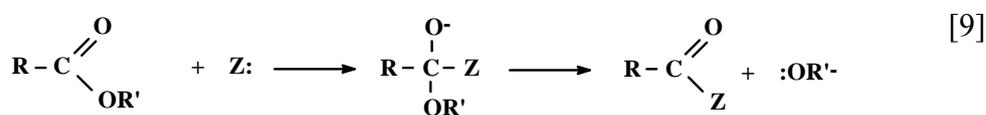


Figura 6.2.1 Evolución del fragmento m/e 15 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de $(M2+O)6$, 50 y humatos

En esta Figura puede verse un ligero aumento del fragmento CH_3^+ para las briquetas curadas al aire durante 48 h respecto de las curadas durante 5 h y las crudas. Este resultado viene a corroborar lo ya observado por espectroscopia infrarroja, que con tiempos más largos de curado se favorece la formación de estructuras alifáticas, ya estudiado por Burchill en 1994 mediante resonancia magnética nuclear (RMN).

Además, la Figura 6.2.1 muestra que hay dos tipos distintos de estructuras CH_3^+ cuya mayor intensidad relativa aparece a 360 y 460 °C. El fragmento CH_3^+ que primero aparece puede asociarse en parte a la evolución de los grupos OCH_3^+ fragmentados por EM a O^+ y CH_3^+ . El segundo fragmento procede de estructuras más estables, aril-alquil éteres que puede venir del ataque nucleófilo al grupo carbonilo de un éster como se muestra en la reacción [9]. Como no hay diferencia significativa entre la evolución del fragmento m/e 15 que procede de las briquetas crudas y las curadas se puede decir que no hay un componente relevante a destacar de las estructuras generadas con el curado, el fragmento CH_3^+ estudiado puede proceder principalmente del ligante.



A partir de 600 °C la evolución de los fragmentos se debe a pérdidas de volátiles presentes todavía en el carbonizado o a interacciones ligante carbonizado, cuantitativamente de menor importancia. En este caso, la evolución del fragmento m/e 15 indica que quedan estructuras carbonadas que descomponen en forma de CH_3^+ .

Otro fragmento estudiado fue el de m/e 22, cuya evolución puede observarse en la Figura 6.2.2 y que se atribuye a la pérdida de moléculas de CO_2 que pueden proceder de la descomposición de grupos carboxilo.

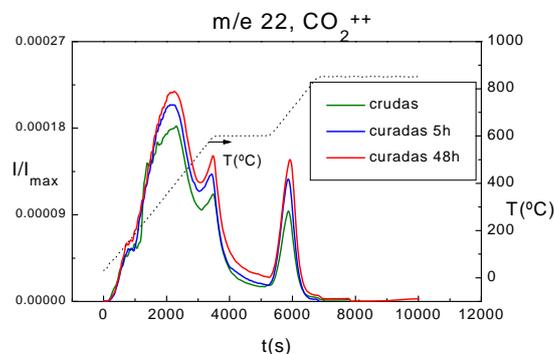


Figura 6.2.2 Evolución del fragmento m/e 22 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de $(M2+O)_6$, 50 y humatos

En esta Figura se observa que el fragmento m/e 22 es más abundante en las briquetas curadas durante 48 h que en las curadas durante 5 h y en las crudas, lo que indica que el curado a 25 °C variando el tiempo afecta a las estructuras oxigenadas; esto supone que se forman estructuras carboxílicas durante el curado. Se observan dos máximos relativos que se asocian a dos tipos distintos de descarboxilaciones, las producidas a 150 y 400 °C. El CO_2 se forma principalmente a partir de grupos carboxílicos a baja temperatura mientras que a alta temperatura procede de grupos oxigenados más estables. Este seguimiento no se pudo realizar por espectroscopia infrarroja por la dificultad de distinguir diferencias en la vibración de las estructuras $\text{C}=\text{O}$ de estas briquetas.

La evolución del fragmento m/e 22 a temperaturas superiores a 600 °C indica que todavía quedan estructuras oxigenadas susceptibles de descomponer y que la formación de este tipo de estructuras se favorece con el curado.

En la Figura 6.2.3 se representa el seguimiento del fragmento m/e 31 que procede principalmente de pérdidas de grupos OCH_3^+ , que pueden corresponder a rupturas de éteres y ésteres metílicos y alcoholes primarios.

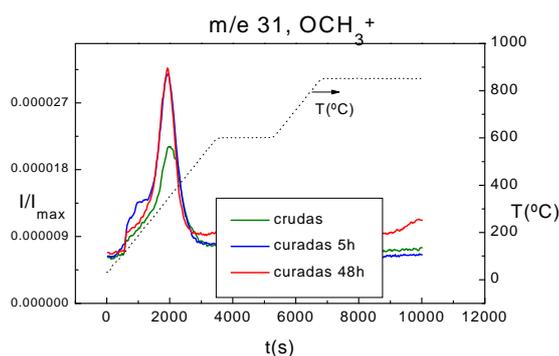


Figura 6.2.3 Evolución del fragmento m/e 31 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de $(M2+O)6$, 50 y humatos

En esta Figura se observa que el fragmento principal se libera a unos 350 °C. Existe una diferencia clara entre la evolución del fragmento 31 que procede de la briqueta cruda y de las curadas lo que indica que se producen interacciones entre el carbonizado y el ligante

Para temperaturas más altas de 600 °C no es relevante la cantidad de estructuras OCH_3^+ registradas lo que indica que éstas prácticamente se han eliminado con tratamientos más suaves.

Del estudio del curado con el tiempo de este tipo de briquetas se deduce que es aconsejable curar las briquetas al aire al menos durante 48 h. Este resultado corrobora el resultado empírico de los ensayos de resistencia al impacto.

6.2.1.2. Influencia de la temperatura de curado

Las briquetas preparadas con humatos, como ya se ha indicado, se curaron a 95, 135, 160 y 200 °C y se realizó un seguimiento análogo al anterior. La Figura 6.2.4 muestra la evolución del fragmento m/e 15 que se asocia a la pérdida de grupos CH_3^+ que, como ya se ha comentado, puede proceder de estructuras alifáticas o metoxi.

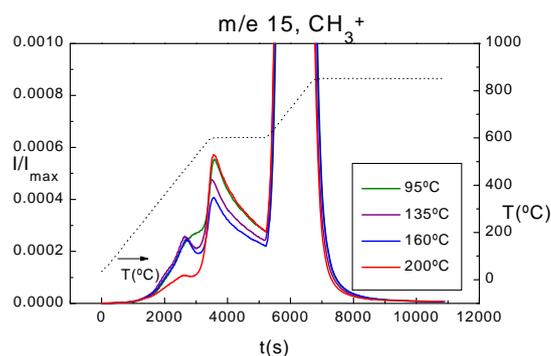


Figura 6.2.4 Evolución del fragmento m/e 15 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de $(M2+O)6$, 50 y humatos

La evolución del fragmento m/e 15 producido a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ indica que el ligante pierde estructuras metilo que pueden proceder de la descomposición de cadenas alifáticas largas y de grupos metoxi favoreciéndose la formación de ciclos por mecanismos intramoleculares.

En la Figura 6.2.5 representa la evolución del fragmento m/e 22 asociado a CO_2^{++} ligado a la evolución de la molécula de CO_2 que procede principalmente de descarboxilaciones.

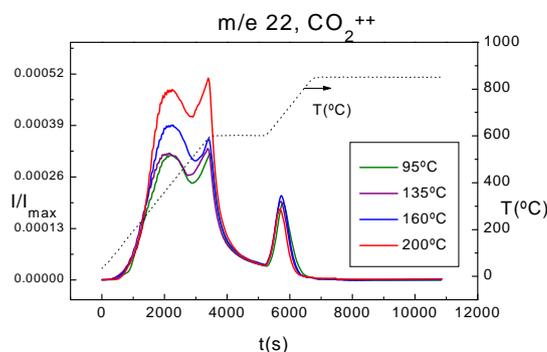


Figura 6.2.5 Evolución del fragmento m/e 22 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de $(M2+O)6$, 50 y humatos

En esta Figura se aprecia la evolución del fragmento CO_2^{++} de las briquetas curadas a 160 y $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ lo que supone que se han formado interacciones que estabilizan estas briquetas; el máximo tiene lugar a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ y muestra que la formación de grupos carboxilo se favorece con la temperatura de curado; es mayor la cantidad de estos grupos cuanto más alta es la temperatura lo que se observó también por espectroscopia infrarroja.

En la Figura 6.2.6 puede verse la evolución del fragmento m/e 31 atribuido a la ruptura de éteres y ésteres metílicos.

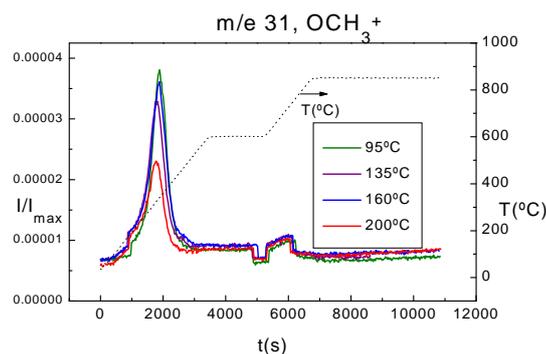


Figura 6.2.6 Evolución del fragmento m/e 31 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de $(M2+O)_6$, 50 y humatos

Se observa en esta Figura que la emisión del fragmento m/e 31 es mayor para las briquetas curadas a $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ que para las curadas a 160 , 135 y $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo que indica que durante el curado se produce la eliminación de estructuras metoxi que pueden proceder de reacciones en las que intervienen grupos éter y/o éster, evolución que no se pudo estudiar por espectroscopia infrarroja por coincidir con la materia mineral en esta región.

A partir de las observaciones realizadas tanto por DTP como por espectroscopia infrarroja de las briquetas preparadas con humatos y curadas a distintas temperaturas se deduce que tiempos más largos y temperaturas más altas de curado favorecen la formación de grupos carboxilo.

6.2.2. Briquetas preparadas con melazas

Con las briquetas preparadas con melazas se realizó el estudio de la influencia de la adición de H_3PO_4 para observar si se mantienen o mejoran las propiedades de las briquetas utilizando unas condiciones de curado más suaves.

6.2.2.1. Sin H_3PO_4

Las briquetas preparadas con carbonizados y melazas sin H_3PO_4 se curaron a temperatura ambiente variando el tiempo de curado de 0 a 72 h y la temperaturas de 150 a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, manteniendo ésta última durante 4 h. Para temperatura ambiente se alargó el tiempo de curado 24 h más respecto de las briquetas preparadas con humatos.

a) Influencia del tiempo de curado

Estas briquetas se curaron a 25 °C de temperatura durante 5, 48 y 72 h. En las tres figuras siguientes se representa la evolución de los fragmentos 15, 22, 31 seguida por EM.

En la Figura 6.2.7 se presenta la evolución del fragmento m/e 15 asociado a la aparición de las estructuras CH_3^+ . La evolución de este fragmento es mayor para las briquetas curadas durante 72, 48 y 5 h al aire que para las briquetas crudas. Esto significa que con el tiempo de curado y, especialmente, al pasar de 5 a 48 h se favorece transposiciones o la formación de puentes etileno o metileno que en su descomposición producen fragmentos CH_3^+ .

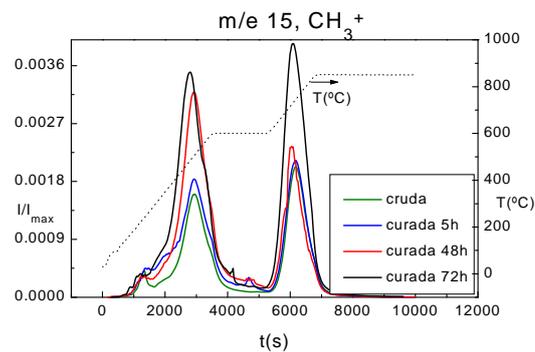


Figura 6.2.7 Evolución del fragmento m/e 15 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de (M2+O)6, 50 y melazas

La temperatura de descomposición del fragmento CH_3^+ de las briquetas curadas a 25 °C durante 72 h produce más interacciones moleculares pero más lábiles porque la banda es más intensa pero la temperatura de intensidad máxima es menor. El curado a 25 °C de las briquetas preparadas con melazas es más efectivo para briquetas preparadas con este ligante que para las preparadas con humatos.

En la Figura 6.2.8 se presenta la evolución con el tiempo del fragmento m/e 22 atribuido a estructuras tipo CO_2^{++} que procede principalmente de descarboxilaciones.

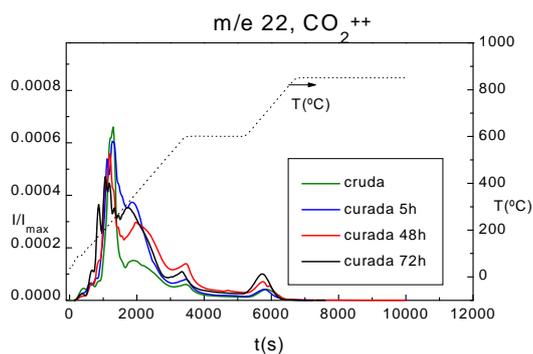


Figura 6.2.8 Evolución del fragmento m/e 22 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de $(M2+O)6$, 50 y melazas

En esta Figura se observa que la emisión de estructuras CO_2^{++} es menor para las briquetas curadas durante mayor tiempo que para las crudas lo que indica que se generan estas estructuras durante el propio proceso de curado. La temperatura de mayor descomposición de estructuras CO_2^{++} para la briqueta cruda y la curada durante 5 h al aire es de 220 °C y de 200 °C cuando se cura durante 48 h. Cuando las briquetas se curan durante 72 h al aire se presentan dos emisiones que se atribuyen a dos tipos de estructuras distintas; el primero se emite a 160 °C y el segundo aparece a 200 °C. De esta Figura se deduce que cuanto más largo es el tiempo de curado antes se emiten estas estructuras y, por tanto, cabe predecir que son más lábiles.

En la Figura 6.2.9 se representa la evolución del fragmento m/e 31 asociado a grupos metoxi que pueden proceder tanto de éteres como de ésteres metílicos.

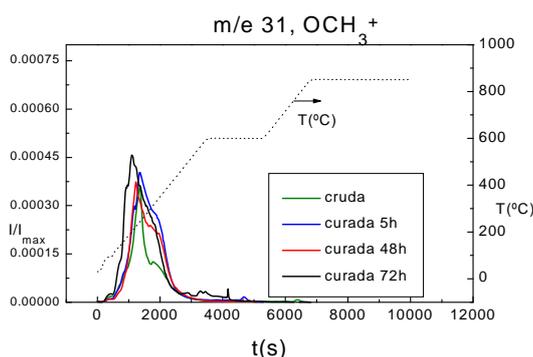


Figura 6.2.9 Evolución del fragmento m/e 31 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de $(M2+O)6$, 50 y melazas

La evolución de las estructuras OCH_3^+ de las briquetas crudas indican las estructuras metoxi que se generan a partir de las melazas. Las interacciones entre el ligante y el

carbonizado, producidas por las condiciones de curado se deducen de la diferencia entre las curvas de las briquetas crudas y curadas a 25 °C. Tanto las briquetas crudas como las briquetas que se curan al aire durante 5 y 48 h generan grupos OCH_3^+ a unos 240 °C. Sin embargo, las briquetas curadas durante 72 h liberan antes de los 200 °C mayor cantidad de grupos OCH_3^+ lo que indica que las interacciones producidas con este curado son mayores y más lábiles. Hay que señalar que las briquetas crudas emiten una pequeña cantidad de fragmento OCH_3^+ lo que indica que estas estructuras generadas se han formado durante el curado y forman parte de la estructura.

b) Influencia de la temperatura y del tiempo de curado

Las briquetas preparadas con melazas se curaron a 150 y 200 °C durante 1, 2, 3 y 4 h para estudiar el efecto de la temperatura. Se utilizaron estas temperaturas porque según los experimentos del grado de curado realizados mediante *DSC* y las propiedades finales de las briquetas se dedujo que no es recomendable curar a temperaturas más altas a pesar de utilizar únicamente parte del grado de curado de las melazas.

En la Figura 6.2.10 se representa la evolución del fragmento m/e 15 asociado a CH_3^+ .

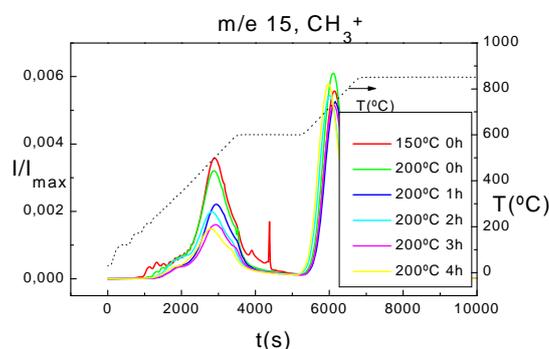


Figura 6.2.10 Evolución del fragmento m/e 15 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de (M2+O)6, 50 y melazas

En esta Figura se observa una mayor emisión de CH_3^+ para las briquetas curadas a 150 °C que para las curadas a 200 °C. La evolución del fragmento m/e 15 indica que durante el propio proceso de curado evoluciona este tipo de estructuras y que puede proceder de las melazas lo que corrobora la disminución de la vibración a 2927 cm^{-1} asociada a enlaces C-H alifáticos observada en la Figura 6.1.17.

La evolución del fragmento CO_2^{++} que corresponde a la evolución de la molécula de CO_2 generada por la descarboxilación del material objeto de estudio se observa en la

Figura 6.2.11. El fragmento m/e 22 de las briquetas curadas a 150 °C presenta una evolución diferente a la de las briquetas curadas a 200 °C. Con este curado se observan dos máximos relativos del CO_2^{++} que proceden de distintos tipos de estructuras. El grupo más lábil se genera a 200 °C y el siguiente a 300 °C, que está algo más estabilizado.

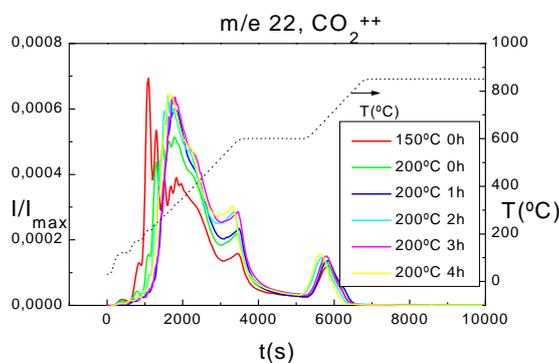


Figura 6.2.11 Evolución del fragmento m/e 22 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de (M2+O)6, 50 y melazas

Todas las briquetas curadas a 200 °C presentan la mayor evolución del fragmento CO_2^{++} a 300 °C lo que indica que la temperatura favorece la formación de estructuras oxigenadas que descomponen en forma de CO_2 . Este resultado pone de manifiesto la oxidación observada mediante espectroscopia infrarroja con el aumento de la vibración de tensión a 1704 cm^{-1} atribuida a enlaces carboxílicos.

Por último se estudia en la Figura 6.2.12 la evolución del fragmento OCH_3^+ asociado a la pérdida de grupos metoxi de éteres y ésteres metílicos.

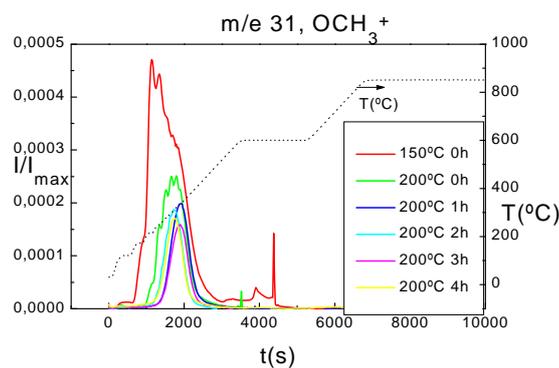


Figura 6.2.12 Evolución del fragmento m/e 31 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de (M2+O)6, 50 y melazas

En esta Figura se observa que cuando las briquetas se curan a 150 °C la emisión del fragmento OCH_3^+ ocurre antes, en mayor cantidad y a menor temperatura, a unos 230 °C, que cuando las briquetas se curan a 200 °C; en este caso la emisión tiene lugar entre 300 y 320 °C, lo que indica, en cierta medida, que los fragmentos OCH_3^+ se generan en los procesos de curado cuando se produce el ataque de un nucleófilo a los grupos carbonilo de los ésteres; el proceso puede ser intra o intermolecular dependiendo de la posición estructural del nucleófilo. Ver reacción [9].

La diferencia entre la evolución del fragmento generado cuando se curan las briquetas a 150 y 200 °C indica que durante el propio proceso de curado se producen unas interacciones cuya descomposición genera estructuras metoxi que proceden principalmente del ligante. En el apartado anterior mediante espectroscopia infrarroja se observó la disminución de la vibración a 1059 cm^{-1} que se asocia a este tipo de estructuras.

En resumen, las briquetas preparadas con melazas, sin H_3PO_4 , curadas al aire a 25 °C forman estructuras que descomponen en forma de CO_2^{++} y cuando se curan a temperaturas más altas proceden de la descomposición de grupos carboxilo formados. La evolución de los fragmentos m/e 15 y 31 indica que cuando se curan a 25 °C se forman estructuras metilo y metoxi que con el tiempo estabilizan las briquetas dado que la pérdida de masa es menor después del ensayo de resistencia al impacto visto en la Figura 6.1.13. Sin embargo, cuando las briquetas se curan térmicamente estas estructuras se generan principalmente a partir del propio ligante procedente principalmente de ataques nucleofílicos a los ésteres metílicos lo que provoca la salida de grupos metoxi que se refleja en una menor resistencia de las briquetas curadas a 25 °C que la de las briquetas curadas a mayor temperatura (Blesa, 2001.b)

6.2.2.2. Con H_3PO_4

A las briquetas preparadas con melazas se les añadió H_3PO_4 con objeto de favorecer las polimerizaciones del ligante y darles mayor estabilidad. Este estudio se realizó con briquetas curadas a 25 °C variando el tiempo y con briquetas curadas a 150 °C y a 200 °C, en este último caso durante distintos tiempos de curado.

a) Influencia del tiempo de curado.

El efecto del tiempo se estudió curando las briquetas a 25 °C al aire durante 5, 48 y 72 h y comparando los resultados con los obtenidos para las briquetas crudas.

En la Figura 6.2.13 se presenta la evolución del fragmento m/e 15 asociado a la evolución de grupos CH_3^+ que proceden de estructuras alifáticas o de la fragmentación de estructuras OCH_3^+ .

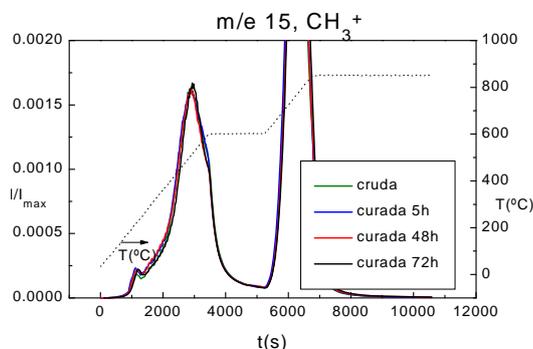


Figura 6.2.13 Evolución del fragmento m/e 15 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de $(M2+O)6$, 50, melazas y H_3PO_4

Esta Figura muestra la emisión del fragmento m/e 15 e indica que la evolución de CH_3^+ es análoga para estos curados y procede de las melazas. Sin embargo, hay una diferencia bastante clara entre la evolución del fragmento m/e 15 con el tiempo de las briquetas preparadas con melazas y H_3PO_4 , mostrado en la Figura 6.2.13, con respecto de la evolución de briquetas análogas, sin H_3PO_4 , Figura 6.2.7 lo que indica la posibilidad de utilizar las briquetas directamente a la salida de la prensa.

La evolución del fragmento CH_3^+ se atribuye a la evolución de dos tipos distintos de estructuras porque los máximos relativos aparecen a dos temperaturas distintas, uno a 220 y otro a 500 °C, dependiendo de la labilidad del enlace al que se encuentra unido. El primero, a 220 °C, es consecuencia de la formación de estructuras alifáticas y de la disminución del grado de polimerización de los azúcares y el segundo, a 500 °C de la descomposición de puentes metileno y rotura de metilos.

La evolución del fragmento CO_2^{++} asociado a la molécula CO_2 generada principalmente por descarboxilaciones se muestra en la Figura 6.2.14.

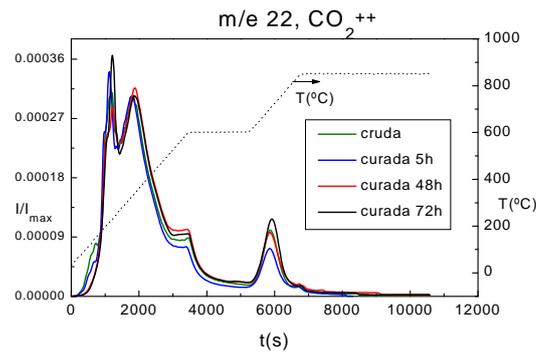


Figura 6.2.14 Evolución del fragmento m/e 22 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de $(M2+O)6$, 50, melazas y H_3PO_4

La evolución del fragmento CO_2^{++} que se presenta en esta Figura no muestra en general diferencias entre las distintas briquetas curadas variando el tiempo. Esto induce a pensar que el tiempo no afecta al curado de estas briquetas. La molécula de CO_2 evoluciona a tres temperaturas distintas a $140\text{ }^\circ\text{C}$, a $235\text{ }^\circ\text{C}$ y a $330\text{ }^\circ\text{C}$ lo que se asocia a distintos tipos de estructuras carboxílicas más o menos lábiles que proceden del ligante utilizado dado que el carbonizado ha sido tratado previamente a $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Por último se estudia en la Figura 6.2.15 la evolución del fragmento m/e 31 asociado a la pérdida de grupos metoxi de éteres y ésteres metílicos.

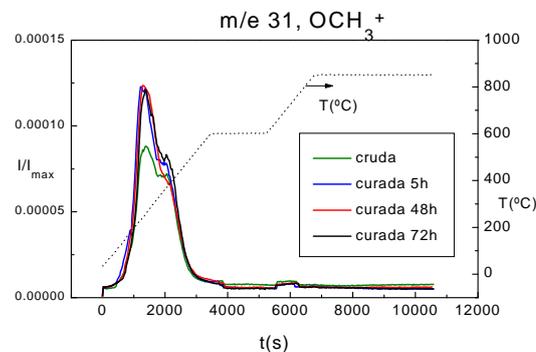
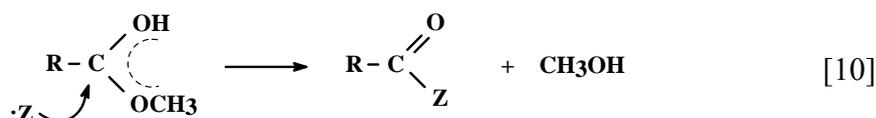


Figura 6.2.15 Evolución del fragmento m/e 31 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de $(M2+O)6$, 50, melazas y H_3PO_4

En la Figura 6.2.15 se aprecia una ligera diferencia entre las briquetas crudas y curadas. Sin embargo, no hay diferencias notables entre las briquetas curadas a $25\text{ }^\circ\text{C}$ durante distintos intervalos de tiempo; estas briquetas descomponen dando fragmentos asociados a estructuras OCH_3^+ lo que indica la posibilidad de la eliminación de estas estructuras procedentes de ésteres metílicos cuando se curan durante 5, 48 y 72 h. En

medio ácido se genera el intermedio indicado que evoluciona según se indica a continuación:



De este estudio se deduce que cuando se preparan briquetas con H_3PO_4 no es necesario que transcurra un tiempo largo de curado sino que estos aglomerados pueden utilizarse a partir de 5 h de exposición al aire.

b) Efecto combinado de la variación de la temperatura y el tiempo de curado.

Las briquetas preparadas con melazas y H_3PO_4 también se curaron a dos temperaturas, 150 y 200 °C manteniendo esta última de 0 a 4 h. Los resultados aparecen en la Figura 6.2.16.

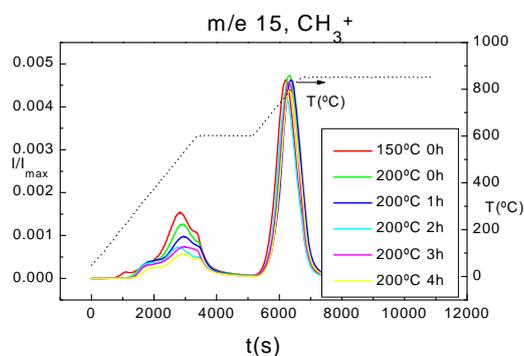


Figura 6.2.16 Evolución del fragmento m/e 15 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de $(\text{M}_2+\text{O})_6$, 50, melazas y H_3PO_4

De la evolución del fragmento m/e 15 se deduce que hay tres tipos de estructuras CH_3^+ en estas briquetas. El primer tipo aparece a 220 °C, exclusivo de briquetas curadas a 150 °C, el segundo a 320 °C y el tercero a 520 °C, estas temperaturas dependen de la labilidad de los enlaces que intervienen.

Se observa en la Figura 6.2.16 que es mayor la cantidad de fragmentos CH_3^+ para las briquetas curadas a menor temperatura que para las curadas a 200 °C durante más tiempo lo que indica que los grupos metilos ya se están perdiendo en el propio proceso de curado procedentes de las estructuras alifáticas de la descomposición de las propias melazas.

Estos resultados ya se observaron por espectroscopia infrarroja lo que indica que en este caso el propio ligante pierde estructuras CH_3^+ en el tratamiento térmico de curado.

La Figura 6.2.17 muestra la evolución del fragmento m/e 22 asociado a la eliminación de moléculas de CO_2 .

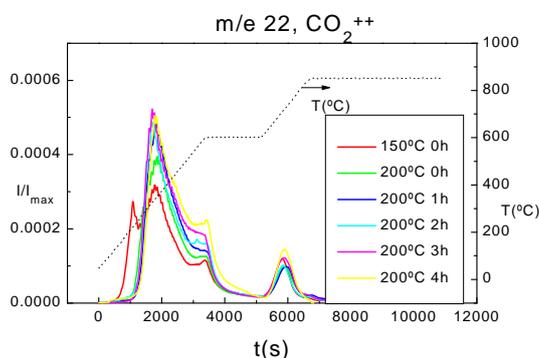


Figura 6.2.17 Evolución del fragmento m/e 22 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de $(\text{M}2+\text{O})6, 50$, melazas y H_3PO_4

La evolución del fragmento m/e 22 de CO_2^{++} , según esta Figura, muestra que las descarboxilaciones pueden asociarse a estructuras de dos tipos. Cuando las briquetas se curan a $150\text{ }^\circ\text{C}$ se emite el fragmento CO_2^{++} a $220\text{ }^\circ\text{C}$ y se asocia al primer tipo de ácidos carboxílicos. A $320\text{ }^\circ\text{C}$ se producen las descarboxilaciones procedentes del segundo tipo de estructuras oxigenadas que se caracterizan por tener un entorno electrónico distinto. La cantidad de CO_2^{++} que evoluciona es mayor cuanto más tiempo dura el curado debido a una oxidación mayor de las muestras que se observa mediante espectroscopia infrarroja en el apartado 6.1.2.2.

En la Figura 6.2.18 se representa la evolución del fragmento m/e 31 asociado a grupos OCH_3^+ que pueden proceder de pérdida de grupos metoxi de éteres y ésteres metílicos.

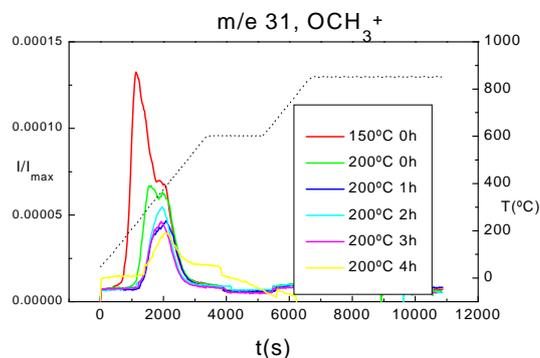


Figura 6.2.18 Evolución del fragmento m/e 31 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de $(\text{M}2+\text{O})6, 50$, melazas y H_3PO_4

Como se aprecia en esta Figura en las briquetas curadas a 150 °C se produce la eliminación de dos tipos de grupos OCH_3^+ , el primero se emite a 240 °C y el segundo a 380 °C. Las curadas hasta 200 °C también tienen dos tipos de grupos OCH_3^+ , el primero generado a 320 °C y el segundo a 380 °C. Sin embargo, las briquetas curadas a 200 °C durante 1, 2, 3 y 4 h sólo poseen un tipo de grupos metoxi eliminable a temperaturas de 380 °C. Esta evolución es común a todas estas briquetas y se atribuye a la descomposición de grupos éster porque ocurre paralela a la emisión de estructuras CO_2^{++} y CH_3^+ .

El orden de la evolución del fragmento m/e 31 indica que los grupos metoxi se emiten durante el propio proceso de curado como consecuencia del ataque de un nucleófilo a los centros electrófilos (carbonilos), deficientes electrónicamente, que provocan la evolución del OCH_3^+ que proviene de las melazas por el ataque nucleófilo ya indicado en la reacción [10].

El curado con la temperatura de las briquetas preparadas con melazas y H_3PO_4 muestra que hay interacciones formadas entre ligante y carbonizado que descomponen en forma de CO_2^{++} . Sin embargo, cuando se estudian los fragmentos m/e 15, 31 se solapan las estructuras procedentes del ligante con las que se pueden formar como consecuencia de las interacciones entre ligante y carbonizado.

En el curado de estas briquetas se observa que el efecto del tiempo es menor que el de la temperatura. Cuando las briquetas se curan a distintas temperaturas se generan las estructuras CH_3^+ y OCH_3^+ que puede proceder del propio ligante tratado térmicamente y pueden aparecer, además, interacciones carbonizado-ligante que se encuentran enmascaradas. Con este tratamiento térmico las briquetas se oxidan, lo que explica una mayor evolución del fragmento CO_2^{++} .

Cuando las briquetas con melazas no contienen H_3PO_4 es necesario mantener las muestras a 25 °C durante un tiempo largo. Sin embargo, cuando a las briquetas se les añade H_3PO_4 no se produce ningún cambio adicional a 25 °C con el tiempo de curado por lo que su utilización puede ser inmediata.

Aparentemente los cambios producidos con la temperatura de curado son análogos tanto cuando a las briquetas se les añade H_3PO_4 como cuando no se les añade.

En resumen, los estudios realizados mediante descomposición a temperatura programada de las briquetas curadas a temperatura ambiente durante 5 y 48 h indican que estructuras que descomponen en forma de CO_2^{++} y OCH_3^+ se forman durante el curado de

las briquetas preparadas con humatos y no son necesarios largos tiempos de curado. El efecto de la temperatura indica que de las estructuras CO_2^{++} generadas en el curado contribuyen a estabilizar las briquetas; razón por la que se prefieren curados suaves cuando las briquetas se preparan con humatos.

Cuando las briquetas preparadas con melazas se curan durante 5, 48 y 72 h se forman estructuras que descomponen en forma de CH_3^+ , CO_2^{++} y OCH_3^+ lo que está de acuerdo con que las briquetas preparadas con este ligante sean más resistentes que las preparadas con humatos.

El efecto de la temperatura indica que se forman estructuras CO_2^{++} que estabilizan considerablemente las briquetas dado que descomponen a temperaturas más altas (300 frente a 200 °C).

Luego se observa que las estructuras formadas durante el curado de las briquetas con melazas son diferentes a las estructuras de las preparadas con humatos ya que descomponen a distinta temperatura. En todas las briquetas estudiadas intervienen estructuras que descomponen en forma de CO_2^{++} . Sin embargo, durante el curado de las briquetas preparadas con humatos y curadas a distintos tiempos prácticamente no intervienen estructuras que descompongan en fragmentos CH_3^+ que sí intervienen en las briquetas preparadas con melazas lo que supone que éstas sean más resistentes al impacto que las briquetas preparadas con humatos, aunque no se puede olvidar que existen factores morfológicos y de unión física interparticular que puede que influyan más que los aspectos moleculares estudiados en este apartado.

No tiene lugar ningún cambio relevante cuando las briquetas preparadas con melazas contienen ácido fosfórico y se curan a temperatura ambiente durante 5, 48 y 72 h lo que indica que este tipo de briquetas se pueden utilizar directamente después de la prensa. Cuando estas briquetas se curan variando la temperatura se observa que estas briquetas se estabilizan mejor que las curadas a temperatura ambiente. La evolución del CO_2^{++} se produce a temperaturas más altas cuando las briquetas se preparan con melazas y contienen ácido que sin él.

7. COMBUSTIÓN

7. ESTUDIOS DE COMBUSTIÓN

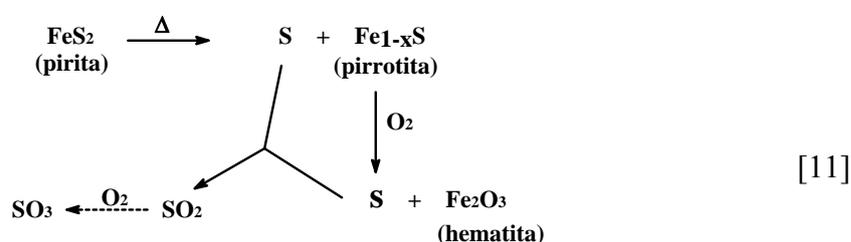
La combustión de carbones en instalaciones domésticas y en pequeñas calderas industriales se ha utilizado habitualmente para calefacción y para la producción de vapor. Su aplicación directa ha contribuido a crear problemas medioambientales en áreas densamente pobladas, en las cuales el uso del carbón estaba ampliamente extendido. Este problema se acentuaba si el contenido en azufre de los carbones quemados era medio-alto o en el caso de la utilización de briquetas de carbón con ligantes asfálticos o derivados de alquitranes.

Los propios mercados y las normativas respecto a la emisión de contaminantes durante la combustión han ido restringiendo drásticamente el importante uso del carbón y sus briquetas en los sectores citados. La preparación de briquetas combustibles sin humos constituye actualmente, si se siguen ajustando los factores técnicos y económicos, una alternativa interesante para ciertos sectores energéticos. Estos materiales se queman lenta y uniformemente, tienen una resistencia mecánica adecuada, generan poco humo y pocas partículas y su combustión se controla bien y eficazmente (Miranda, 2001). Sin embargo, y pese a todas estas ventajas frente a las briquetas tradicionales, no cabe pensar en recuperar los extensos mercados perdidos y volver a las cuantiosas producciones de briquetas de los años 1960-1970.

El azufre es uno de los elementos que constituyen el carbón, se presenta en forma inorgánica y orgánica y su contenido total oscila entre el 0,1 y el 12 %. La pirita, un disulfuro de hierro, es el principal compuesto de azufre inorgánico del carbón. El azufre orgánico está enlazado químicamente a la matriz orgánica del carbón y normalmente su presencia es menor que la del azufre pirítico. La composición del azufre orgánico varía ampliamente dependiendo del rango del carbón y de su origen, se estima en general, que en carbones de bajo rango el azufre orgánico se encuentra en forma de estructuras alifáticas, tioles, sulfuros y disulfuros, en aproximadamente el 70 % y el resto en forma de estructuras aromáticas, principalmente como tiofeno y sus derivados (Schobert, 1995). En carbones de alto rango estas proporciones se invierten e incluso el tiofeno aumenta su presencia.

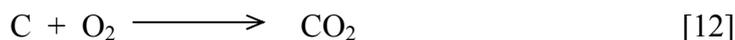
La combustión de carbón produce, entre otros compuestos, óxidos de azufre, SO_2 principalmente, cuya emisión a la atmósfera contribuye a la lluvia ácida y a causar trastornos severos en los seres vivos.

Durante el calentamiento la materia mineral se descompone rápidamente dentro de las partículas de los carbonizados y se oxidan completamente tanto estos como los productos de descomposición de la materia mineral. La pirita se descompone a unos $300\text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura, para formar pirrotita y después se oxida a unos $500\text{ }^\circ\text{C}$ para formar hematita y magnetita (Unsworth, 1991; Ibarra^b, 1994). El azufre liberado se oxida a SO_2 y SO_3 , cuya relación SO_2/SO_3 está en función del exceso de aire y de la temperatura de combustión.



Las cantidades de óxidos de azufre emitidos en la combustión de una briqueta de carbón o materiales afines dependen, en gran parte, del contenido de azufre y del contenido y naturaleza de la materia mineral. Si en la combustión la formación de óxidos de Ca, Mg, K y Na es cuantitativamente importante, las cenizas pueden retener hasta el 60% del azufre; el resto se emitirá en forma de SO_x (Meyers, 1981).

La eliminación de SO_2 es proporcional a la velocidad de combustión de los carbonizados y está controlada por la velocidad de difusión del oxígeno en la capa de cenizas (Chen, 1997). De acuerdo con el modelo de núcleo decreciente el núcleo de la briqueta queda sin reaccionar y alrededor se dispone una capa de cenizas. Las reacciones que tienen lugar en la interfase son:



Según este modelo no queda oxígeno en el núcleo sin reaccionar de modo que el SO_2 producido difunde hacia la superficie de la briqueta junto con los gases de

combustión, N₂, O₂, CO₂, CO, NO_x y atraviesa la capa de cenizas donde reacciona con la caliza añadida a la mezcla que constituye esta briqueta:



La calcita presente en la materia mineral de los materiales carbonosos y la caliza añadida actúan como adsorbentes en el proceso de retención del SO₂. A partir de 800 °C se produce la calcinación de la calcita lo que favorece la formación del CaSO₄. Sin embargo, a temperaturas menores, como por ejemplo 700 °C, se puede formar una cierta cantidad de H₂S debido a las características de la atmósfera que se generan en el interior de la briqueta. La temperatura de desulfuración óptima se encuentra entre 800 y 1000 °C. Cuando la temperatura es mayor, la eficacia de desulfuración disminuye debido a procesos de sinterización del sorbente y a la descomposición del CaSO₄.

Investigaciones previas indican las características de la desulfuración de las briquetas de carbón. Cuando la caliza se utiliza como desulfurante no es conveniente añadir una relación molar de Ca_{añ}/S > 2,5 porque la eficacia prácticamente no aumenta (Lu, G., 1998).

En este Capítulo se seguirá la combustión de determinados tipos de briquetas teniendo en cuenta sus características, los desulfurantes añadidos y los diferentes métodos de combustión utilizados.

7.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

Se realizó una combustión en termobalanza previa a los experimentos de combustión de briquetas en reactor y hogar con objeto de adquirir una serie de datos que sirvieran para acotar las condiciones de trabajo en experimentos posteriores. En las Figuras siguientes se presentan los resultados obtenidos respecto a la pérdida de masa, velocidad de pérdida de masa y el rendimiento en cenizas.

En la Figura 7.1.1 se muestra el termograma de la combustión del carbonizado del carbón M1 preparado a 600 °C. Se utilizaron las condiciones de operación descritas en el Capítulo 3.

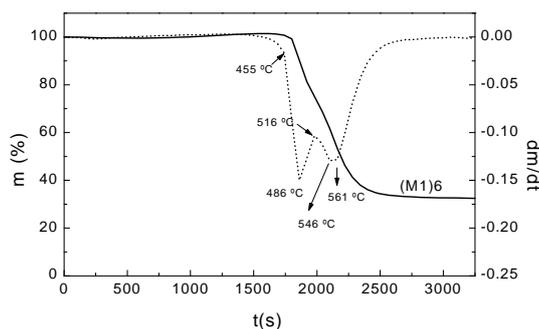


Figura 7.1.1 Termograma de la combustión de semicoque (M1)6

En esta Figura se observa que el comienzo de la pérdida de masa se produce a partir de 455 °C, esta etapa se prolonga hasta 486 °C. A partir de este punto aparece otra etapa de combustión entre 546 y 561 °C. El rendimiento a cenizas es del 32 %.

En la Figura 7.1.2 se presentan los termogramas de la combustión de a) un carbonizado de serrín, S6, y de b) un co-carbonizado de carbón M1 y serrín S al 50 %, (M1+S)6, 50.

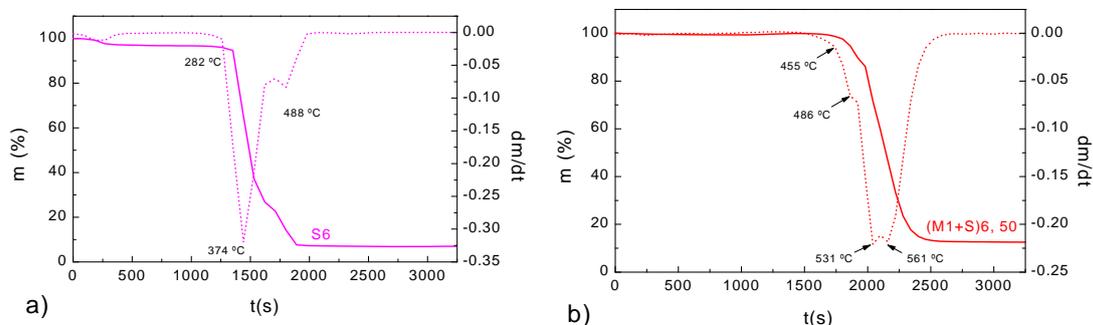


Figura 7.1.2 Termogramas de la combustión de a) S6 y b) (M1+S)6, 50

La Figura 7.1.2 a) muestra que la combustión del carbonizado de serrín, S6, comienza a menor temperatura que la del carbonizado M1, (M1)6, debido a que tiene estructuras más fácilmente oxidables; la primera pérdida de masa se produce entre 282 y 374 °C, la segunda ocurre a temperaturas más altas, a 488 °C. El rendimiento a cenizas supone el 7 %.

La mayor pérdida de masa de la combustión del co-carbonizado (M1+S)6 que se observa en la Figura 7.1.2 b) se produce a partir de 486 °C y hasta 531 °C, temperatura a la que se produce otra pérdida que coincide con la mayor pérdida de masa de la combustión

del (M1)6. La última pérdida, que es la menor, se produce hasta 561 °C y se atribuye a las estructuras más difíciles de oxidar. El rendimiento a cenizas es del 13 %.

La Figura 7.1.3 a) y b) representa los termogramas de la combustión de los carbonizados de huesos de oliva, O6, y de los co-carbonizados de carbón M1 y huesos de oliva, con un 50 % de carbón (M1+O)6, 50.

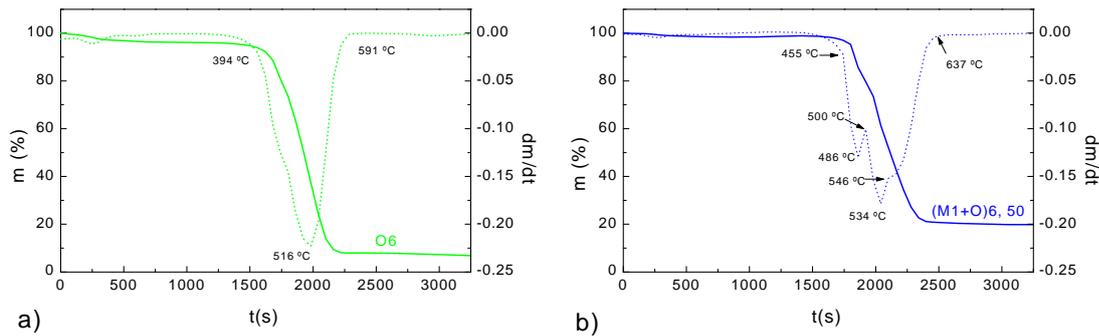


Figura 7.1.3 Termogramas de la combustión de a) O6 y b) (M1+O)6, 50

Como puede verse en la Figura 7.1.3 a) la mayor pérdida de masa de la combustión de estos carbonizados se produce entre 394 y 516 °C. La temperatura es menor que la de la combustión de (M1)6 lo que indica que las estructuras porosas que constituyen la biomasa son menos compactas que las del carbón. El rendimiento a cenizas es del 7 %.

En el caso de la combustión de los co-carbonizados de carbón y los huesos de oliva a 600 °C el termograma de la Figura 7.1.3 b) muestra la primera pérdida de masa entre 455 °C y 486 °C, situación análoga a la de los co-carbonizados de (M1+S)6, 50; la segunda pérdida ocurre entre 500 y 534 °C atribuida a la parte de los co-carbonizados que tienen menor tendencia a oxidarse. El rendimiento a cenizas es del 20 % que está dentro de los valores esperados teniendo en cuenta los rendimientos separados de (M1)6 y O6.

En resumen se puede decir que los carbonizados de carbón y biomasa son más reactivos que el carbonizado del carbón M1.

7.2. Características y propiedades de las briquetas seleccionadas

Para realizar los ensayos preliminares de combustión se seleccionaron las briquetas obtenidas con carbonizados de carbón M1 y co-carbonizados de carbón M1 y biomasa, todos obtenidos a 600 °C de temperatura. En el primer caso se utilizaron briquetas sin

adición de calcio y con adición de calcio en una relación molar $Ca_{añ}/S = 1$. Para los co-carbonizados, al 50% carbón/biomasa, se utilizaron también briquetas sin calcio añadido y con adiciones en relaciones molares $Ca_{añ}/S$ de 1, 1,5 y 2. La adición de calcio tiene por objeto estudiar su influencia en la evolución de los gases de la combustión, especialmente en la retención de óxidos de azufre.

7.2.1. Briquetas preparadas con humatos

La Tabla 7.2.1 muestra algunos análisis de las briquetas mencionadas con las diferentes relaciones de calcio añadido; se observa que cuanto mayor es la relación molar $Ca_{añ}/S$ mayor es el contenido de cenizas y menor la potencia calorífica de todos los carbonizados. En todos los casos es menor el contenido de cenizas y mayor la potencia calorífica de las briquetas preparadas con co-carbonizados que aquéllas que únicamente contienen carbonizado de M1.

Los mayores valores de potencia calorífica se obtienen con los co-carbonizados de (M1+A)6, 50 y los menores con los de (M1+P)6, 50. Los co-carbonizados que contienen paja tienen un alto contenido de cenizas y una potencia calorífica baja; en el caso de la cáscara de almendra, contienen un contenido de calcio alto que contribuye a la retención del azufre en el sólido durante la pirólisis. Consecuentemente, los co-carbonizados de (M1+S)6, 50 y (M1+O)6, 50 parecen ser los más adecuados para preparar este tipo de briquetas.

Tabla 7.2.1 *Análisis de las briquetas preparadas con co-carbonizados de M1 y biomásas con humatos*

carbonizado	$Ca_{añ}/S$	Humedad (%)	Cenizas (%)	P.C.S. ^a (MJ/kg)
(M1)6	0	2,6	25,9	22,2
	1	2,3	38,7	19,6
(M1+S)6, 50	0	5,3	16,9	27,5
	1	6,0	24,9	25,2
	1,5	6,1	27,4	23,4
	2	6,2	28,4	22,7

(M1+P)6, 50	0	6,1	25,2	25,3
	1	6,6	30,9	22,4
	1,5	6,2	31,3	21,3
	2	6,2	33,1	19,6
(M1+O)6, 50	0	5,4	19,3	27,0
	1	6,0	25,5	24,5
	1,5	6,0	27,1	23,7
	2	5,5	28,2	22,9
(M1+A)6, 50	0	4,9	17,9	27,8
	1	5,7	24,4	25,6
	1,5	5,8	24,5	24,3
	2	5,9	25,9	23,9

^abase seca

En la Tabla 7.2.2 se presentan los resultados correspondientes al análisis elemental, a las relaciones O/C y H/C y al contenido de azufre/termia de las briquetas de humatos. La relación azufre/termia disminuye considerablemente cuando las briquetas se preparan con co-carbonizados debido a la disminución del contenido de azufre y al aumento de la potencia calorífica. Conforme aumenta la cantidad de calcio añadido, debido al incremento del contenido de cenizas se produce un efecto de dilución, los contenidos de carbono y de azufre disminuyen. También se aprecia la tendencia al aumento de la relación H/C lo que indica una mejor combustibilidad de las briquetas (Komora, 1990).

Tabla 7.2.2 *Análisis elemental y relación %S/th de las briquetas de humatos preparadas con carbonizado de carbón M1 y co-carbonizados de carbón y biomasa, (base seca)*

carbonizado	Ca _{añ} / S	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O _{dif} (%)	O/C	H/C	%S/th (g/kcal)
(M1)6	0	60,9	1,6	0,7	6,6	3,8	0,05	0,28	1,24
	1	50,6	1,6	0,6	6,1	1,5	0,02	0,28	1,30
(M1+S)6, 50	0	72,2	1,7	0,8	4,0	3,5	0,04	0,28	0,61
	1	65,3	1,6	0,4	3,6	2,5	0,03	0,30	0,60
	1,5	61,9	1,6	0,4	3,5	3,5	0,04	0,29	0,64
	2	61,1	1,4	0,4	3,4	3,2	0,04	0,27	0,64
(M1+P)6, 50	0	67,8	1,4	0,6	3,1	0,2	0,22	0,25	0,51
	1	60,3	1,3	0,7	3,3	1,3	0,02	0,25	0,61
	1,5	59,1	1,4	0,8	2,7	2,7	0,03	0,29	0,53
	2	58,0	1,4	0,7	2,7	1,9	0,02	0,30	0,58
(M1+O)6, 50	0	71,5	1,6	0,9	3,3	2,3	0,02	0,28	0,51
	1	65,8	1,5	0,8	2,9	1,8	0,02	0,28	0,50
	1,5	63,6	1,5	0,8	2,9	2,4	0,03	0,28	0,51
	2	62,8	1,7	0,8	2,9	2,0	0,02	0,32	0,52
(M1+A)6, 50	0	72,9	1,7	0,6	1,7	2,2	0,02	0,29	0,56
	1	67,3	1,6	0,5	1,6	1,6	0,02	0,29	0,51
	1,5	64,6	1,6	0,5	1,6	4,5	0,05	0,30	0,47
	2	67,0	1,7	0,6	1,7	0,6	0,01	0,31	0,45

Con objeto de realizar un seguimiento del comportamiento de estas briquetas en la combustión, se quemaron en mufla y se calculó el azufre retenido por las briquetas en cada experimento, mediante la determinación del azufre inicial y final.

$$\%S_{\text{retenido}} = S_{\text{cenizas}} / S_{\text{inicial}} \times 100 \quad (2)$$

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 7.2.3. En general, la retención de azufre aumenta con la cantidad de calcio añadida. La retención más significativa se produce ya con la relación $Ca_{añ}/S = 1$, como es lógico, los aumentos de retención posteriores, a cantidades crecientes de calcio, no son tan relevantes. Destacan las retenciones de las briquetas con paja (P) y huesos de oliva (O), la máxima eficacia se produce utilizando huesos de almendra (A) con la relación $Ca_{añ}/S = 2$.

Tabla 7.2.3 *Azufre retenido en las cenizas por las briquetas preparadas con M1 y humatos*

carbonizado	$Ca_{añ}/S$	$S_{cenizas}$ (%)	$S_{retenido}$ (%)
(M1)6	0	4,1	16,1
	1	10,1	64,1
(M1+S)6, 50	0	4,9	21,0
	1	10,1	64,2
	1,5	10,0	76,9
	2	9,2	74,5
(M1+P)6, 50	0	7,3	59,4
	1	9,4	88,4
	1,5	7,8	89,8
	2	7,4	89,8
(M1+O)6, 50	0	7,0	40,8
	1	9,6	83,4
	1,5	9,4	87,9
	2	8,9	87,7
(M1+A)6, 50	0	5,3	25,7
	1	9,9	77,3
	1,5	9,6	85,1
	2	9,2	93,4

Para limitar el número de tipos de briquetas se ha tenido en cuenta que las retenciones de azufre obtenidas con relaciones molares $Ca_{añ}/S = 1$ son aceptables ya que el aumento de la retención a costa de la mayor presencia de calcio llevaría consigo desventajas para la calidad de las briquetas; así pues se ha considerado esta relación como la más adecuada para experimentos posteriores. Con el mismo fin y en base a factores de briquetabilidad y resistencia, se ha optado por limitar a serrín y huesos de oliva las biomásas utilizadas.

Dado el análisis de los materiales estudiados teniendo en cuenta principalmente valores de cenizas, volátiles y azufre se ha abordado la preparación de briquetas que tienen carbón M2 co-pirolizando este material con serrín o huesos de oliva sin añadir a éstos relaciones molares de $Ca_{añ}/S$ superiores a 1.

En la Tabla 7.2.4 se presentan los resultados del análisis inmediato de una serie de briquetas preparadas con el carbón M2, con proporciones del 50 %, 33 % y 25 %, y las biomásas serrín y huesos de oliva. En esta serie se utilizaron humatos como ligante.

Tabla 7.2.4 *Análisis inmediato y potencia calorífica de las briquetas preparadas con M2 y humatos*

carbonizado	$Ca_{añ}/S$	Humedad (%)	Cenizas (%)	Volátiles (%)	C fijo (%)	P.C.S. ^a (MJ/kg)
(M2)6	0	5,1	15,2	14,0	65,7	27,4
(M2)6	1	4,9	26,0	19,1	50,0	23,5
(M2+S)6, 50	0	5,1	12,3	13,1	69,5	29,3
(M2+S)6, 50	1	6,8	18,3	15,9	59,0	26,7
(M2+S)6, 33	0	7,4	10,9	11,2	70,5	30,6
(M2+S)6, 33	1	4,2	13,6	13,3	68,9	29,2
(M2+S)6, 25	0	7,1	12,5	11,0	69,4	30,2
(M2+O)6, 50	0	3,9	8,9	13,4	73,8	30,8
(M2+O)6, 50	1	4,2	17,0	17,2	61,6	27,0
(M2+O)6, 33	0	4,8	13,5	11,5	70,2	29,5
(M2+O)6, 33	1	4,9	14,7	12,8	67,6	28,3
(M2+O)6, 25	0	4,8	13,3	10,3	71,6	29,4

^abase seca

En esta Tabla se observa que cuando la biomasa es serrín el contenido de volátiles disminuye al aumentar la cantidad de biomasa en el co-carbonizado. El carbono fijo, los volátiles y la potencia calorífica disminuyen en las briquetas que contienen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ debido al efecto de la materia mineral.

En la Tabla 7.2.5 se presentan los datos del análisis elemental y de la relación %S/th para esta misma serie de briquetas.

Tabla 7.2.5 *Análisis elemental y relación %S/th de las briquetas preparadas con humatos (base seca)*

carbonizado	$\text{Ca}_{\text{añ}}/\text{S}$	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O_{dif} (%)	O/C	H/C	%S/th (g/kcal)
(M2)6	0	72,9	1,9	0,9	4,7	3,8	0,04	0,30	1,24
(M2)6	1	64,3	1,8	0,8	4,0	1,9	0,02	0,33	1,30
(M2+S)6, 50	0	79,2	0,9	0,4	2,9	8,3	0,08	0,30	0,35
(M2+S)6, 50	1	72,6	1,7	0,9	2,1	7,3	0,08	0,24	0,32
(M2+S)6, 33	0	82,4	1,4	0,5	1,5	2,5	0,02	0,20	0,21
(M2+S)6, 33	1	78,8	1,8	0,1	1,5	3,2	0,03	0,27	0,21
(M2+S)6, 25	0	80,8	1,3	0,5	1,4	2,5	0,02	0,20	0,20
(M2+O)6, 50	0	79,2	2,1	0,8	2,7	3,2	0,03	0,02	0,19
(M2+O)6, 50,	1	72,8	1,9	0,8	2,1	5,8	0,06	0,21	0,33
50,									
(M2+O)6, 33	0	79,4	1,4	0,6	1,8	2,6	0,02	0,21	0,25
(M2+O)6, 33	1	77,2	1,4	0,7	1,4	3,9	0,04	0,22	0,21
(M2+O)6, 25	0	79,5	1,4	0,6	1,5	3,1	0,03	0,21	0,21

Se observa en esta Tabla la tendencia al aumento del contenido de carbono y a la disminución del azufre cuando aumenta la presencia de biomasa en la mezcla de carbonizados. También se aprecia que las relaciones O/C e H/C tienden a disminuir cuando aumenta el contenido en biomasa lo que indicaría una pérdida mayor de estructuras oxigenadas e hidrogenadas.

En la Tabla 7.2.6 se muestran los datos de retención de azufre en las cenizas de esta misma serie de briquetas. El azufre retenido se ha calculado según la expresión (9). Se observa que, en general, la retención de azufre aumenta con el contenido de biomasa en el

co-carbonizado. En estos casos las cenizas aportadas por la biomasa coadyuvan eficazmente a aumentar el azufre retenido.

Tabla 7.2.6 *Azufre retenido en las cenizas por las briquetas preparadas con M2 y humatos*

carbonizado	Ca _{añ} /S	S _{cenizas} (%)	S _{retenido} (%)
(M2)6	0	6,6	15,2
(M2)6	1	11,3	48,2
(M2+S)6, 50	0	10,0	42,4
(M2+S)6, 50	1	11,9	91,0
(M2+S)6, 33	0	10,2	93,0
(M2+S)6, 33	1	10,4	94,3
(M2+S)6, 25	0	10,6	91,8
(M2+O)6, 50	0	12,2	40,2
(M2+O)6, 50	1	12,4	98,6
(M2+O)6, 33	0	10,7	83,6
(M2+O)6, 33	1	10,5	99,0
(M2+O)6, 25	0	10,6	94,9

La retención es mayor cuando las briquetas llevan aditivo de calcio sea cual sea el co-carbonizado utilizado.

7.2.2. Briquetas preparadas con melazas

Además de estudiar las briquetas preparadas con humatos se siguieron las preparadas con melazas, en este caso únicamente con el carbón M2.

Los resultados del análisis inmediato y la potencia calorífica se presentan en la Tabla 7.2.7 y muestran que cuando a las briquetas se les adiciona calcio el contenido de cenizas es lógicamente mayor. El contenido en carbono fijo y la potencia calorífica de las briquetas sin calcio son análogas para todos los carbonizados excepto para los del 50 % de carbonizado de carbón.

Tabla 7.2.7 *Análisis inmediato y potencia calorífica de las briquetas preparadas con melazas*

carbonizado	Ca _{añ} /S	Humedad (%)	Cenizas (%)	Volátiles (%)	C fijo (%)	P.C.S. ^a (MJ/kg)
(M2)6	0	5,1	14,7	19,7	60,5	25,6
(M2)6	1	4,3	22,2	23,1	50,4	23,0
(M2+S)6, 50	0	3,2	10,7	18,0	68,1	27,4
(M2+S)6, 50	1	2,6	17,1	17,5	62,8	24,8
(M2+S)6, 33	0	1,3	10,2	14,9	73,6	29,0
(M2+S)6, 33	1	1,0	12,6	16,6	69,8	29,2
(M2+S)6, 25	0	1,3	10,8	14,3	73,6	30,2
(M2+O)6, 50	0	3,1	11,1	15,9	69,9	27,3
(M2+O)6, 50	1	2,9	15,0	15,8	65,2	24,9
(M2+O)6, 33	0	2,0	11,4	14,3	72,3	29,5
(M2+O)6, 33	1	2,1	12,1	16,2	68,2	28,3
(M2+O)6, 25	0	1,4	11,4	14,1	72,1	29,4

^abase seca

Se realizó también el análisis elemental de las briquetas analizadas en la Tabla 7.2.7 y se calculó la relación contenido de azufre/termia. Los resultados se indican en la Tabla 7.2.8 y se observa que el contenido de azufre y la relación azufre/termia disminuyen conforme aumenta la proporción de biomasa en la mezcla carbonosa. El resto de los datos se encuentran entre los mismos valores.

Respecto de las briquetas preparadas con humatos cuyos análisis se encuentran en la Tabla 7.2.5 se puede decir que en todos los casos es mayor el contenido de oxígeno y carbono lo que indica que se generará mayor cantidad de CO₂ durante la combustión que en las briquetas de melazas.

Tabla 7.2.8 *Análisis elemental y relación %S/th de las briquetas preparadas con melazas (base seca)*

carbonizado	Ca _{añ} / S	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O _{dif} (%)	O/C	H/C	%S/th (g/kcal)
(M2)6	0	66,8	2,1	1,1	4,0	11,5	0,12	0,33	0,66
(M2)6	1	61,9	1,9	1,0	3,7	8,9	0,11	0,38	0,68
(M2+S)6, 50	0	75,1	1,9	0,7	2,4	8,3	0,08	0,30	0,36
(M2+S)6, 50	1	70,5	1,4	0,6	2,6	7,3	0,08	0,24	0,43
(M2+S)6, 33	0	79,5	1,9	0,6	1,7	5,9	0,06	0,29	0,24
(M2+S)6, 33	1	75,9	1,8	0,7	1,8	7,0	0,07	0,29	0,27
(M2+S)6, 25	0	77,9	1,9	0,5	1,4	7,4	0,07	0,29	0,21
(M2+O)6, 50	0	79,8	1,3	0,6	1,6	3,2	0,03	0,20	0,25
(M2+O)6, 50	1	73,4	1,3	0,6	0,8	5,8	0,06	0,21	0,30
(M2+O)6, 33	0	76,5	1,7	0,7	1,3	8,1	0,08	0,26	0,20
(M2+O)6, 33	1	74,8	1,5	0,7	1,3	9,4	0,09	0,24	0,20
(M2+O)6, 25	0	77,6	1,6	0,7	1,3	7,2	0,07	0,25	0,19

Los resultados de la retención de azufre de las briquetas preparadas con melazas se presentan en la Tabla 7.2.9. Tanto la metodología experimental como los cálculos son análogos a los seguidos en las briquetas preparadas con humatos.

Se observa en los datos de la Tabla 7.2.9 que las retenciones alcanzadas con el co-carbonizado de huesos de oliva son muy altas y mayores que las obtenidas cuando se utiliza serrín debido a que los contenidos de Ca, Mg, K, y Na de los huesos de oliva son mayores. Se obtienen valores de retención superiores al 70-80 % para todas las briquetas preparadas con co-carbonizados y una relación molar de $Ca_{añ}/S \geq 1$ (Mizoguchi, 1993).

Tabla 7.2.9 Azufre retenido en las cenizas por las briquetas preparadas con M2 y melazas

carbonizado	Ca _{añ} /S	S _{cenizas} (%)	S _{retenido} (%)
(M2)6	0	9,3	34,2
(M2)6	1	12,1	72,6
(M2+S)6, 50	0	9,2	41,4
(M2+S)6, 50	1	13,6	90,6
(M2+S)6, 33	0	11,5	70,2
(M2+S)6, 33	1	12,9	92,6
(M2+S)6, 25	0	10,7	85,3
(M2+O)6, 50	0	10,3	70,3
(M2+O)6, 50	1	11,9	99,4
(M2+O)6, 33	0	11,2	95,4
(M2+O)6, 33	1	10,5	99,9
(M2+O)6, 25	0	11,2	97,5

Como en resumen de este apartado se puede decir que las briquetas preparadas tienen las propiedades químicas adecuadas para considerarlas como combustibles sin humo, A continuación se presentará la evolución del SO₂ registrado por EM cuando las briquetas se queman en el reactor de cuarzo indicado en el apartado 3.4.2.

7.3. Experimentos de combustión realizados en reactor de cuarzo

La combustión del carbón produce la liberación de numerosos compuestos y partículas a la atmósfera. Desde un punto de vista medioambiental los compuestos químicos más importantes son los óxidos de azufre, de nitrógeno y de carbono. En este trabajo se ha estudiado la evolución general de las reacciones de combustión mediante espectrometría de masas teniendo en cuenta la formación de los óxidos citados. Para ello se han seguido las moléculas Ar, CO, CO₂, SO₂ y NO a partir de los fragmentos y relaciones m/e que figuran en la Tabla 4.6.10. La mayoría del azufre que se emite durante la combustión lo hace en forma de SO₂, cuya evolución se registra para determinar las briquetas más adecuadas como combustible sin humo.

Tabla 7.3.1 Relaciones m/e analizadas por E.M

Señal m/e	fragmentos	molécula
12	C ⁺	CO, CO ₂
14	N ⁺	NO
28	CO ⁺	CO, CO ₂
30	NO ⁺	NO
32	S ⁺ , O ₂ ⁺	SO ₂ , O ₂
40	Ar ⁺	Ar
44	CO ₂ ⁺	CO ₂
48	SO ⁺	SO ₂
64	SO ₂ ⁺	SO ₂

Los fragmentos que aparecen en esta Tabla se utilizaron para plantear las matrices que permitieron seguir las moléculas citadas. Aunque se estudió la evolución de todos los óxidos citados e incluso la del oxígeno, en esta Memoria solamente se reflejará el seguimiento del SO₂ por considerar su emisión, junto con algunos ensayos de resistencia mecánica, como los factores más importantes para evaluar la calidad de las diferentes briquetas preparadas.

7.3.1. Evolución del SO₂ durante la combustión de las briquetas que contienen carbón M2

En este apartado se estudia la evolución del SO₂ emitido durante la combustión de briquetas quemadas con aporte térmico externo durante todo el proceso. Se quemaron briquetas basadas en los carbonizados del carbón M2, mezclando éste con las biomásas, serrín o huesos de oliva al 50 %, representadas respectivamente por (M2)6, (M2+S)6, 50 y (M2+O)6, 50. Como variables se estudiaron la influencia en la evolución del SO₂ de la velocidad de calentamiento, de los aditivos de calcio y ligantes y de la proporción de carbón y biomasa en los co-carbonizados.

7.3.1.1. Influencia de la velocidad de calentamiento

En la Figura 7.3.1 se representan los resultados obtenidos en la combustión de la serie de briquetas citada, utilizando *humatos* como ligante y a velocidades de

calentamiento de 10, 20 y 30 °C/min. Las temperaturas registradas en todos los casos presentados corresponden a las de la parte inferior de la briqueta, zona que está en contacto con el termopar.

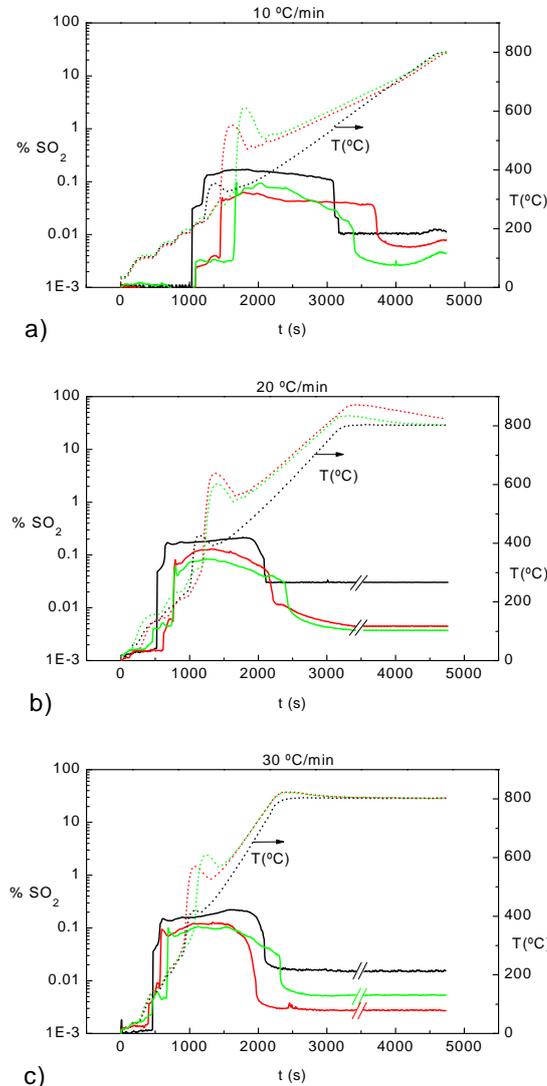


Figura 7.3.1 Evolución de SO_2 emitido durante la combustión de las briquetas preparadas con $(M_2)_6$, $(M_2+S)_6,50$ y $(M_2+O)_6,50$ y humatos, a distintas velocidades de calentamiento

En la Figura 7.3.1 a) se observa que, a la velocidad de calentamiento de 10 °C/min, el mayor aumento en las emisiones de SO_2 se produce casi simultáneamente a la aparición de los picos de temperatura. Sin embargo, estos aumentos de emisión se adelantan con respecto a los picos de temperatura cuando las velocidades de calentamiento son más rápidas, figuras b) y c). Esto indicaría que en el primer caso el calentamiento de la briqueta es más uniforme y las reacciones de formación de SO_2 se producen a menor velocidad. A

velocidades de calentamiento más altas se favorece la formación de SO_2 en zonas donde existen picos de temperatura, pero la temperatura media de la briqueta aumenta más lentamente. Por otra parte y como cabría esperar, se aprecia que la emisión total de SO_2 tiende a ser más rápida cuanto más rápido es el calentamiento, análogamente los tiempos y las temperaturas de máximo aumento de la emisión de SO_2 , para las tres briquetas, se van igualando. También se observa que para todas las velocidades de calentamiento, la emisión de SO_2 durante la combustión de la briqueta (M2+O)6, 50 es más irregular que las emisiones de las otras briquetas de esta serie.

Cuando la velocidad de calentamiento es de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, Figura 7.3.1 a) se aprecian más diferencias, entre las tres briquetas, en las pautas de emisión de SO_2 que a velocidades más altas b) y c). Así en la primera Figura, se observa que en la briqueta preparada con (M2)6 el mayor incremento de la emisión de SO_2 se produce a $200\text{-}230\text{ }^\circ\text{C}$, para la briqueta preparada con (M2+S)6, 50 este máximo se produce a $300\text{ }^\circ\text{C}$ y para la briqueta preparada con (M2+O)6, 50 el máximo se produce a $350\text{ }^\circ\text{C}$. Esto indicaría que a esta velocidad las características de las briquetas influyen más en la evolución del SO_2 que a velocidades más altas; probablemente en estos últimos casos los fenómenos de transmisión de calor y de transferencia de materia son los predominantes.

A partir del seguimiento de la emisión del SO_2 de las briquetas preparadas con humatos con distintos carbonizados y velocidades de calentamiento se puede decir que la emisión del SO_2 de las briquetas preparadas con (M2)6 tiene lugar antes que la de las briquetas preparadas con co-carbonizados de carbón y biomasa. Las combustiones de las briquetas con velocidades menores de calentamiento son más lentas.

Se ha realizado un estudio paralelo de la combustión de briquetas preparadas con *melazas* para conocer las diferencias en el comportamiento de estas briquetas (Young, 1994).

Las briquetas preparadas con (M2)6, (M2+S)6 y (M2+O)6 se han quemado con las mismas velocidades de calentamiento que las preparadas con humatos. Las curvas de emisión de SO_2 se presentan en la Figura 7.3.2.

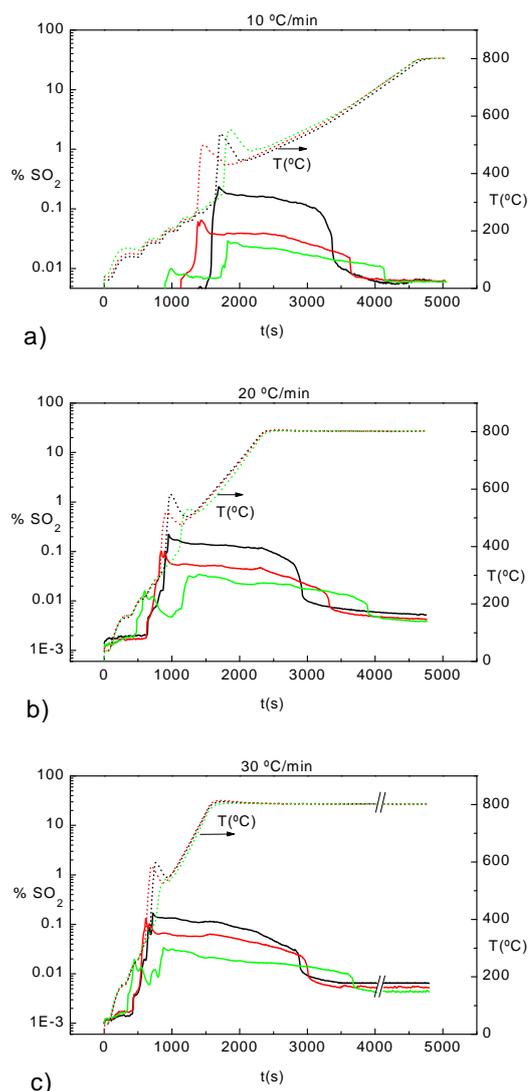


Figura 7.3.2 Evolución del SO_2 emitido de las briquetas preparadas con — (M2)6, — (M2+S)6,50 y — (M2+O)6,50 y melazas a distintas velocidades de calentamiento

El comportamiento ya observado de las briquetas preparadas con humatos en la Figura 7.3.1 cuando la velocidad de calentamiento es de 10 °C/min, es distinto al de las briquetas preparadas con melazas.

En la Figura 7.3.2 a) se observa que la combustión de las briquetas preparadas con co-carbonizados comienza antes que la de las briquetas con (M2)6. Cuando estas briquetas se queman la temperatura aumenta bruscamente hasta 530 °C y la liberación de SO_2 se prolonga hasta unos 600 °C. Sin embargo, cuando se queman las briquetas preparadas con co-carbonizados de (M2+S)6, 50 la temperatura alcanzada es de 500 °C; a partir de esa temperatura disminuye la cantidad de SO_2 emitido terminando a 630 °C aproximadamente.

El SO₂ emitido durante la combustión de las briquetas preparadas con los co-carbonizados de (M2+O)₆, 50 aparece en dos etapas claramente diferenciadas, la primera a unos 210 °C y la segunda a unos 550 °C.

Cuando la velocidad de calentamiento es de 20 °C/min y 30 °C/min la evolución del SO₂ de estas briquetas es análoga, como muestra en la Figura 7.3.2 b) y c). Cabe señalar que cuanto mayor es la velocidad de calentamiento la combustión es más rápida sea cual sea el co-carbonizado que constituye la briketa.

En todos los casos la combustión de las briquetas preparadas con (M2+O)₆, 50 y humatos es más rápida que la de las que contienen melazas debido a que la nueva microporosidad que desarrollan las briquetas durante la combustión es distinta, teniendo en cuenta los datos que se muestran en el capítulo de curado; la microporosidad de las briquetas preparadas con melazas curadas a 200 °C durante 4 horas ya la han desarrollado las briquetas de humatos curadas a 150 °C lo que indica que el oxígeno difundirá mejor y hará que la combustión de las briquetas preparadas con humatos sea más rápida.

7.3.1.2. Influencia de los aditivos de calcio y del ligante

Los aditivos de calcio, como ya se ha comentado, se añaden para fijar el azufre en las cenizas y para controlar las emisiones de SO₂; existe una sinergia entre la fijación de azufre y los mejorantes de la combustión (Yuchi, 1999^(a); Xu, 1998). El hidróxido de calcio es un aditivo muy eficaz que se utiliza para preparar briquetas con humatos; la caliza se utiliza para las briquetas con melazas porque éstas tienen mayores valores de IRI cuando se preparan con este aditivo.

A continuación se estudia la evolución de la combustión de las briquetas de *humatos* preparadas con tres carbonizados distintos (M2)₆, (M2+S)₆, 50 y (M2+O)₆, 50, con y sin calcio añadido cuando la velocidad de calentamiento es de 10 °C/min.

La evolución del SO₂ durante la combustión de estas briquetas se muestra en la Figura 7.3.3.

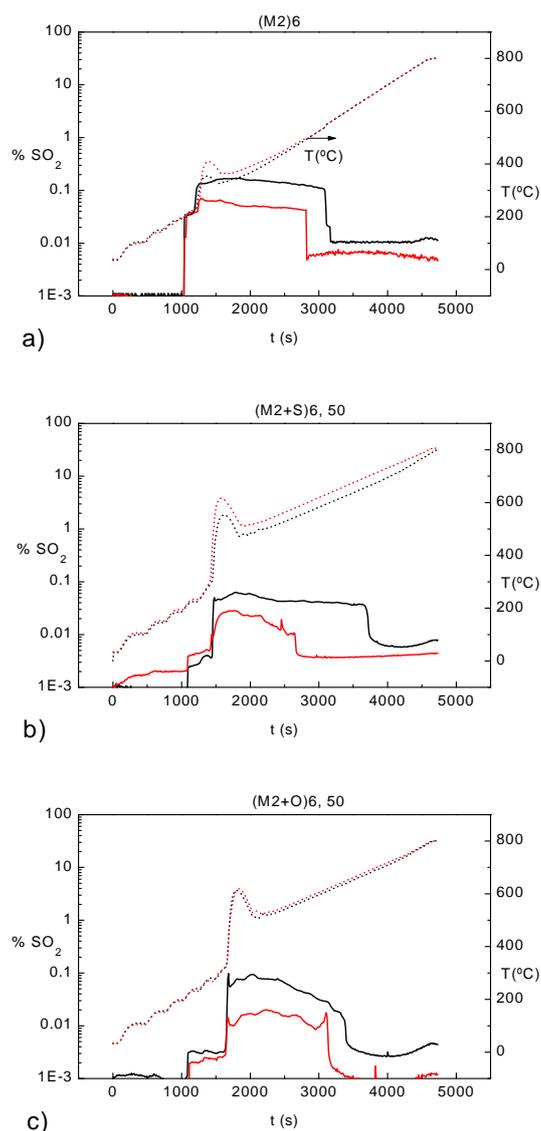


Figura 7.3.3 Evolución del SO_2 emitido durante la combustión de las briquetas preparadas a) (M2)6, b) (M2+S)6 y c) (M2+O)6, 50 — con y — sin calcio y humatos

En la Figura 7.3.3 a) se observa que las briquetas preparadas con (M2)6, con y sin calcio añadido, presentan cierta homogeneidad en las dos evoluciones hasta sus máximos de emisión. Se producen dos incrementos significativos de SO_2 , el primero a 200 $^{\circ}\text{C}$ y el segundo a temperaturas un poco más altas. La variación más importante se produce cuando la temperatura alcanza el máximo, después se estabiliza la emisión permaneciendo entre 210 y 540 $^{\circ}\text{C}$ para las briquetas preparadas sin calcio y entre 210 y 500 $^{\circ}\text{C}$ para las preparadas con calcio.

De la Figura 7.3.3 b) se deduce que las briquetas preparadas (M2+S)6, 50 sin calcio emiten más SO₂ y durante más tiempo. La presencia de serrín en la formulación hace que aumenten los picos de temperatura; se llegan a alcanzar temperaturas de 550 y 610 °C cuando las briquetas se preparan sin y con calcio, respectivamente.

Como se ha visto hasta ahora las briquetas preparadas con (M2+O)6, 50 y sin aditivo, Figura 7.3.3 c), emiten SO₂ durante más tiempo que las que contienen calcio añadido. La emisión de SO₂ de estas briquetas comienza a 200 °C aproximadamente y la mayor variación se produce a 350 °C. En este caso no existen diferencias relevantes entre las temperaturas alcanzadas por las briquetas preparadas sin y con calcio.

La emisión de SO₂ de las briquetas preparadas sin calcio añadido, sea cual sea el carbonizado, dura más tiempo que la de las briquetas que lo contienen. La temperatura máxima de combustión alcanzada por las briquetas preparadas con humatos es más alta cuando contienen Ca(OH)₂, especialmente si las briquetas se han preparado con (M2)6 y (M2+S)6, 50.

Para el conjunto de estos tres tipos de briquetas preparadas con humatos se puede decir que, a esta velocidad de calentamiento, el máximo aumento de emisión de SO₂ coincide con los picos de temperatura que marcan el principio de la combustión. El salto de temperaturas se produce ligeramente antes en la briketa (M2)6 que en las otras dos, pero en éstas el salto de temperatura es mayor lo que indicaría una ignición o combustión mejor.

Teniendo en cuenta la emisión de SO₂ y su analogía con la evolución de las temperaturas se puede decir que para los tres tipos de briquetas el comienzo de la combustión es muy parecido tanto con calcio como sin él.

En la Figura 7.3.4 se presenta la evolución de las emisiones de SO₂ durante la combustión de briquetas análogas a las anteriores pero utilizando melazas como ligante y caliza como aditivo de calcio.

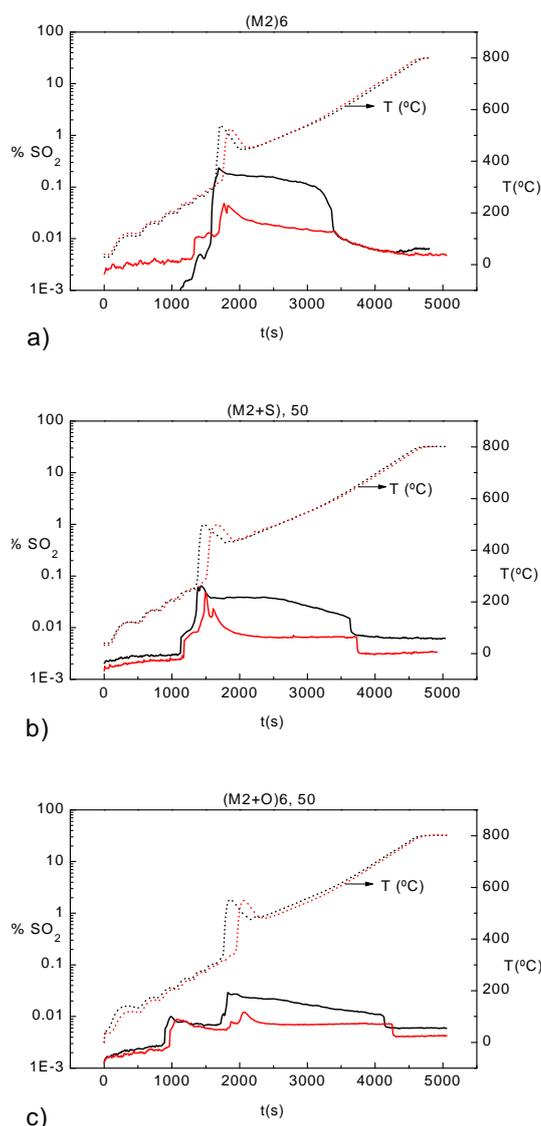


Figura 7.3.4 Evolución del SO_2 emitido durante la combustión de las briquetas preparadas con a) (M2)6, b) (M2+S)6 y c) (M2+O)6, 50 — con y — sin calcio y melazas

De la observación de las Figuras anteriores referidas a briquetas preparadas con humatos y melazas se deduce que tienen un comportamiento distinto durante la combustión; cuando las briquetas contienen melazas la evolución del SO_2 tiene aproximadamente la misma duración contengan o no calcio añadido. Respecto de las temperaturas máximas se puede decir que son aproximadamente iguales y que la combustión parece comenzar un poco más tarde en el caso de las briquetas con calcio. En general, durante la combustión de las briquetas con calcio y melazas la evolución de SO_2 no es tan uniforme como la de las briquetas con humatos.

La emisión de SO₂ de las briquetas preparadas con (M2)6 y calcio es más rápida pero comienza más tarde que la de las briquetas preparadas con co-carbonizados. El mayor incremento de SO₂ en la combustión de briquetas preparadas sin calcio comienza a 360 °C aproximadamente. Sin embargo, cuando las briquetas llevan calcio añadido, la emisión de SO₂ comienza a 250 °C, produciéndose una segunda a 310 °C que termina a 600 °C aproximadamente.

La evolución del SO₂ emitido por las briquetas preparadas con el co-carbonizado (M2+S)6, 50 muestra un perfil con dos variaciones significativas, la primera aproximadamente a 200 °C y la segunda tiene lugar simultáneamente con la variación más notable de temperatura, aproximadamente entre 250 y 500 °C. En este caso, las briquetas preparadas con y sin calcio añadido emiten SO₂ aproximadamente durante el mismo periodo de tiempo.

La combustión de las briquetas preparadas con (M2+O)6, 50 es más lenta que la de las preparadas con los otros dos carbonizados. El perfil de SO₂ muestra dos incrementos considerables, el primero aproximadamente a 190 °C y el segundo coincide con la variación máxima de temperatura que llega a alcanzar 530 °C. Cuando las briquetas se preparan con calcio se produce un pequeño retraso en las emisiones de SO₂ desplazándose el primer incremento a 200 °C de temperatura.

Las emisiones de SO₂ permanecen durante más tiempo en el caso de la combustión de briquetas con melazas y comienza antes en las briquetas preparadas con co-carbonizados de carbón y biomasa, caliza y melazas que en las preparadas con (M2)6 debido a que la biomasa promueve la ignición y la velocidad de quemado (Lu-Toyama, 1997).

7.3.1.3. Influencia de la proporción de carbón y biomasa

Teniendo en cuenta el contenido de azufre del carbón de partida y de los carbonizados se variaron las cantidades de carbón y biomasa de las mezclas a briquetear; se disminuyó la presencia de carbonizados de carbón por debajo del 50 % utilizando mezclas al 33 y 25 %. Únicamente se prepararon briquetas con calcio con co-carbonizados de carbón y biomasa con el 50 y 33 % de carbón en el carbonizado.

En la Figura 7.3.5 se muestra la evolución del SO_2 emitido cuando se queman briquetas preparadas con *humatos* de a) $(\text{M2+S})6$ y b) $(\text{M2+O})6$ con un contenido de carbón pirolizado del 50, 33 y 25 %.

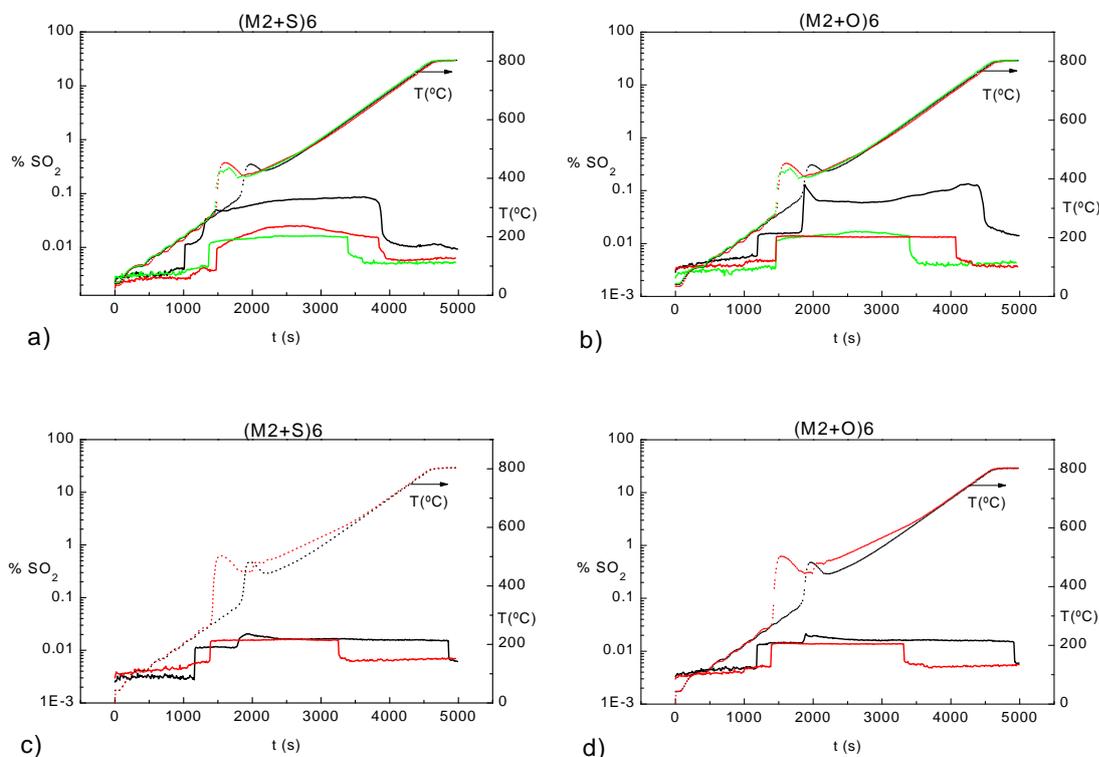


Figura 7.3.5 Evolución del SO_2 emitido en la combustión de las briquetas preparadas con *humatos* y co-carbonizados de: a) $(\text{M2+S})6$ sin calcio y b) $(\text{M2+O})6$ sin calcio, ambas con — 50, — 33 y — 25 % de carbón c) $(\text{M2+S})6$ con calcio y d) $(\text{M2+O})6$ con calcio, ambas con — 50, — 33 % de carbón

Según esta Figura el perfil de temperaturas registrado para briquetas preparadas con co-carbonizados de carbón y biomasa indica que las temperaturas más altas de combustión las alcanzan antes las briquetas que contienen mayor proporción de biomasa en la mezcla. Las temperaturas máximas alcanzadas son de unos $450\text{ }^\circ\text{C}$ y de $500\text{ }^\circ\text{C}$ sea cual sea el carbonizado utilizado cuando las briquetas se preparan sin y con calcio, respectivamente.

La evolución de la emisión de SO_2 indica que comienza aproximadamente 8,3 min antes y dura aproximadamente 10 min más en las briquetas preparadas con $(\text{M2+S})6$, 50 que en las preparadas con $(\text{M2+S})6$, 33 y $(\text{M2+S})6$, 25 como se observa en la Figura 7.3.5 a).

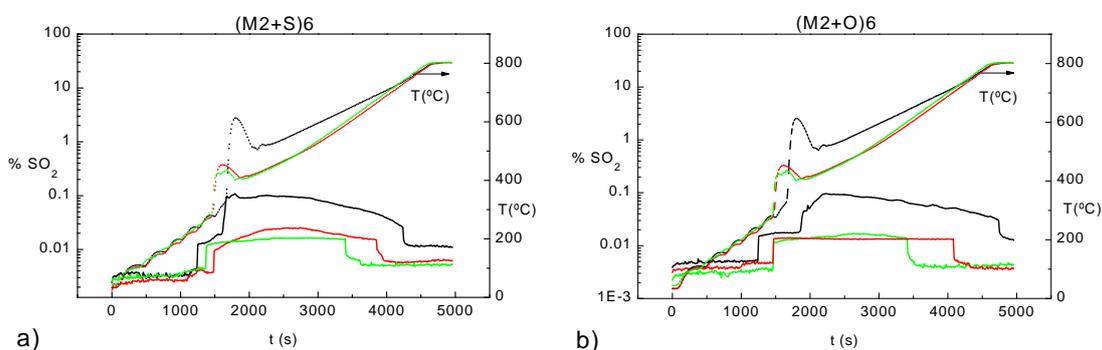
Las emisiones de SO_2 que proceden de briquetas preparadas con $(\text{M2+O})6$, 50 mostradas en la Figura 7.3.5 b) se producen en dos etapas muy marcadas, la primera

comienza a 240 °C y la segunda a 400 °C. Sin embargo, cuando se queman las briquetas preparadas con mayor contenido en biomasa la combustión se produce únicamente en un paso alcanzándose aproximadamente las mismas temperaturas en menor tiempo. La evolución de SO₂ de las briquetas preparadas con (M2+O)₆, 33 dura más tiempo y es mayor que la de las briquetas preparadas con (M2+O)₆, 25 como corresponde a su mayor contenido de azufre.

La Figura 7.3.5 c), indica que la emisión de SO₂ que procede de briquetas con calcio dura aproximadamente 26 min más cuando procede de las briquetas preparadas con (M2+S)₆, 50 que de las briquetas preparadas con (M2+S)₆, 33. La emisión de SO₂ que procede de briquetas preparadas con (M2+S)₆, 50 ocurre en dos etapas, la primera a 230 y la segunda a 325 °C; sin embargo, cuando las briquetas se preparan con (M2+S)₆, 33 la mayor cantidad de SO₂ se emite a 260 °C.

La evolución del SO₂ que procede de briquetas preparadas con calcio y co-carbonizados de carbón y huesos de oliva se muestra en la Figura 7.3.5 d) y es análoga a la observada para los co-carbonizados de carbón y serrín. Las dos primeras etapas que proceden de la combustión de briquetas preparadas con (M2+O)₆, 50 ocurren a 220 °C y a 370 °C y la emisión de SO₂ que procede (M2+O)₆, 33 se produce a aproximadamente 380 °C.

En la Figura 7.3.6 se muestra la evolución del SO₂ emitido durante la combustión de briquetas análogas al experimento anterior. En este caso se utilizan *melazas* como ligante y caliza como aditivo.



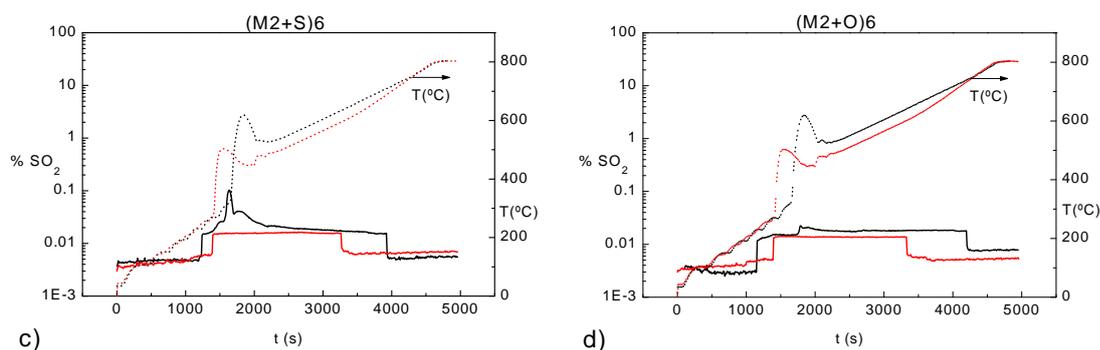


Figura 7.3.6 Evolución del SO_2 emitido durante la combustión de las briquetas preparadas con melazas y co-carbonizados de a) $(\text{M2+S})_6$ sin calcio y b) $(\text{M2+O})_6$ sin calcio, ambas con — 50, — 33 y — 25 % de carbón en el co-carbonizado, c) $(\text{M2+S})_6$ con calcio y d) $(\text{M2+O})_6$ con calcio ambas con — 50 y — 33 % de carbón

La evolución de la emisión de SO_2 durante la combustión de las briquetas preparadas con $(\text{M2+S})_6$, 50, Figura 7.3.6 a), es diferente a la de las briquetas con 33 y 25 % de carbón en el co-carbonizado, así como, las temperaturas que alcanzan estas briquetas. En el caso de las briquetas con formulación $(\text{M2+S})_6$, 50 la temperatura de combustión alcanza unos 600 °C sin variaciones relevantes entre briquetas sin y con calcio. La emisión de SO_2 ocurre en dos etapas, la primera comienza a 220 °C y la segunda a unos 300 °C coincidiendo con el inicio del mayor aumento de temperatura. Para las otras dos briquetas el mayor incremento de las emisiones de SO_2 se produce en una sola etapa y coincide con el inicio de los picos de temperatura que finalmente alcanzan unos 450 °C. Estas emisiones son notablemente menores que las de briquetas con un 50 % de carbón.

La evolución del SO_2 de las briquetas preparadas con co-carbonizados de $(\text{M2+O})_6$, 50 y $(\text{M2+O})_6$, 33 presentada en la Figura 7.3.6 dura más tiempo que las realizada con $(\text{M2+S})_6$, 50 y $(\text{M2+S})_6$, 33. La duración de la combustión de briquetas preparadas con melazas también es mayor con este ligante sea cual sea el co-carbonizado utilizado.

En la Figura 7.3.6 b) se observa que la temperatura alcanzada es mayor cuando las briquetas contienen $(\text{M2+O})_6$, 50. Se alcanzan temperaturas de 600 °C para estas briquetas y para las que contienen $(\text{M2+O})_6$, 33 y $(\text{M2+O})_6$, 25 en la formulación las temperaturas son de 450 y 430 °C, respectivamente. La duración del experimento también es mayor con briquetas que tienen un contenido más alto de carbón; los experimentos realizados con co-

carbonizados de huesos de oliva con el 50, 33 y 25 % de carbón duran 59, 43 y 32 min, respectivamente.

Análogamente a lo ya observado en la Figura 7.3.5, la evolución de SO₂ dura más tiempo cuando las briquetas contienen la mayor cantidad de carbón por su contenido de azufre. En este caso las temperaturas alcanzadas son más altas cuando las briquetas se preparan con melazas.

En la Figura 7.3.6 c) se muestra la evolución de las briquetas que contienen serrín preparadas con 50 y 33 % de carbón en el co-carbonizado. Estas últimas briquetas tienen una emisión de SO₂ más uniforme y de menor duración que presenta el máximo de emisión en una sola etapa, a 260 °C. La emisión de las briquetas preparadas con el 50 % de carbón se produce en dos etapas, que comienzan a 230 y 300 °C de temperatura y puede ocurrir por su mayor contenido de azufre o porque las reacciones de retención de azufre se produzcan más tarde que en las briquetas que contienen menos azufre y más biomasa.

La emisión de SO₂ de las briquetas preparadas con co-carbonizados de carbón y huesos de oliva con el 50 y 33 % de carbón se representa en la Figura 7.3.6 d). En el primer caso se produce también en dos etapas, aunque la segunda mucho más corta. Para estos dos tipos de briquetas la emisión es muy uniforme. Tanto en esta Figura como en la c) se aprecia el efecto del calcio añadido ya que las emisiones de SO₂ son menores que para las briquetas sin calcio y esto es más evidente en el caso de las briquetas con el 50 % de carbón.

Como se aprecia a lo largo de estos experimentos el menor contenido de carbón y/o la presencia de calcio son factores importantes para disminuir la cantidad de SO₂ emitida. Cuando se reduce la presencia de carbón en los co-carbonizados, la combustión es generalmente más uniforme pero también más rápida.

7.3.1.4. Retención de azufre

Las emisiones de SO₂ mostradas en las Figuras anteriores se obtuvieron, como ya se ha indicado, mediante un espectrómetro de masas colocado en línea y cuya calibración permite cuantificar estas emisiones, así se puede calcular el SO₂ emitido y también el retenido en las cenizas de las briquetas ensayadas. Se integraron las curvas SO₂-tiempo para obtener el azufre emitido (S_{emitido}) y aplicar la expresión siguiente:

$$\% S_{\text{retenido}} = (S_{\text{inicial}} - S_{\text{emitido}}) / S_{\text{inicial}} \times 100 \quad (3)$$

En la Figura 7.3.7 se muestran los porcentajes de retención de azufre obtenidos en la combustión de las briquetas (M2)6, (M2+S)6, 50 y (M2+O)6, 50, con humatos y relaciones molares $Ca_{\text{añ}}/S = 0$ y 1. Como ya se ha mencionado no se consideró interesante la adición de más calcio porque no se produce un aumento sustancial en la retención de azufre.

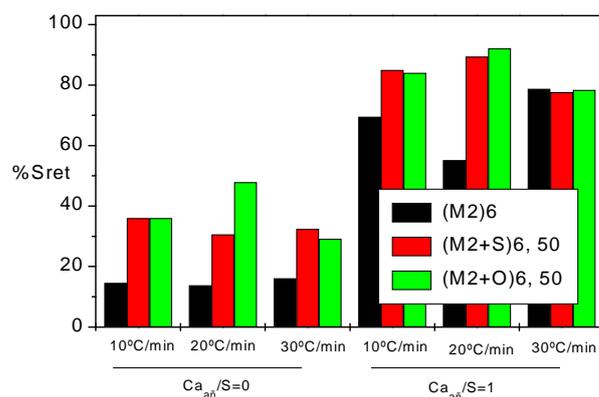


Figura 7.3.7 Azufre retenido en las cenizas de combustión velocidades de calentamiento indicadas de las briquetas de humatos con y sin calcio añadido

Como se aprecia en esta Figura, las briquetas preparadas con (M2)6 sin calcio muestran bajas retenciones de azufre y las velocidades de calentamiento no influyen significativamente en la retención. Las briquetas (M2+O)6, 50 alcanzan retenciones medias a las velocidades de calentamiento más lentas. Las briquetas con calcio retienen, en general, altos porcentajes de azufre a cualquier velocidad de calentamiento y con cualquier biomasa. La retención más alta, 92 %, se produce con la briketa de huesos de oliva a la velocidad de calentamiento de 20 °C/min.

En la Figura 7.3.8 se presentan las retenciones de azufre calculadas para una serie de briquetas de formulación análoga a las anteriores aunque en este caso con melazas como ligante y en condiciones similares de velocidades de calentamiento y calcio añadido.

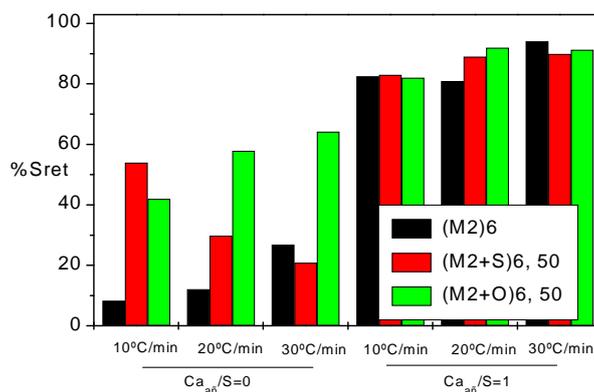


Figura 7.3.8 Azufre retenido en las cenizas de combustión con las velocidades de calentamiento indicadas de las briquetas de melazas con y sin calcio añadido

La retención de azufre en las cenizas de las briquetas preparadas con (M2+O)6, 50 sin calcio son muy elevadas así como la de las briquetas con calcio que son además muy homogéneas, destacando la retención de la briqueta (M2)6, con el 94 %. En general, las retenciones aumentan ligeramente cuando aumenta la velocidad de calentamiento. El cambio de ligante ha influido en el conjunto de la retención de azufre con esta serie de briquetas.

En los experimentos de combustión siguientes se estudió el efecto de la cantidad de biomasa presente en las briquetas para una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. No se han ensayado briquetas con calcio cuando el co-carbonizado tiene el 25 % de carbón dado su bajo contenido inicial de azufre. La Figura 7.3.9 muestra los resultados obtenidos de retención de azufre en la combustión de las briquetas (M2+S)6 y (M2+O)6, con distintas proporciones de carbonizados de biomasa, con y sin calcio añadido, en forma de Ca(OH)₂, y con humatos como ligante.

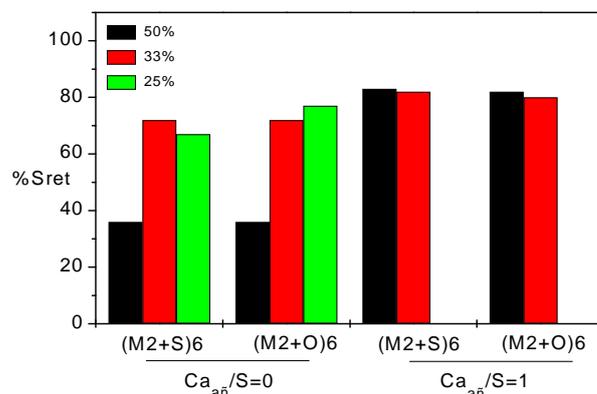


Figura 7.3.9 Azufre retenido en las cenizas de combustión de las briquetas con los contenidos indicados de biomasa y humatos.

Se observa en esta Figura que la presencia de calcio hace aumentar ligeramente las retenciones de azufre por encima del 80 %. La influencia de la biomasa no es clara salvo en el caso de la briquetas con oliva sin calcio que se aprecia un aumento de la retención con el aumento de la presencia de biomasa. La mayor retención, 83 %, se produce en la briqueta (M2+S)6, 50 con calcio, debido al mayor contenido de azufre inicial y la menor, 36 %, se registra en esta misma briqueta sin calcio. En este caso la presencia de calcio mejora la retención considerablemente.

En la Figura 7.3.10 se presentan los resultados de retención de azufre para esta misma serie de briquetas, con melazas como ligante y caliza como aditivo de calcio.

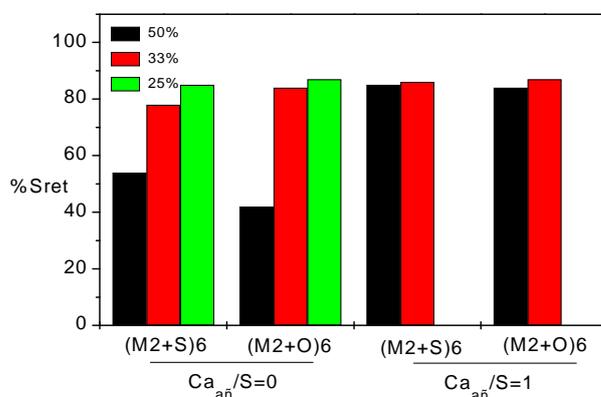


Figura 7.3.10 Azufre retenido en las cenizas de las briquetas con los contenidos indicados de biomasa y melazas

En esta serie de experimentos se aprecia con mayor claridad que en la anterior la influencia de la presencia creciente de biomasa en las briquetas sin calcio. Las briquetas con calcio tienen unas retenciones análogas entre sí. La mayor retención, 87 %, la presenta también la briqueta con (M2+O)6, 33 y calcio.

Los valores de retención de azufre son análogos para las briquetas preparadas con humatos y para las briquetas preparadas con melazas. Los valores de retención obtenidos a partir de las briquetas preparadas con calcio que tienen un 50 y un 33 % de carbón en el co-carbonizado son mayores que los obtenidos de las briquetas con el 50 % de carbón y sin calcio.

7.3.1.5. Carbono en las cenizas

Además de seguir la evolución de las emisiones de SO₂ y calcular sus retenciones, es muy interesante conocer el contenido de carbono en las cenizas de las briquetas quemadas con objeto de evaluar la eficacia de estas combustiones. Un examen visual de las cenizas ya indica un contenido de carbono muy bajo. En la Tabla 7.3.2 se resumen los contenidos de carbono en las cenizas para una serie de briquetas con humatos, con y sin calcio añadido.

Tabla 7.3.2 *Contenido de carbono en las cenizas de combustión con las velocidades de calentamiento indicadas de las briquetas preparadas con humatos*

carbonizado	Ca _{añ} /S	%C _{cenizas}		
		10°C/min	20°C/min	30°C/min
(M2)6	0	0,23	0,28	0,19
(M2)6	1	0,28	0,15	0,31
(M2+S)6, 50	0	0,21	0,20	0,13
(M2+S)6, 50	1	0,20	0,18	0,14
(M2+O)6, 50	0	0,15	0,14	0,23
(M2+O)6, 50	1	0,20	0,23	0,17

Los valores expresados en esta Tabla son todos muy bajos indicando una excelente combustión de las briquetas. Dentro de las diferencias existentes entre estos valores se

aprecia una ligera tendencia a una menor cantidad residual de carbono en las briquetas con biomasa, esta tendencia se repite con el aumento de la velocidad de calentamiento.

En la Tabla 7.3.3 se presentan los contenidos de carbono en las cenizas de briquetas análogas a las anteriores preparadas con melazas y utilizando caliza como aditivo de calcio.

Tabla 7.3.3 *Contenido de carbono en las cenizas de la combustión con las velocidades de calentamiento indicadas de las briquetas preparadas con melazas*

carbonizado Ca _{añ} /S		%C _{cenizas}		
		10°C/min	20°C/min	30°C/min
(M2)6	0	0,14	0,18	0,09
(M2)6	1	0,06	0,06	0,05
(M2+S)6, 50	0	0,18	0,24	0,14
(M2+S)6, 50	1	0,16	0,14	0,17
(M2+O)6, 50	0	0,16	0,16	0,17
(M2+O)6, 50	1	0,22	0,27	0,42

El conjunto de valores de esta Tabla es ligeramente inferior al de la Tabla 7.3.2 indicando también una combustión excelente. Los valores más altos de carbono para las tres velocidades de calentamiento se agrupan en las briqueta con huesos de oliva y calcio. Destaca por el contenido muy bajo de carbono residual la briqueta con carbón y calcio, en este caso se podría asegurar que la briqueta se ha quemado totalmente con menos inquemados que las briquetas comerciales francesas, que contienen antracitas, proporcionadas por CPM para realizar experimentos comparativos.

7.3.2. Evolución del SO_2 durante la combustión iniciada con aporte parcial de calor

En esta serie de experimentos el calentamiento del horno se realiza a la velocidad de $10^\circ \text{C}/\text{min}$, hasta que la briqueta inicia su combustión, después se retira el aporte de calor externo y se deja que la briqueta se queme sola.

Para estudiar la influencia de la biomasa y los ligantes con respecto a la emisión de SO_2 se realizaron combustiones de briquetas preparadas con carbonizados de carbón, $(\text{M}2)_6$, y co-carbonizados de carbón y biomazas $(\text{M}2+\text{S})_6$, 50 y $(\text{M}2+\text{O})_6$, 50 % utilizando humatos y melazas como ligantes. En la Figura 4.6.17 pueden seguirse la evolución de estas combustiones.

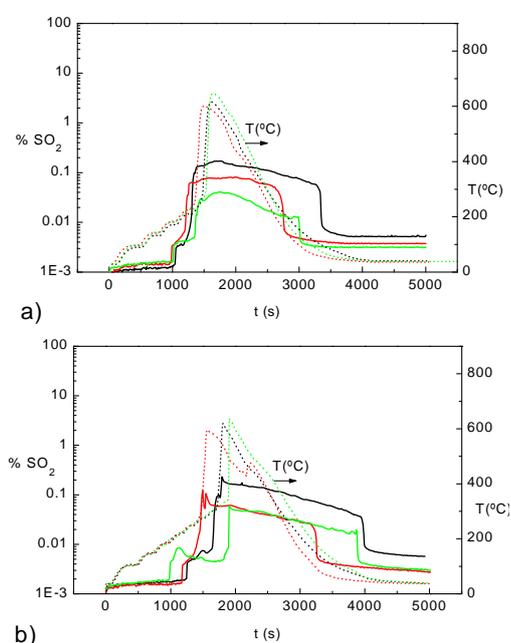


Figura 7.3.11 Evolución del SO_2 emitido durante la combustión de las briquetas preparadas con — $(\text{M}2)_6$, — $(\text{M}2+\text{S})_6,50$ y — $(\text{M}2+\text{O})_6,50$, con a) humatos y b) melazas, quemadas con aporte parcial de calor

Cuando las briquetas se preparan con humatos el comienzo de las emisiones de SO_2 a unos 220°C , es casi el mismo para las tres briquetas indicadas en la Figura 7.3.11 a) cuyos aumentos máximos de temperatura no son simultáneos con los aumentos máximos de emisión de SO_2 . La briqueta $(\text{M}2)_6$ es la que emite más SO_2 y durante más tiempo, indicando su mayor contenido de azufre y su lenta combustión. La emisión de la briqueta con co-carbonizado de serrín es mayor pero más corta que la de la briqueta con huesos de oliva. En general se observa que las combustiones con aporte externo de calor son más

cortas que las realizadas sin aporte externo. También cabe destacar los mayores aumentos de temperatura en las combustiones de este tipo, de 220 °C hasta 650 °C para las briquetas preparadas con (M2+O)6, 50.

En el caso de las briquetas preparadas con melazas, Figura 7.3.11 b) se observa un retraso y una mayor separación que en el caso anterior. El comienzo de la combustión de las briquetas que contienen (M2)6, (M2+S)6 y (M2+O)6 ocurre a 300, 270 y 350 °C, respectivamente, con máximos de temperatura a 600 °C, 580 y 620 °C, respectivamente. En conjunto, las combustiones de las briquetas con melazas son más largas y menos uniformes. La briketa (M2)6 es la que produce mayor cantidad de SO₂ y en dos etapas, la primera a 220 °C y la segunda comienza a 300 °C.

7.3.2.1. Influencia de los aditivos de calcio y del ligante

El seguimiento del efecto del calcio en la emisión de SO₂ se realiza mediante experimentos de combustión con briquetas análogas a las anteriores a las que se les añade Ca(OH)₂. Este aditivo, como ya se ha señalado, además de disminuir la emisión de compuestos de azufre, mejora la combustión y el índice de resistencia al agua al potenciar el papel ligante de los humatos. En la Figura 7.3.12 se muestra la evolución de las briquetas mencionadas.

En esta Figura se observa que las emisiones de SO₂ de las briquetas preparadas sin calcio son apreciablemente mayores que las de las briquetas con calcio, y que son análogas a las observadas en la combustión con calor externo del mismo tipo de briquetas. Cuando las briquetas contienen (M2)6 o (M2+S)6, 50 la emisión máxima de SO₂ se corresponde con la temperatura máxima alcanzada según la Figura 7.3.12 a) y b). Sin embargo, en la briketa (M2+O)6, Figura 7.3.12 c) se aprecia un retraso en el aumento máximo de la emisión de SO₂. Este retraso indicaría que las reacciones de formación de SO₂ han comenzado pero la difusión de éste es más lenta. En esta misma Figura se aprecia la falta de uniformidad de la evolución de la emisión de SO₂ para la briketa con calcio, frente a la emisión bastante homogénea de la briketa sin calcio, este hecho se repite en la briketa con huesos de oliva y calcio en la Figura 7.3.12 c).

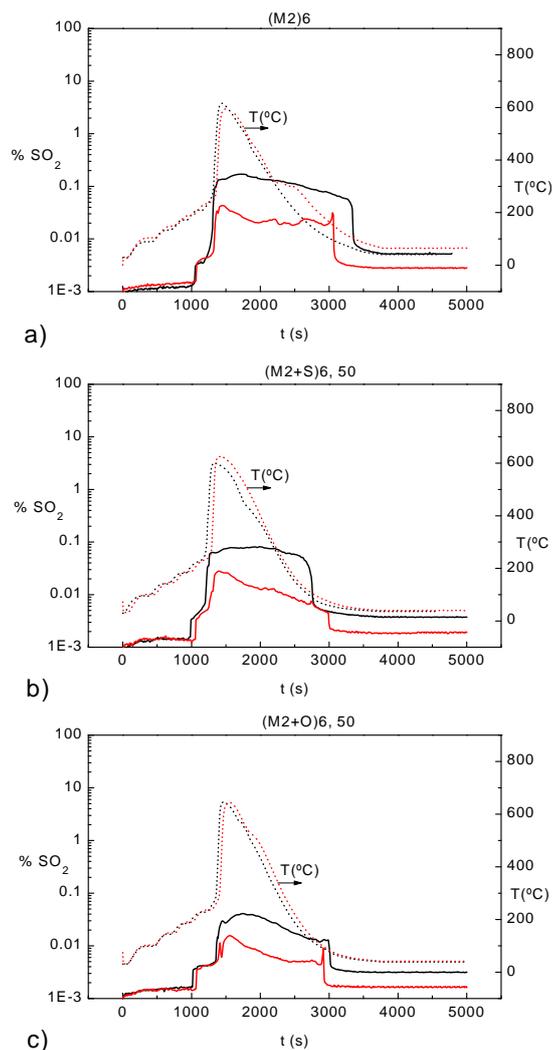


Figura 7.3.12 Evolución del SO₂ emitido durante la combustión de las briquetas de humatos indicadas preparadas — sin calcio y — con calcio, quemadas con aporte parcial de calor

En general, las briquetas con calcio completan antes la combustión que las preparadas sin calcio, comportamiento análogo al observado Figura 7.3.3 cuando las briquetas se queman con aporte externo durante todo el proceso.

En la Figura 7.3.13 se presentan los resultados de los experimentos de combustión realizados con la misma serie anterior de briquetas y utilizando melazas como ligante. En este caso el calcio añadido está en forma de caliza.

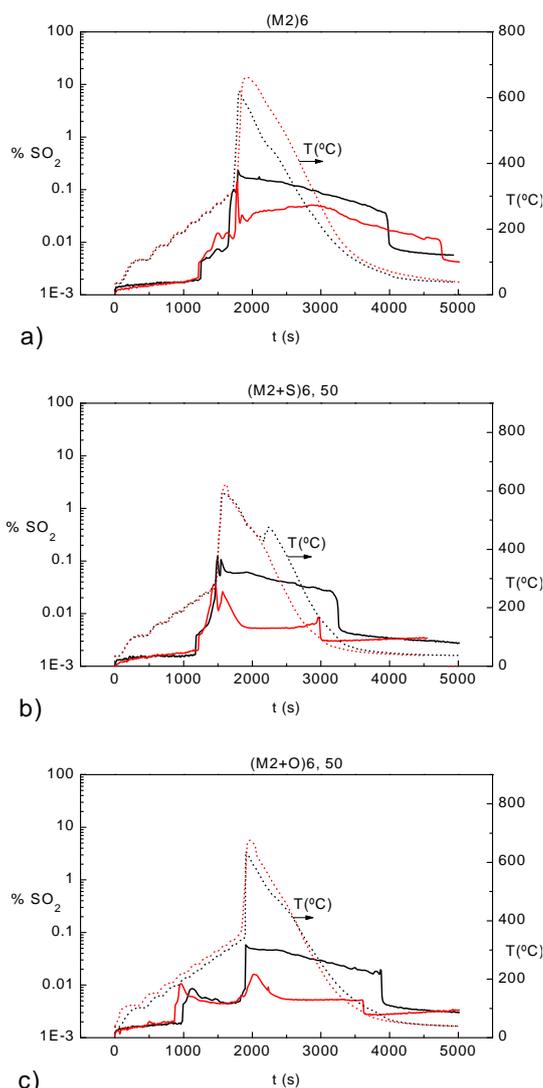


Figura 7.3.13 Evolución de SO_2 emitido durante la combustión de las briquetas de melazas preparadas — sin y — con calcio, quemadas con aporte parcial de calor

Las briquetas (M2)6 tanto con calcio como sin él alcanzan las temperaturas más altas de esta serie y simultáneamente se producen los mayores aumentos en las emisiones de SO_2 , Figura 7.3.13 a). En estas emisiones se aprecian dos etapas, la primera a 235 $^{\circ}\text{C}$ de temperatura y la segunda a 610 $^{\circ}\text{C}$, para la briqueta preparada sin calcio y a 680 $^{\circ}\text{C}$ para la briqueta con calcio y cuya emisión se prolonga durante más tiempo; ésta muestra una evolución menos uniforme que la briqueta sin calcio y esto se puede generalizar para los otros dos tipos de briquetas preparadas con biomazas, Figuras 7.3.13 b) y c).

En el caso de estas briquetas las temperaturas máximas están más próximas que en la briqueta preparada únicamente con carbón. En conjunto las briquetas con melazas

muestran una evolución en las emisiones de SO_2 menos uniforme que las de humatos con o sin calcio.

7.3.2.2. Retención de azufre

Teniendo en cuenta la evolución de las emisiones de SO_2 y la cuantificación de las mismas en estos experimentos de combustión, se ha calculado el azufre retenido por cada tipo de briqueta.

En la Figura 7.3.14 se presenta la retención de azufre en las cenizas de las briquetas ensayadas, en este caso preparadas con humatos, con y sin calcio y sin aporte de calor externo después de su ignición.

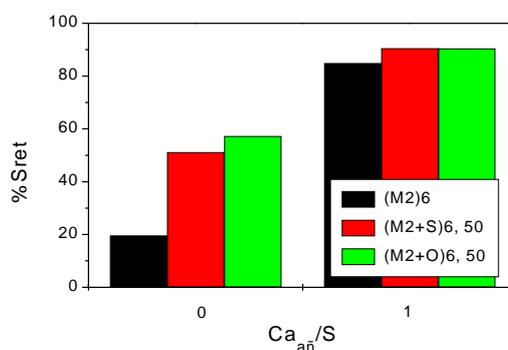


Figura 7.3.14 Azufre retenido en las cenizas de las briquetas preparadas con humatos quemadas con aporte parcial de calor

En esta Figura se aprecia claramente el considerable aumento de la retención de SO_2 de las briquetas con calcio con respecto a las que no contienen calcio, especialmente para la briqueta (M2)6 sin calcio cuyo porcentaje de retención es muy bajo, 20 %. Las retenciones de las briquetas con calcio son muy elevadas (>85 %) y destaca la igualdad entre las briquetas preparadas con los dos tipos de biomásas, 91 %.

7.3.2.3. Carbono en las cenizas

Dado que las combustiones realizadas sin aporte externo después de la ignición terminan antes y con objeto de comprobar si su combustión ha sido total se estudia el contenido de carbono de las cenizas obtenidas después de estos experimentos.

Tabla 7.3.4 *Contenido de carbono en las cenizas de combustión realizada con aporte de calor de las briquetas preparadas con humatos*

carbonizado	Ca _{añ} /S	%C _{cenizas}
(M2)6	0	0,91
(M2)6	1	0,68
(M2+S)6, 50	0	0,63
(M2+S)6, 50	1	0,95
(M2+O)6, 50	0	1,41
(M2+O)6, 50	1	0,95

Sea cual sea el carbonizado utilizado se observa en la Tabla 7.3.4 que los valores de carbono son más altos que los obtenidos con aporte de calor durante todo el experimento, lo que indicaría una combustión menos completa.

Las retenciones de azufre de las briquetas análogas a las anteriores preparadas con melazas pueden verse en la Figura 7.3.15 donde se aprecia que las retenciones de SO₂ de las briquetas sin calcio son más elevadas que las de las briquetas con humatos. Aquí también destacan las elevadas retenciones de las briquetas con calcio y es de señalar la notable diferencia existente entre las briquetas (M2)6 con y sin calcio. En cada grupo de briquetas los máximos valores de retención los alcanzan las preparadas con huesos de oliva.

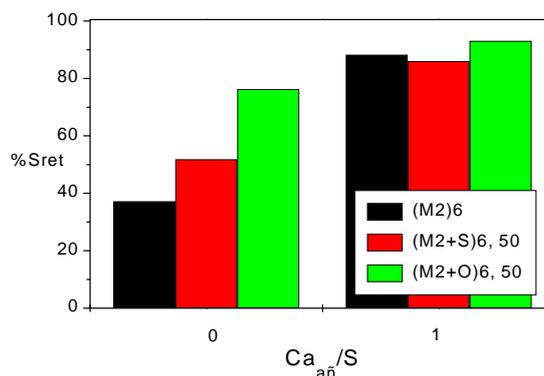


Figura 7.3.15 Azufre retenido en las cenizas de las briquetas preparadas con melazas quemadas con aporte parcial de calor

En las briquetas preparadas con melazas también se realizó el estudio del contenido de carbono en las cenizas para conocer la eficacia de su combustión.

Tabla 7.3.5 Contenido de carbono en las cenizas de combustión con aporte parcial de calor de las briquetas preparadas con melazas

carbonizado	Ca _{añ} /S	%C _{cenizas}
(M2)6	0	1,05
(M2)6	1	1,93
(M2+S)6, 50	0	2,19
(M2+S)6, 50	1	1,36
(M2+O)6, 50	0	2,15
(M2+O)6, 50	1	1,45

El conjunto de los valores de esta Tabla es superior al de la Tabla 7.3.5 pero notablemente menores de los encontrados en la literatura (Mizoguchi, 1993); los valores más altos se obtienen cuando las briquetas contienen co-carbonizados de carbón y biomasa y no contienen calcio. Por tanto, sería preferible mantener una cierta temperatura y cargar briquetas de una manera continuada conforme se van consumiendo para un mejor aprovechamiento de estos combustibles.

7.3.2.4. Distribución del ligante, del azufre y del calcio en las briquetas

Con objeto de conocer las distribuciones del azufre, del ligante, y del aditivo de calcio, se utilizó la técnica EDX acoplada al microscopio electrónico de barrido con energía dispersiva descrito en el apartado 3.2.8. Se seleccionaron briquetas con co-carbonizados de carbón y huesos de oliva con y sin calcio añadido. (Xin, 1996).

En la Figura 7.3.16 aparecen los perfiles lineales del azufre, potasio y calcio correspondientes a las briquetas mencionadas sin adición de calcio. El potasio es aportado fundamentalmente por el ligante, humatos en este caso; azufre y calcio son elementos inherentes a los materiales briqueteados.

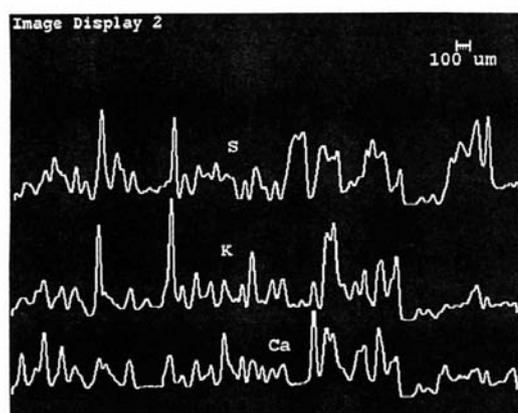


Figura 7.3.16 Perfil lineal de las briquetas preparadas con co-carbonizados de carbón y huesos de oliva

En esta Figura se aprecia que el calcio se distribuye bastante uniformemente a lo largo de la línea estudiada y en algunos puntos se asocia con el potasio y el azufre. Azufre y potasio presentan distribuciones más irregulares; el primero está asociado al potasio y al calcio en los mismos puntos y en otros sólo asociado al potasio. También existen puntos donde las estructuras presentes de azufre no están ligadas a los elementos anteriores. Esto indicaría interacciones puntuales entre los elementos estudiados y una distribución mejorable del ligante.

En la Figura 7.3.17 se representa el perfil lineal del azufre, potasio y calcio que corresponde a las briquetas preparadas con co-carbonizados de carbón y huesos de oliva

con calcio añadido. Cuando a briquetas análogas a las anteriores se les añade calcio, en forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la distribución de los elementos sufre algunas variaciones. Comparando esta Figura con la anterior se aprecia el notable aumento del calcio y una buena distribución a lo largo de la línea estudiada. La presencia de azufre y potasio ha disminuido relativamente y aquí también se observan asociaciones Ca-K y S-K. En algunos puntos se aprecian inclusiones importantes de los tres elementos sin asociaciones.

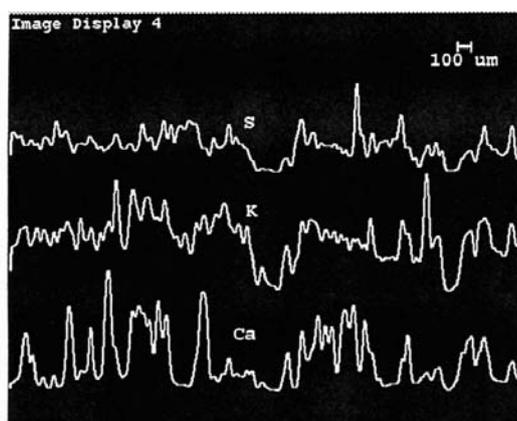


Figura 7.3.17 Perfil lineal de las briquetas preparadas con co-carbonizados de carbón y huesos de oliva con calcio añadido

Las briquetas anteriores se quemaron en el reactor de cuarzo descrito en el apartado 3.4.2. y sus cenizas también se estudiaron mediante EDX.

En la Figura 7.3.18 se representan estos perfiles para las cenizas de la briqueta preparada con co-carbonizados de carbón y huesos de oliva sin calcio añadido. Se observa en esta Figura que los perfiles difieren mucho con respecto a los de la briqueta sin quemar, Figura 7.3.16. Estas diferencias son atribuibles a la desaparición de materia orgánica y a las variaciones en la parte inorgánica de la briqueta como consecuencia de la combustión. Para estos perfiles se aprecia una clara asociación entre S-Ca y S-K, coincidiendo puntualmente estas asociaciones con la formación de los sulfatos correspondientes que aparecen, en parte, por la retención de azufre durante la combustión. También se aprecian algunas asociaciones Ca-K que, en general, coinciden con las asociaciones de ambos elementos con azufre.

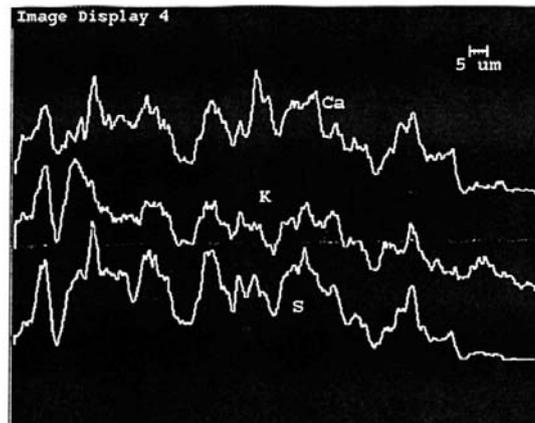


Figura 7.3.18 Perfil lineal de las cenizas de las briquetas preparadas con co-carbonizados de carbón y huesos de oliva

El perfil lineal de las cenizas de las briquetas preparadas con co-carbonizados de carbón y huesos de oliva con calcio añadido se presenta en la Figura 7.3.19.

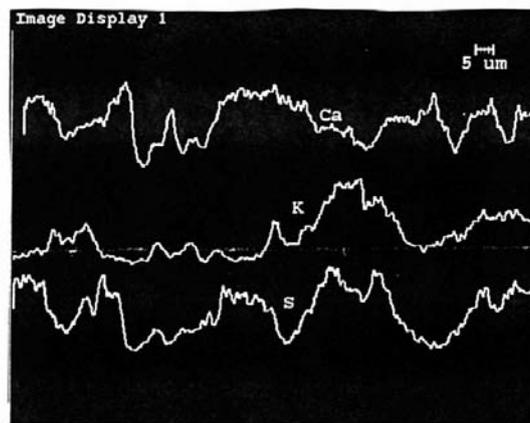


Figura 7.3.19 Perfil lineal de las cenizas de las briquetas preparadas con co-carbonizados de carbón y huesos de oliva y calcio añadido

Los perfiles de las cenizas de la briqueta análoga a la anterior con calcio añadido se muestran en la Figura 7.3.19. Aquí se aprecian pocas interacciones Ca-K, y alguna interacción S-K; más generalizadas y señaladas son las interacciones S-Ca, lo que indica el importante papel jugado por el calcio añadido en la retención de azufre en la combustión, este efecto también se aprecia comparando estos perfiles con los de la Figura 7.3.18, correspondientes a las cenizas de la briqueta sin calcio añadido.

Concluyendo, los estudios de combustión realizados en reactor tubular muestran que, en general, las briquetas preparadas con melazas tienen mejor retención de óxidos de

azufre que las preparadas con humatos. Las emisiones de SO₂ se han reducido descendiendo la cantidad relativa de carbón en la mezcla carbón y biomasa pudiéndose obtener materiales de bajos volátiles y contenido de azufre. Los estudios realizados mediante EDX son eficaces para estudiar la distribución del ligante y del calcio de las briquetas preparadas; además, también se han observado interacciones entre S-Ca y S-K lo que indica el papel que juegan estos elementos en la retención del azufre.

7.4. Experimentos realizados en cámara de combustión

Estos experimentos se realizaron con objeto de simular la combustión de briquetas en parrilla cuya evolución sería presumiblemente distinta de la ya estudiada para una briqueta en un reactor de cuarzo. Se eligieron únicamente las formulaciones de las briquetas más interesantes desde el punto de vista de la combustión y del impacto ambiental debido a la considerable cantidad de material necesario para realizar estos experimentos y teniendo en cuenta la limitada producción de la prensa utilizada.

En esta serie de experimentos se seleccionaron briquetas de melazas preparadas con co-carbonizados de carbón-serrín y carbón-huesos de oliva, variando la proporción de carbón en ambos casos al 33 y 25 %. Las velocidades de calentamiento, antes de iniciarse la combustión sin aporte externo de calor, fueron 10, 20 y 30 °C/min, se estudió la influencia de estas velocidades, la adición de calcio, el tipo de biomasa aportado y la presencia inicial de azufre en las briquetas.

Todos los ensayos se realizaron en una cámara de combustión de grandes dimensiones, descrita en el Capítulo 3, que permite la visualización del experimento con entrada de aire regulada y salida de gases de gran tamaño. Dadas las limitaciones del peso de las briquetas a quemar en cada experimento, unos 20 g, y la inevitable dilución de los gases a seguir, se optó por estudiar la combustión de manera discontinua tomando muestras sólidas en el tiempo.

7.4.1. Influencia de la velocidad de calentamiento para comenzar la combustión

En la Figura 7.4.1 a) y b) se presentan, respectivamente, los resultados de la evolución del azufre y el carbono en la combustión de briquetas con co-carbonizados de (M₂+S)_{6,33} utilizando diferentes velocidades de calentamiento.

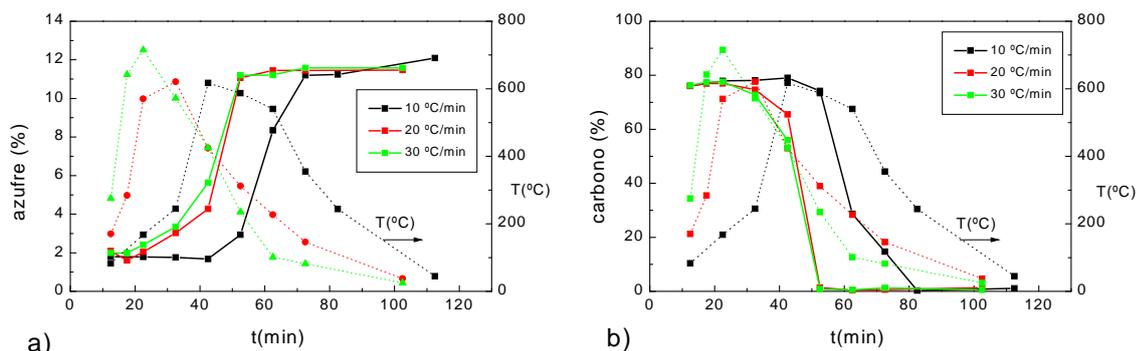


Figura 7.4.1 Influencia de la velocidad de calentamiento en el contenido de a) azufre y b) carbono de las briquetas preparadas con $(M2+S)6$, 33

Se observa en esta Figura que la evolución tanto del azufre a), como del carbono b), es análoga para las rampas de calentamiento de 20 y 30 °C/min. Sin embargo, la rampa de 10° C/min se separa bastante de las anteriores tanto al principio como a lo largo de la combustión, apreciándose una combustión más lenta.

Al principio el contenido de azufre en el sólido es menor a la velocidad de calentamiento de 10 °C/min que a las otras velocidades debido a una menor producción de SO_2 y por tanto a una menor retención, esto transcurre así hasta que a los 72 min los valores de azufre se igualan para las tres rampas de calentamiento. Por otra parte, las mayores disminuciones de carbono suelen comenzar a la mayor temperatura alcanzada en cada rampa; para el azufre también son bastantes coincidentes las máximas temperaturas alcanzadas en cada rampa y el comienzo de una mayor retención, especialmente cuando la velocidad de calentamiento es menor. La evolución del carbono marca, también claramente, el retraso y la mayor duración de la combustión de la biqueta para la menor velocidad de calentamiento. En tanto el contenido cero en carbono se alcanza a los 80 min mientras que para las rampas más altas se alcanza a los 52 min.

7.4.2. Influencia de la adición de calcio

En esta serie de experimentos se han utilizado briquetas con formulación similar a la descrita en el apartado anterior pero con adición de calcio en forma de caliza. En este caso también se ha estudiado la influencia de las diferentes rampas de calentamiento.

En la Figura 7.4.2 se muestra la evolución del azufre a) y del carbono b) en este tipo de briquetas con y sin calcio añadido cuando la combustión se realiza una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

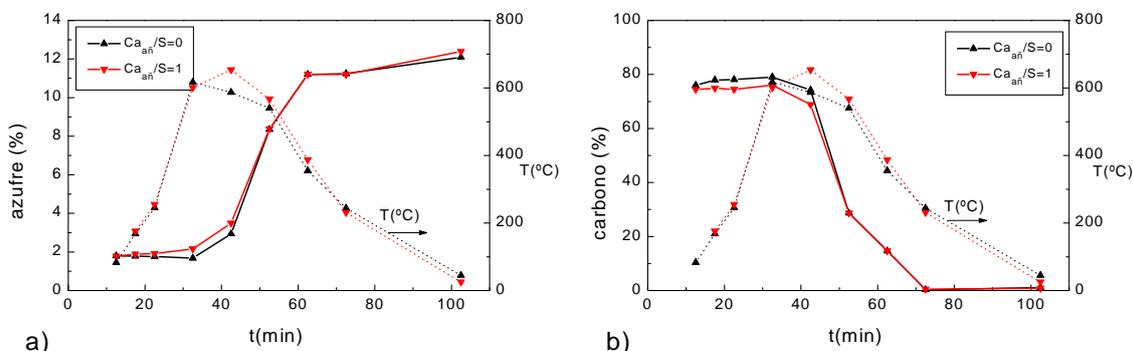


Figura 7.4.2 Influencia de la adición de calcio en el contenido de a) azufre y b) carbono de las cenizas de las briquetas preparadas con (M2+S)6, 33 quemadas con velocidades de calentamiento de 10 °C/min

Se observa en esta Figura que las evoluciones de los dos elementos son casi coincidentes tanto para las briquetas sin calcio como con calcio. En el caso del azufre la briqueeta con calcio presenta, al principio y al final de la combustión, un contenido ligeramente más alto que la briqueeta sin calcio. La evolución del carbono indica un mayor contenido de éste en la briqueeta sin calcio hasta los 60 min de combustión, a partir de los 80 min el contenido de carbono es cero para las dos briquetas; parece que las briquetas con calcio se queman ligeramente antes que las sin calcio.

Cuando la velocidad de calentamiento es de 20° C/min., Figura 7.4.3, se observan mayores variaciones entre briquetas con y sin calcio añadido, para el azufre a) y para el carbono b) que en el caso de la rampa a 10 °C/min. El contenido de azufre es mayor para los sólidos de las briquetas con calcio a partir de los 32 minutos de combustión y esta diferencia aumenta a partir de los 53 min hasta el final del quemado. La evolución del carbono indica que la briqueeta con calcio comienza a quemarse un poco antes, como indica su menor contenido en carbono, que las que no contienen calcio, la mayor diferencia se observa a 45 min y a los 53 min en los dos sólidos el contenido de carbono es cero.

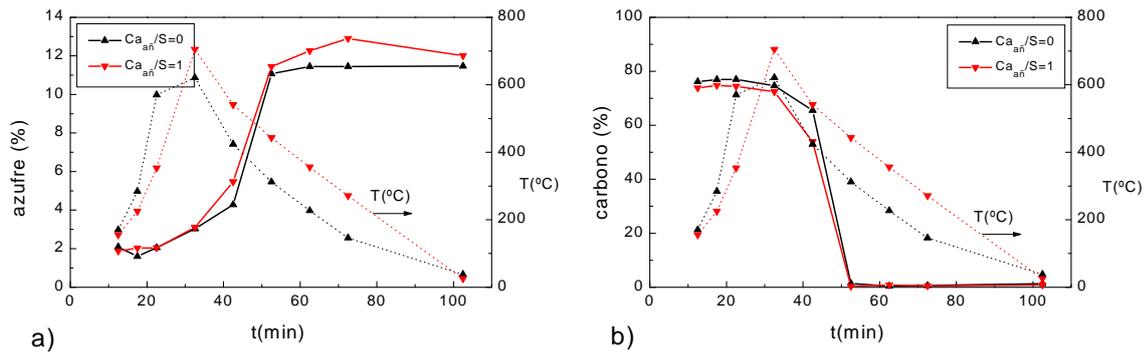


Figura 7.4.3 Influencia de la adición de calcio en el contenido de a) azufre y b) carbono de las cenizas de las briquetas preparadas con (M2+S)6, 33 quemadas con velocidad de calentamiento de 20 °C/min.

A la velocidad de calentamiento de 30 °C/min se observa en la Figura 7.4.4 que la evolución de las temperaturas de briquetas análogas con y sin calcio es prácticamente la misma.

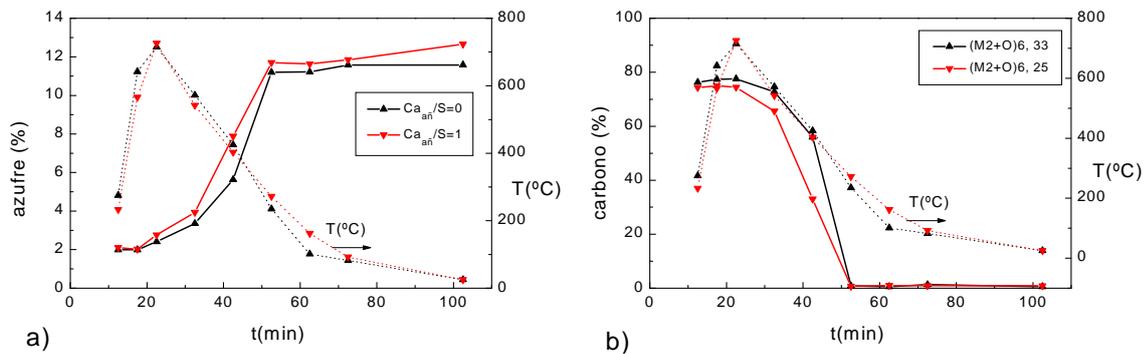


Figura 7.4.4 Influencia de la adición de calcio en el contenido de a) azufre y b) carbono de las briquetas preparadas con (M2+S)6, 33 quemadas con velocidad de calentamiento de 30 °C/min

En la evolución del azufre de la Figura 7.4.4 a) se aprecia que la briqueta con calcio añadido retiene mayor cantidad de azufre que la briqueta sin calcio y esto se hace más evidente, entre 500 y 300° C de temperatura y al final de la combustión. En este caso el contenido final de azufre en el sólido es el mayor de las tres velocidades ensayadas, indicando una retención de azufre más alta producida porque el aditivo de calcio está disponible antes. La evolución del carbono registrada en la Figura 7.4.4 b) indica que las briquetas con calcio se queman a mayor velocidad; también la mayor diferencia se observa entre unos 300 y 500 °C de temperatura. Aquí se aprecia el interés en alcanzar un compromiso entre conseguir la mayor retención de azufre en el sólido y una combustión lo más larga posible.

En la fotografía que aparece en la Figura 7.4.5 puede verse el aspecto físico de briquetas con la misma formulación extraídas de la cámara de combustión en los tiempos y temperaturas indicadas.

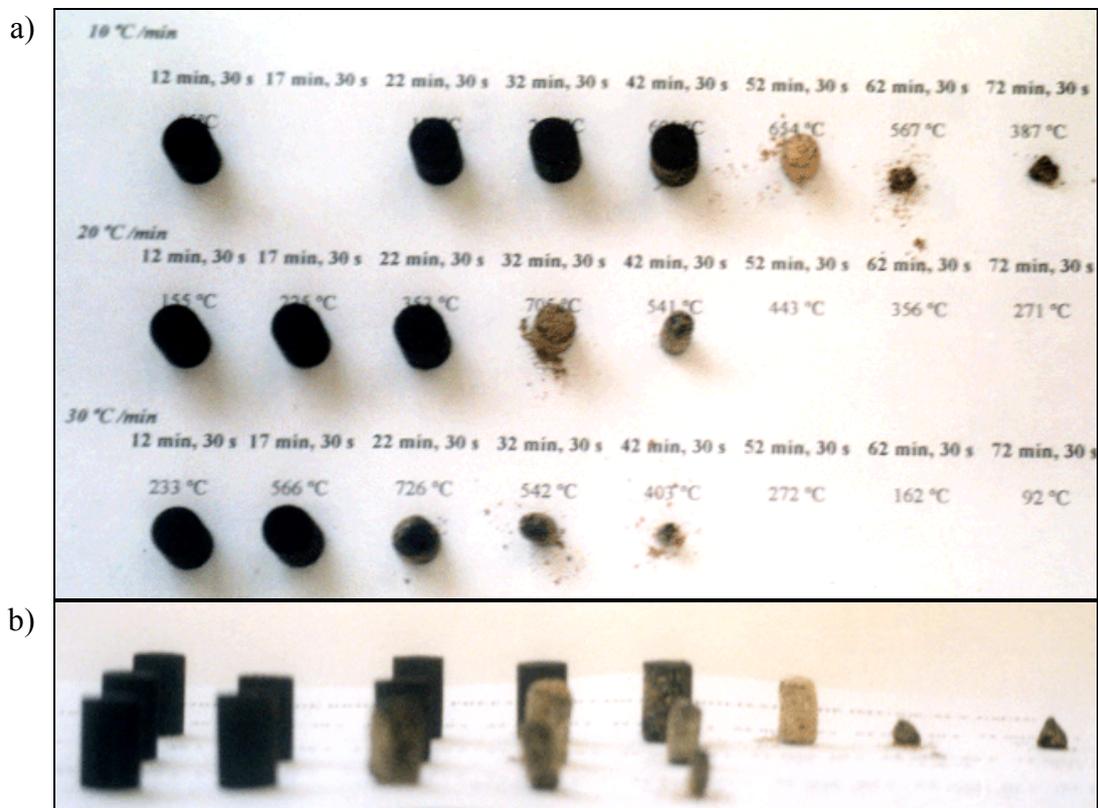


Figura 7.4.5 Fotografía de las briquetas preparadas con (M2+S)6, 33 quemadas en la cámara de combustión

Esta Figura muestra como se van formando las cenizas conforme aumenta la temperatura; el tamaño de las briquetas disminuye por la salida de los volátiles y conservan el aspecto externo salvo que lo pierdan por en manipulación posterior al experimento.

7.4.3. Influencia de la biomasa

También se ha estudiado la influencia del tipo de biomasa utilizada, serrín o huesos de oliva en el contenido de carbono y azufre de los co-carbonizados de carbón y biomasa con el 33 % de carbón cuando las briquetas se empiezan a quemar con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

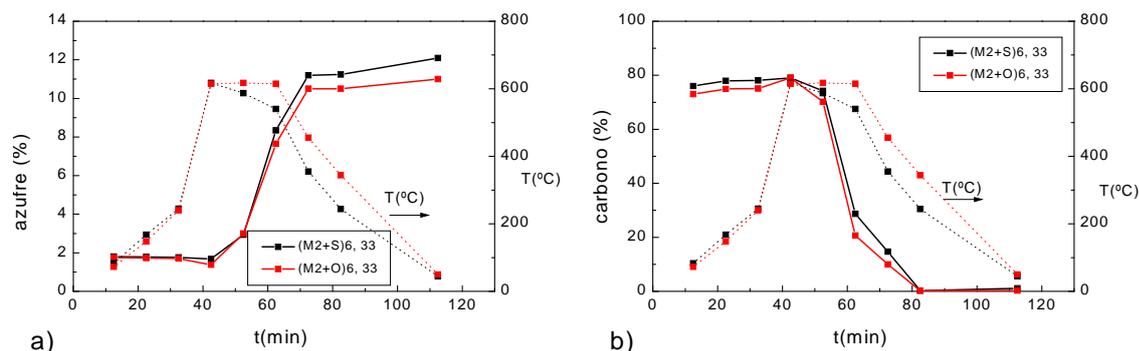


Figura 7.4.6 Influencia de la biomasa, serrín (*S*) y huesos de oliva (*O*), en el contenido de a) azufre y b) carbono de las cenizas de combustión con velocidad de calentamiento de 10 °C/min de las briquetas preparadas con un contenido de carbón del 33 %

En la Figura 7.4.6 a) se observa que a partir de las máximas temperaturas alcanzadas por las dos briquetas, la preparada con serrín presenta temperaturas notablemente menores para los mismos tiempos. En esta misma Figura se aprecia que la evolución del contenido de azufre en los sólidos de ambas briquetas, es análoga hasta los 600° C, después la briqueta con serrín mantiene un contenido mayor de azufre hasta el final de la combustión.

La evolución del contenido en carbono puede verse en la Figura 7.4.6 b), apreciándose que este contenido es menor en la briqueta con huesos de oliva, lo que indica que empieza a quemarse antes. Para las dos briquetas el contenido cero en carbono se alcanza a los 82 min, un tiempo que indica una combustión larga y completa, un resultado que pone de manifiesto la buena calidad de estas briquetas y más teniendo en cuenta su forma y su peso.

7.4.4. Variación de la relación carbón/biomasa

Se ha seguido la influencia en estas combustiones de diferentes contenidos de pirolizados de carbón, 33 y 25 %, en las briquetas con co-carbonizados de serrín y huesos de oliva, quemadas a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

En la Figura 7.4.7 a) se observa la evolución del contenido de azufre en el sólido y en la Figura 7.4.7 b) el contenido de carbono de las briquetas preparadas con co-carbonizados de carbón y huesos de oliva con un 33 y 25 % de carbonizado de carbón quemadas con velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

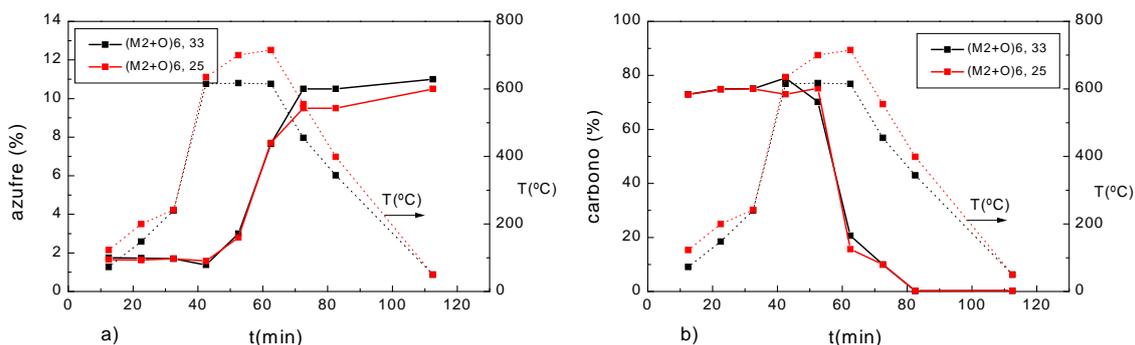


Figura 7.4.7 Influencia de la proporción carbón a biomasa en el contenido de a) azufre y b) carbono de las cenizas de combustión con una velocidad de calentamientos de 10 °C/min

En la Figura 7.4.7 a) puede observarse la evolución de las temperaturas y el contenido en azufre de los sólidos durante la combustión. Respecto a las primeras se observa que comienzan a calentarse antes las briquetas con 25 % de carbón y que a una vez iniciada la ignición estas briquetas alcanzan temperaturas bastante más elevadas que las del 33 %. La evolución del contenido de azufre es muy similar para las dos briquetas hasta los 70-75 min de combustión, posteriormente el azufre aumenta en la briketa con mayor contenido de carbón en co-carbonizado. La evolución del carbono presentada en la Figura 7.4.7 b) indica que no hay diferencias destacables entre las dos briquetas en estas condiciones experimentales.

Visualmente se observó en la cámara de combustión preparada para tal efecto que las briquetas preparadas con un 33 y un 25 % de carbón muestran que las cenizas comienzan a formarse antes cuando contienen mayor cantidad de biomasa en el co-carbonizado.

El seguimiento efectuado con las briquetas preparadas con carbón y biomasa en distinta proporción relativa indican que sus combustiones en cámara son análogas y duran entre 40 y 50 minutos.

7.4.4.1. Retención de azufre

A partir de los ensayos realizados en este apartado 7.4 se ha calculado el azufre retenido aplicando la expresión (6) a los materiales que intervienen en la combustión.

$$\%S_{\text{retenido}} = S_{\text{cenizas}} / S_{\text{inicial}} \times 100 \quad (2)$$

Los resultados obtenidos con las briquetas de melazas seleccionadas se indican en la Tabla 7.4.1.

Tabla 7.4.1 *Azufre retenido en las cenizas de las briquetas quemadas en cámara de combustión*

carbonizado	Ca _{añ} /S	rampa (°C/min)	S _{retenido} (%)
(M2+S)6, 33	0	10	73,84
(M2+S)6, 33	0	20	70,06
(M2+S)6, 33	0	30	70,73
(M2+S)6, 33	1	10	89,14
(M2+S)6, 33	1	20	86,40
(M2+S)6, 33	1	30	91,08
(M2+O)6, 33	0	10	93,58
(M2+O)6, 25	0	10	98,99

En esta Tabla se observa que no existen grandes diferencias en la retención de azufre dependiendo de la velocidad de calentamiento. El mejor valor para briquetas preparadas con caliza se obtiene con la mayor velocidad de calentamiento, 30 °C/min, porque el aditivo de calcio queda antes disponible para fijar el azufre en las cenizas.

Las briquetas preparadas con co-carbonizados de (M2+O)6, 33 presentan retenciones más altas que las calculadas para las briquetas preparadas con los co-carbonizados de (M2+S)6, 33. Además, también mejora la retención de azufre de las briquetas preparadas con una proporción relativa de biomasa mayor debido, en parte, al menor contenido inicial de azufre.

En cada uno de estos ensayos se estudió el comportamiento general durante la combustión de las briquetas seleccionadas lo que indicó una duración larga, entre 40 y 50 minutos dada la forma y tamaño de las briquetas utilizadas. Todas las briquetas se quemaron uniformemente comenzando por la capa más externa y evolucionando hacia el interior de un modo más o menos rápido dependiendo de la difusión del oxígeno hacia el interior. Estas briquetas se quemaron sin humo y, en general, sin llama alcanzando valores casi nulos de carbono en las cenizas lo que las hace adecuadas para uso doméstico.

Como conclusiones parciales a este apartado, puede decirse que las emisiones de azufre se han reducido disminuyendo la cantidad relativa de carbón en los carbonizados y con la presencia de calcio añadido. Las briquetas preparadas con co-carbonizados son más reactivas que las que contienen únicamente carbonizados de carbón debido a que la biomasa promueve la ignición y la velocidad de quemado.

La combustión de las briquetas preparadas con humatos y co-carbonizados de carbón y huesos de oliva es más rápida que las que contienen melazas debido a que la microporosidad que desarrollan las melazas a 200 °C ya la han desarrollado las briquetas preparadas con humatos y curadas a 150 °C.

Las emisiones de SO₂ permanecen durante más tiempo en el caso de la combustión de briquetas con melazas.

Los valores de retención de azufre obtenidos son análogos sea cual sea el ligante. Las briquetas que contienen calcio y un 50-33 % de carbón alcanzan las mayores retenciones. El seguimiento realizado por EDX es eficaz para estudiar la distribución del ligante y del calcio de las briquetas preparadas; se han observado interacciones S-Ca y S-K que indican el papel que juegan estos elementos en la retención de azufre.

8. CONCLUSIONES

8. CONCLUSIONES

Del análisis y discusión de los resultados obtenidos en el estudio sobre el seguimiento físico-químico del proceso de briqueteado se concluye que:

1. Se han preparado briquetas con buen comportamiento desde un punto de vista medioambiental y de resistencia mecánica a partir de un carbón de bajo rango y biomásas, serrín, paja, huesos de oliva y cáscara de almendra, utilizando humatos y melazas como ligantes y distintos métodos de curado. El carácter hidrógeno donador de la biomasa actúa en las co-pirólisis favoreciendo la salida del sulfuro de hidrógeno y disminuyendo el contenido de azufre del sólido. Todas las briquetas preparadas tanto con humatos como con melazas que aparecen en esta Memoria cumplen, eligiendo las condiciones adecuadas, las exigencias comerciales en cuanto a sus análisis químicos y potencia calorífica se refiere.
2. De los aproximadamente 300 tipos de briquetas formuladas, unas 150 cumplen las exigencias comerciales referidas a sus análisis químicos y potencia calorífica y unas 20 cumplen además los requisitos de resistencia mecánica y al agua. Las mejores briquetas, respecto a los valores obtenidos de IRI, WRI y ensayos de combustión, se obtuvieron utilizando como biomasa serrín y huesos de oliva, melazas, carbonato de calcio y curadas a 200 °C (2 h). Los estudios realizados mediante DSC indican el doble comportamiento de las melazas, como ligante de tipo químico y de tipo matriz, que no sólo polimerizan sino que también interaccionan con el carbonizado estabilizando la estructura final de la briqueta.
3. La adición de ligantes se ha optimizado dependiendo de los materiales carbonizados elegidos teniendo en cuenta los ensayos de resistencia al impacto y al agua. Un contenido del 6 % de humatos y del 16 % de melazas es adecuado para preparar briquetas con co-carbonizados de carbón y biomasa.
4. Respecto a la influencia del tiempo de curado se observa que las diferencias estructurales en las briquetas curadas a 25 °C son muy pequeñas. El tiempo favorece la oxidación de las briquetas pero muy lentamente. Este fenómeno es más rápido cuando se aumenta la temperatura de tratamiento. La adición de H₃PO₄ a las briquetas preparadas con melazas endurece éstas en el momento de su salida de prensa por formación de puentes de hidrógeno manifestados en espectroscopia infrarroja por la

aparición de la vibración correspondiente a grupos hidroxilo asociados. El efecto de la temperatura de curado en el ligante es mayor en el caso de las melazas que cuando se utilizan humatos teniendo en cuenta la variación en la proporción relativa de las vibraciones asociadas al doble enlace carbono-carbono y a los enlaces carbono-oxígeno. Cuando las melazas se curan térmicamente se observa una disminución en las estructuras tipo alcohol o éter y un aumento en las estructuras carboxílicas.

5. Los valores del área superficial de CO₂ de las briquetas preparadas con co-carbonizados de carbón y biomasa indican que los ligantes entran en los microporos de los materiales utilizados en la compactación. Un desarrollo adecuado de la microporosidad de las briquetas permitiría que durante la combustión no existieran limitaciones difusionales lo que está en contraposición con la obtención de las mejores propiedades mecánicas.
6. Los estudios realizados mediante descomposición a temperatura programada de las briquetas curadas indican que la espectrometría de masas es una técnica útil para completar y corroborar la caracterización realizada mediante espectroscopia infrarroja. La formación de los grupos carboxilo se debe a reacciones de oxidación y los grupos metoxi se eliminaron mediante reacciones de condensación y polimerización. Aunque es difícil determinar con precisión la naturaleza y características de estas interacciones se puede afirmar que existen interacciones químicas entre los co-carbonizados y los ligantes.
7. La microscopía óptica es una técnica eficaz para conocer la uniformidad de las briquetas preparadas con humatos y melazas, con y sin calcio, y además para conocer la distribución del calcio. En el caso de las briquetas de humatos se observa que este ligante no siempre embebe las partículas de hidróxido de calcio; cuando se utilizan melazas las briquetas son más uniformes y, además, el ligante se distribuye alrededor de las partículas de caliza lo que hace que estas partículas se unan solidamente.
8. La combustión de las briquetas seleccionadas mostró una duración excelente, entre 40 y 50 min, teniendo en cuenta su forma y tamaño. Se quemaron uniformemente comenzando por la capa más externa y evolucionando dependiendo de la difusión del oxígeno hacia el interior. Se quemaron sin humo, casi sin llama y con valores de carbono en las cenizas casi nulos. Las emisiones de SO₂ se redujeron disminuyendo la cantidad relativa de carbón en el co-carbonizado obteniéndose materiales de bajos

contenidos de volátiles y azufre. Se lograron retenciones del 92 % del azufre para briquetas preparadas con co-carbonizados de carbón y huesos de oliva con melazas como ligante.

9. BIBLIOGRAFÍA

9. BIBLIOGRAFÍA

Algora, F.; Malo, J. “Peletización y gasificación de lignitos aragoneses en planta piloto”. *Comunicación a la Conferencia sobre Planificación, Ahorro y Alternativas energéticas*. Área de ahorro y diversificación energética. Zaragoza, 1988.

Alvarez, R.; Díez, M.A.; Barriocanal, C; Canga, C.S., Casal, M.D. “Waste materials from by-products coking plants as binders for the manufacture of briquettes”. *Eurocarbon Conference*, 929-930. Berlín, 2000.

Andrés, J.M.; Izquierdo, M.T., Rubio, B.; Segura, E. “Briquetting of chars from subbituminous coals from flue gas cleaning”. ECSC 7220-EB/344. *Informe final*. Zaragoza, 1999.

Arauzo, J. “Cinética de la descomposición térmica de materiales lignocelulósicos. Influencia de las condiciones de operación”. *Tesis Doctoral*. Universidad de Zaragoza, 1986.

Arenillas, A. “Influencia del proceso de desvolatilización sobre la reducción de emisiones de óxidos de nitrógeno en la combustión del carbón”. *Tesis Doctoral*. Universidad de Oviedo, 1998.

Assche van, G., van Hemelrijck, H. Rahier, B. Van Mele, *Termochim Acta*, 304/305, 317, 1997.

ASTM D-2492. “Test Method for forms of sulfur in Coal”. 1998 Annual Book of ASTM Standards. Vol. 05.05. Ed. American Society for Testing and Materials.

ASTM D-2156- 80 (1988). “Test Method for Smoke Density in Flue Gases from Burning Distillate Fuels”. 1998 Annual Book of ASTM Standards. Vol. 05.02. Ed. American Society for Testing and Materials.

ASTM D-3402-93. “Standard Test Method for Tumbler Test for Coke”. 1998 Annual Book of ASTM Standards. Vol. 05.05. Ed. American Society for Testing and Materials.

Attar, A. “Chemistry, thermodynamics and kinetics of reactions of sulphur in coal-gas reactions: A review”. *Fuel*, 57, 201-212, 1978.

Balabanov, V.A. y Barsky, V.D. “The combined use of cracking residues and a caking additive in the briquetting y coking of poorly caking coals”. *Solid Fuel Chemistry*, 28, 78-80, 1994.

Bates, A.J.; Heng, S.; Perry, G.J. y Evanson, B. “The agglomeration of Australian low rank coal”. *Proc - Inst Briquet Agglom*, *25th Bienn Conf* Ed. Roth, D.L. 25, 47-52. 1997.

BCC “The physics and chemistry of briquetting”. EUR. 14899, 48, Cheltenham/Gloucestershire GL524RZ, UK. 1994

Beker, U.G. “Briquetability of lignite and woody wastes composite fuel”. *Energy Sources*, 22, 99-107, 2000.

Beletsky, V.S.; Shendrik, T.G.; Kkhelufi, A.; “Interphase reactions in the system “Salty coal-binder” in oil agglomeration-studying by IR Spectroscopy”. *Solid Fuel Chemistry*, **33**, 42-48, 1999.

Blesa, M.J.; Miranda, J.L.; Fierro, V.; Felipe, A.I.; Moliner, R. “Curing optimisation and combustion of smokeless briquettes prepared with Spanish Coal and different biomasses”. *Comunicación al 8º Congreso Mediterráneo de Ingeniería Química*. P7-51. Barcelona, 1999.a.

Blesa, M.J.; Miranda, J.L.; Fierro, V.; Felipe, A.I.; Moliner, R.; Palacios, J.M. “Preparación de briquetas combustibles a partir de carbón y biomasa”. *Comunicación a la V Reunión del Grupo Español del Carbón*, 27. Oviedo, 1999.b.

Blesa, M.J.; Miranda, J.L.; Fierro, V.; Felipe, A.I.; Moliner, R.; Palacios, J.M. “Studying of the mechanical and physical properties of smokeless coal biomass briquettes by the use of different binders and calcium additives”. *Comunicación al 5th International Conference on Coal Utilisation Science and Technology*. P-171. Budapest, 2000.

Blesa, M.J.; Fierro, V.; Miranda, J.L.; Moliner, R.; Palacios, J. M. “Effect of the pyrolysis process on the physicochemical and mechanical properties of smokeless fuel briquettes”. *Fuel Proc Tech*, **74**, 1-17. 2001.a.

Blesa, M.J.; Miranda, J.L.; Izquierdo, M.T.; Moliner, R.; Palacios, J.M. “Curado de las briquetas sin humo preparadas con carbón y biomasa”. P-95. *Comunicación a la VI Reunión del Grupo Español del Carbón*, 95. Cáceres-Mérida, 2001.b.

Blesa, M.J.; Miranda, J.L.; Moliner, R.; Palacios, J.M. “Curing and Combustion of Coal and Biomass Smokeless Fuel Briquettes”. *Comunicación al 11th International Conference on Coal Science*, P, E-4, ABS.113. San Francisco, USA, 2001.c.

Bonet, A.J. “Estudio de las estructuras de azufre en el carbón y de su evolución en procesos de pirólisis”. *Tesis Doctoral*. Universidad de Zaragoza, 1994.

Braunkohlen. Deutscher Braunkohlen-Industrie-Verein e.V. “Selection procedures in the process of lignite briquetting and their specific utilisation to ensure the quality of the processing products”. 1996.

Bresler, A., Mahadew, D. “The Carbolite bonding system using various binders”. *Proc - Inst Briquet Agglom*, *25th Bienn. Conf.* Ed. Roth, D.L.. **25**, 233-243. 1997.

Burchill, P.; Hallam, G.D.; Lowe, A.J. y Moon, N. “Studies of coals and binder systems for smokeless fuel briquettes”. *Fuel Proc Tech*, **41**, 63-77, 1994.

Caldararu, O. “Briquetting of lignite dust and waste plastics”. *Patente*. RO 109555, 30 Mar 1995, Appl. 9200953, 13 Jul 1992.

Calkins, W.H. “Investigation of organic sulfur-containing structures in coal flash by pyrolysis experiments”. *Energy and Fuels*, **1**, 59-64, 1987.

Caplin, P.B. y Rees, W.G. “Process for producing briquets from low-rank coals”. *Patente*. ZA 91-53069 Jul 1991. Appl. ZA 92-4570 22, Jun 1992.

CENIM. www.cenim.csic.es/curfig/conoceno.htm

CCICED. www.iisd.iisd.ca/pdf/cleancoal.pdf *International Perspectives on Clean Coal Technology Transfer to China*. First Report to the Working Group on Trade and Environment, 1999.

Chen, C.; Kojima, T. "Modeling of sulphur retention by limestone in coal briquette". *Fuel Proc Tech*, 53, 49-67, 1997.

Coal Production, Distribution and Marketing. India. www.coal.nic.in

CPM Etude D-PV N° 11. *Technical Report*. ECSC N° 7220-EA/133. Diciembre 1999.

Drzymala, Z. y Hryniewicz, M.. "A new approach to brown coal binderless briquetting". *Recent Adv Coal Process*, 1, 377-383, 403, 1996.

Dubinin, M.M., "Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents; characteristics of their adsorption properties and microporous structures". *Carbon*, 27, 457-467, 1989.

EIA/AER. www.eia/doe.gov/aer (Annual Energy Review, 2000).

Engelleitner, W.H. "Agglomeration 1949 - 1995, an IBA perspective". *Proc - Inst Briquet Agglom*, *24th Bienn Conf* Ed. Donald L. Roth. 24, 211-225. 1995.

FAO. "Biomass briquetting: Technology and practices". P.D. Grover&S.K. Mishra. New Delhi, India. 1995.

FAO. *Proceedings of the international Workshop on biomass briquetting*. P.D. Grover&S.K. Mishra. Bangkok, 1996.

Fu, Y. "A combustion supporting and desulfurizing powder additive for coal briquette". *Patente*. CN 1077482 A 20 Oct 1993 a. Appl. CN 92-113010, 25 Nov 1992.

Fu, Y.; Lin, G. y Zhuang, Y. "Heat-resisting matter phase in sulfur fixation during coal briquette to combustion". *Huanjing Huaxue*, 12, 309-313, 1993.b.

Fu, Y. "Role of sodium additives in desulfurization during coal briquette combustion". *Huanjing Huaxue*, 13, 492-497, 1994.

Gagarin, S.G.; Ezupov, M.D.; Enik, G.I. y Fomin, A.P. "A mathematical description of the lignite thermobriquetting process. A regression model of the dependence of briquette quality on the basic technological parameters of the coal thermopreparation". *Solid Fuel Chemistry*, 27, 56-60, 1993.

García-García, A.; Chinchón Yepes, S.; Linares-Solano, A. y Salinas-Martinez de Lecea, C. "NO Reduction by potassium containing coal briquettes. Effect of mineral matter content and coal rank". *Energy & Fuels*, 11, 292-298, 1997.a

García-García, A.; Illan-Gómez, M.J.; Linares-Solano, A. y Salinas-Martinez de Lecea; C. "Potassium-containing briquetted coal for the reduction of NO". *Fuel*, 76, 449-505, 1997.b

García-García, A.; Illan-Gómez, M.J.; Linares-Solano, A. y Salinas-Martinez de Lecea; C. "Thermal treatment effect on NO reduction by potassium-containing coal-briquettes and coal-chars". *Fuel Proc Tech*, 61, 289-297, 1999

Garvin, J.P. "A statistical evaluation of the effect of composition on the strength of fuel pellets". *Proc - Inst Briquet Agglom*, *Bienn Conf*, 18, 19-29. 1983.

Gray, D. "Inherent mineral matter in coal and its effect upon hydrogenation" *Fuel*, 57, 213-216, 1978

- Gryglewicz, G. *Acta Mont, Ser B*, 7, 21-30, 1997.
- Gürbüz-Becker, Ü, Küçükbayrak, S. “Briquette of Istanbul-Kemerburgaz lignite of Turkey”. *Fuel Proc Tech*, 47, 111-118, 1996.
- Gürbüz-Becker, Ü.; Küçükbayrak, S. Ózer, A. “Briquette of Afşin-Elbistan lignite”. *Fuel Proc Tech*, 47, 117-127, 1998.
- Hao, A.; Li, X.Yong, Y. “Manufacture of sulfur-fixing and waterproof honeycomb-shaped briquettes”. *Patente*. CN 1223294, 21 Jul 1999, Appl. 97120946, 15 Nov 1997
- Haykiri-Acma, H; Erson-Mericboyu, A.; Kucukbayrak, S. “Combustion characteristics of blends of lignite and bituminous coal with different binder materials”. *Energy Sources*, 22, 325-332, 2000.
- Heek, K.H. “Structure and pyrolysis behaviour of different coals and relevant model substances” *Fuel* 73, 886-896, 1994
- Hernández, J. y Ramírez, C.. “Improving briquetting process using molasses like binder, binders levels and briquetting conditions”. *Proc-Inst Briquet Agglom, 24th Bienn. Conf.* Ed. Roth, D.L. 24, 83-89. 1995.
- Higginbotham, J.D. “Molasses as an environmentally acceptable briquette and agglomerate binder”. *Pro-Inst Briquet Agglom, Bienn Conf*, 23, 1-12. 1993.
- Holley, C.A. “Binders and binder systems for agglomeration. In Elements II Briquetting and agglomeration”. Koener, R.M.; Mac Dougall, J.A., Ed. The Institute for briquetting and agglomeration, 41-49. 1983.
- Ibarra, J.V.; Miranda, J.L.; Pérez, A.J. “Product distribution and sulfur forms in the low temperature pyrolysis of a spanish subbituminous coal”. *Fuel Proc Tech*, 15, 31-43, 1987.a
- Ibarra, J.V.; Cervero, I.; Miranda, J.L.; Moliner, R. *Proceedings 1987 International Conference on Coal Science*. “The behaviour of low rank spanish coals during pyrolysis”Ed. Moulijn, J.A. Nater, K.A. H.A.G. Chermin, Elsevier, Amsterdam, 633-636, 1987.b
- Ibarra, J.V. *Curso de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier*. Capítulo 7: “Espectroscopía IRTF del carbón”. Comité Español de Espectroscopía S.E. de Óptica. Escuela de Verano. Jaca (Huesca). 1989.a
- Ibarra, J.V.; Palacios, J.M.; Mastral, A.M. “Analysis of coal and char ashes and their ability for sulphur retention”. *Fuel*, 68, 861-867, 1989.b
- Ibarra, J.V.; Miranda, J.L.; Moliner, R.; Palacios, J.M. “Briquetting of a high-sulfur coal”. *Carbon International Conference*, 806-807, Granada, 1994.a.
- Ibarra, J.V., Palacios, J. M., Moliner, R.; Bonet, A.J. “Evidence of reciprocal organic matter-pyrite interactions affecting sulfur removal during coal pyrolysis”. *Fuel*, 73, 1046-1050, 1994.b.
- ISO 589/1981. “Determination of total moisture”.
- ISO 562/1974 “Houille et coke-Determination du taux de matières volatiles”.

ISO 1171/1976 “Combustibles minéraux solides-Determination des cendres”.

ISO 1928/1976 “Combustibles minéraux solides-Determination du pouvoir calorifique supérieur selon la méthode à la bombe calorimétrique et calcul du pouvoir calorifique inférieur”.

Iyengar, M.S.; Sibal, D.N. y Lahiri, A. “Role of hydrogen bonds in the briquetting of lignite”. *Fuel*, 36, 76-84, 1957.

Janezic, T. S.; Danon, G. y Bujanovic, G. “Production of light bio-briquettes from wood waste”. *Proc Braz Symp Chem Lignins Other Wood Compon*, 4th. Ed. Melo, Eduardo Henrique Magalhaes. 135-140. 1995.

Ji, D.G.; Liu, Y.Z.; Ma, Y.H.; Zhao, Y.L.; Wang, R.F. y Li, Z.H. “The coal size-composition research on fine coal briquetting”. *Prospects for Coal Science in the 21st Century*. Ed. Li, B.Q. y Liu, Z.Y. 1259-1262. 1999.

Jüntgen, H. “Review of the kinetics of pyrolysis and hydrolysis in relation to the chemical constitution of coal”. *Fuel*, 63, 731-737, 1984.

Kalb, G.W. y Clark, K. “Binderless briquetting of thermally dried coal status report – 1995”. *Proc-Inst Briquet Agglom*, 24th Bienn Conf. Ed. Roth, D.L. 24, 21-26. 1995.

Kalb, W. y Meakins, R. “The development of a 10 mtph pilot gas recirculation, flash dryer / binderless briquetter for sub-bituminous coal in western Australia”. *Proc. - Inst Briquet Agglom*, 25th Bienn Conf Ed. Roth, D.L. 25, 191-198. 1997.

Kleisa, K.; Lehmann, J.; Verfuss, F. y Simon, G. “Development of environmental-friendly briquets for industrial firing places”. *Glueckauf-Forschungsh*, 55, 117-122, 1994.

Kohlenstatistik. www.kohlenstatistik.de/tabelle.html

Komarek, K.R. www.komarek.com/start.htm

Komarek, K.R. “Selecting binders and lubricants for agglomeration process” *Chem Eng*, 74, 12, 154-155, 1967.

Komora, L.; Macho, V.; Guba, G. y Senkarcin, J. “Process for brown coal briquetting”. *Patente*. Czech. CS 276877 B6 12 Aug 1992. Appl. CS 90-4595 3 Aug 1990.

Knauth, F. “Brown coal briquetting in Germany and the former Comecon countries of eastern Europe”. *Braunkohle*, 44, 12-20, 1992.

Kukrety, N.; Pattarkine, F.M.; Saksena, S.M.; Joshi, V. y Sridharan, P.V. “Performance of coal based fuels in domestic cooking stoves”. *Fuel Sci Technol*, 12, 71-82, 1993.

Kuznetsov, B.N., Ivanov, I.P., Fedotova, L.P., Sudakova, I.G. “Carbonised briquetted fuels obtained from Siberian Lignites with cheap bio-binders”. *Eurocarbon*. 949-950. Berlin 2000.

Leroux, J. “Fragrant wood charcoal briquets”. *Patente*. FR 2673638 A1 11 Sep 1992. Appl. FR91-2679 6 Mar 1991.

Li, X.; Chen, K. "Manufacture of powdered coal binder using sodium humate from weathered coal". *Patente*. CN 1205356. 20 Jan 1999. Appl. 97105172, 15 Jul. 1997.

Li, X.S.; Nin, W.Y.; Liu, F.H.; Hao, A.M.; Wei, T.F.; Song, Y.W. "Production and combustion of boiler briquettes of sulphur retention and waterproof". *Prospects for Coal Science in the 21st Century*, Ed. Li, B.Q.; Liu, Z.Y. 1541-1544. 1999.

Liang, Y. "Using humic acid sodium as the binder for briquetting fine coke". *Mei Huagong*, 3, 25-27, 1994.

Liu, H. "Use of coal for gasification in China". *Huafei Gongye*, 22, 215-17, 228, 1995.

Lord, A.E. y Kierner, R.M. "Determination of mechanical properties of agglomerates by a resonance method". *Proc- Inst Briquet Agglom, Bienn Conf*, 18, 229-235. 1983.

Lowell, S., Shields, J.E. "Powder surface area and porosity". Ed. Chapman&Hall Nueva York. 1991.

Lu, G.-Q.; Toyama, T.; Kim, H.-J.; Naruse, I.; Ohtake, K. y Kamide, M. "Fundamental study on combustion characteristics of bio-briquets". *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 23, 404-412, 1997.

Lu, G.; Kim, H.; Yuan, J.; Naruse, I.; Ohtake, K. "Experimental study on self-desulfurisation characteristics of biobriquette in combustion". *Energy & Fuels*, 12, 689-696, 1998.

Lu, M.G., Shim, M.J., Kim, S.W., *Thermochim Acta*, 323, 37, 1998.

Lukac, J. "Briquetting of hard brown coal without a binding agent". *Recent Adv Coal Process*, 1, 385-388, 404, 1996.

Mall, L. y Neudert, J. "Experience with the manufacture of pretreated briquets from central German lignite and with their application in small firing units". *Energieanwend, Energ- Umwelttech*, 43, 473-476, 479, 1994.

March, J. "Advance organic chemistry. Reactions, mechanisms and structure". 4th edition. Ed. Wiley Interscience. USA, 1992.

Mayoral, M.C.; Izquierdo, M.T.; Blesa, M.J.; Andrés, J.M.; Rubio, B.; Miranda, J.L. "DSC curing in smokeless briquetting". *Thermochim Acta*, 371, 41-44, 2001.

Mehta, R. H. y Parekh, B. K. "Pelletization studies of ultra-fine clean coal". *Miner Metall Process*, 13, 41-44, 1996.

Meyers, R.A. "Coal Handbook". Ed. Marcel Dekker. 1981.

Messman, H.C.; Tibbetts, T.E., "Elements of briquetting and agglomeration". *Inst Briquet Agglom*, 1977.

Míguez, J.L., Ortiz, L., Granada, E., Vázquez, M.E. "Criterios de valoración de las briquetas combustibles. Energía de la Biomasa: realidades y perspectivas". Manuel Pineda, Purificación Cabello. Servicio de publicaciones de la Universidad de Córdoba, 1998.

Miranda, J.L.; Blesa, M.J. “Briquetting of lignites with additives”. Targeted project: “Improved Coal Preparation, Transport and Handling”. ECSC 7220-EA/133. *Informe final*, Zaragoza, 2000.

Miranda J.L.; Moliner, R.; Blesa, M.J. “Procedimiento de preparación de briquetas combustibles sin humo con carbón y biomasa”. *Patente*. ESP200100403. 21 Febrero 2001.

Mizoguchi, C.; Koizumi, S.; Yamamoto, Y.; Hagino, T. y Takarada, T. “Combustion characteristics of coal/biomass composite solid fuel (Bio-Coal)”. *Conf Proc -Nit- Conf Coal Sci, 7 th.*, Ed. Michaelian, K.H. 1, 214-217, 1993.

Morgan, B.A. y Jenkins, R.G. “The Chemistry of low rank coals”. Ed. Schobert, H.H. *ACS Symposium Series*, 264, 213-224, 1984.a.

Morgan, B.A. y Scaroni, A.W. “The Chemistry of low rank coals”. Ed. Schobert, H.H. *ACS Symposium Series*, 264, 255-276, 1984.b.

Musich, M. A.; Willson, W. G. y Young, B. C. “Formulation and evaluation of coal char briquettes”. *Proc Bienn Low-Rank Fuels Symp, 17th.* 577-592. 1993.

Musich, M.A. y Young, B.C. “Upgrading selected Czech coals for home and industrial heating”. *Proc-Inst Briquet Agglom, 24th Bienn Conf.* Ed. Roth, D.L.. 24, 103-116. 1995.

Musich, M.A. “Upgrading and evaluating Macedonian lignite”. *Proc-Inst Briquet Agglom, 25th Bienn Conf.* 25, 11-23, 1997

Naundorf, W.; Rehn, F.; Biegel, A.; Wollenberg, R.; Trommer, D. y Schroeder, H.-W. “Method for producing solid and porous lignite fuels with improved combustion properties”. *Patente*. DE 19608386 A1 11 Sep 1997.a. Appl. 96-19608386 5 Mar 1996.

Naundorf, W. “Improvement of the storage durability of brown coal briquets”. *Braunkohle.* 49, 285-291, 1997.b.

Naundorf, W.; Wollenberg, R. y Trommer, D. “Improvement of combustion properties of brown coal by pelletization”. *Braunkohle*, 49, 363-367, 1997.c.

Naundorf, W.; Wollenberg, R.; Trommer, D.; Schroeder, H.-W. “Production of water resistant brown-coal agglomerates. *Patente*. DE 19537238 A1 10 Apr 1997.d. Appl. DE 95-19537238 Oct 1995.

Naundorf, W. “Improvement of briquetting and pelletizing properties of hard brown coals”. FA 00/02318. *Braunkohle*, 51, 213-219, 1999.

NFX-43-003, Norma francesa homologada. Diciembre 1966.

Niu, Z. “Manufacture of industrial coal briquets”. *Patente*. CN 1087936 A 15 Jun 1994. Appl. CN 93-115935 1 Dec. 1993.

Nordin, A. “Optimisation of sulfur retention in ash when co-combusting high sulfur fuels and biomass fuels in a small pilot scale fluidized bed”. *Fuel*, 74, 615-622, 1995.

Oanh, N.T.K.; Reutergrdh, L.B.; Dung, N.T. “Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons and particulate matter from domestic combustion of selected fuels”. *Environ Sci Technol*, 33, 2703-2709, 1999.

Oh, M.S.; Burnham, A.K.; Crawford, R.W. "Evolution of sulfur gases during coal pyrolysis". *ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints*, 33, 274-282, 1988.

Ozaki, J.; Nishiyama, Y.; Guy, P.J.; Perry, G.J. y Allardice, D.J. "Role of carboxyl groups in the disintegration of brown coal briquettes by water sorption". *Fuel Proc Tech*, 50, 57-68, 1997.

Painter, P.; Snyder, R.W.; Pearson, D.E.; Kwong, J.; Fourier transform infrared study of the variation in the oxidation of a coking coal". *Fuel*, 89, 282, 1980.

Painter, P.; Squires, E.; Davis, A.; "Concerning the 1600 cm⁻¹ region in the i.r. spectrum of coal". *Fuel*, 62, 742, 1983.

Painter P.; Starsinic, M.; Coleman, M.; *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Ed. Basile, L.D. 4, 169. 1985.

Parra, J.B. "Textura de carbones". *Curso de Ciencia del Carbón: origen, composición y petrografía*. Oviedo, 2001.

Pastor Valle, J.F; Pastor Villegas, J. "Estudio de la calidad de los carbones vegetales fabricados en Extremadura par su aplicación como combustibles". *Comunicación a la VI Reunión del Grupo Español del Carbón*. P-135. Cáceres-Mérida, 2001.a.

Pastor Valle, J.F; Pastor Villegas, J.; García García, M. "Caracterización de briquetas fabricadas en Extremadura para su aplicación como combustible de uso doméstico". *Comunicación a la VI Reunión del Grupo Español del Carbón*. P-127. Cáceres-Mérida, 2001.b.

Pastor Villegas, J.; Valenzuela-Calahorro, C.; Bernalte-Garcia, A. y Gómez-Serrano, V. "Characterization study of char and activated carbon prepared from raw and extracted rookeries". *Carbon*, 31, 1061-1069, 1993.

Perry, R.H.; Green, D.W.; Maloney, J.O "Manual del Ingeniero Químico". Ed. McGraw-Hill. Capítulo 8, Snow, R.H.; Kaye, B.H.; Sresty, G.C. "Reducción y aumento de tamaño" 1992

Pietsch, W. "Size enlargement by agglomeration". Ed. John Wiley and sons. New York, 1991.

Richards, S.R. "Physical testing of fuel briquettes". *Fuel Proc Tech*, 25, 89-10, 1990.a.

Rubio, B.; Izquierdo, M.T.; Segura, E. "Effect of binder addition on mechanical and physicochemical properties of low rank coal char briquettes". *Carbon*, 37, 1833-1841, 1999.

Rumpf, H. "The strength of granules and agglomerates in Agglomeration" (Ed W.A. Knepper), *Proceedings of the First International Symposium on Agglomeration*, Philadelphia, Pa., John Wiley and sons, New York, USA and London, UK, 379-418, 1962.

Rumpf, H. "Mechanische Verfahrenstechnik", Monograph in Winnacker-Küchler, *Chemische Technologie* 7, Carl Hanser Verlag, München, FRG, and Wien, Austria, 1975.

Rupp-Dahlem, C. "New briquetting process using starch as a binder". *Proc - Inst Briquet Agglom*, *24th Bienn Conf*. Ed. Donal L. Roth. 24, 55-70. Octubre 1995.

Sadakata, M.; Ona, S.; Kim, H. "Experimental study by high compression biobriquette combustion". *Sogo Shikensho Nenpo*, 58, 177-182, 2000

Saranchuk, V.I.; Galushko, L.Ja.; Pashchenko, L.V. y Khazipov, V.A. "Briquetting of brown coal with hydrolyzed lignin". *Coal Science and Technology (8th ICCS)*. Ed. Pajares, J.A. y Tascón, J.M.D. 24, 1641-1643. 1995.

Savchenkov, V.E.; Krichdo, A.A.; Lipova, T.N. y Maloetnev, A.S. "Properties of granulated domestic fuel from Moscow and Kuznetsk basin coals". *Solid Fuel Chemistry*, 32, 91-98. 1998.

Schinzel, W. "Chemistry of coal utilisation" Chapter 11. Briquetting. Ed. Elliot, M.A. John Wiley and sons, New York. 1981.

Schiweek, H; Clarke, M. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Ed. Elvers, B; Hawkins, S.; Russey, W.; Schulz, G. Vol A-25. "Starch and other polyscharides to surfactants", 22.2. Molasses, 1993.

Schobert, H. "Lignites of North America". *Coal Science and Technology, (8th ICCS)*, 23, 493-504. 1995.

Schubert, H. *Chem Ing Tech*, 51, 266-277. 1979.

Sciazko, M.; Kubica, K. y Rzepa, S. "The smokeless fuel - properties and testing methodology". *Fuel Proc Tech*, 36, 123-128, 1993.

Sciazko, M. "Preparation of coal mix for briquetting". *Patente*. PL 174678, 31 Aug 1998. Appl. 302.270, 15 Feb 1994. FA00/02328.

Sciazko, M.; Smolka, W.; Popowicz, J. y Kasprzak, E. "Beneficiation of coal fines toward clean ecological fuels". *Proceedings of the 9th ICCS*. Ed. Ziegler, A.; van Heek, K.H.; Klein, J. y Wanzl, W. 1, 539-542. 1997.

Sergeev, P.V.; Beletsky, V.S. y Elichevich, A.T. "Principles of selecting and modifying binders for the oil agglomeration of coal". *Solid Fuel Chemistry*, 27, 26-29, 1993.

Solomon, P. "FTIR analysis of coal. 1 Techniques and determination of hydroxyl concentrations". *Fuel*, 61, 663-669, 1982.

Sommer, K. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Ed. Elvers, B; Hawkins, S.; Russey, W.; Schulz, G. Voluumen B-2. Chapter 7. "Size Enlargement" (7-1 hasta 7-37). 1993.

Tabarés, J.L.M.; Ortíz, L.; Granada, E.; Viar, F.P. "Feasibility study of energy use for densificated lignocellulosic material (briquettes)". *Fuel*, 79, 1229-1237, 2000.

Taylor, J.W. y Coban A. "Factors affecting the strength of formed coke made from lignite char". *Fuel*, 66, 1274-1280, 1987.a

Taylor, J.W. y Coban, A. "Formed coke from lignite, and the critical role of air". *Fuel*, 66, 141-142, 1987.b

Taylor, J.W. "Compaction and cementing of char particles with a tar-derived binder". *Fuel*, 67, 1495-1502, 1988.

Taylor, J.W. y Hennah, L. "The nature of strength-controlling structural flaws in formed coke". *Fuel*, 71, 59-63, 1992.

Thoms, L.J. Snape, C.E.; Taylor, D. "Physical characteristics of cold cured antracite/coke breeze briquettes prepared from a coal tar acid resin". *Fuel*, 78, 1691-1695, 1999.a.

Thoms, L.J. Snape, C.E.; Taylor, D; Mullens, J.; Mullens, S. "Thermal degradation of cold cured anthracite/coke breeze briquettes prepared from a coal tar acid resin". *Prospects of Coal Science in the 21st Century*. Ed. Li, B.Q.; Liu, Z.Y. 981-984, 1999.b

Thuss, U.; Herzsuh, R.; Popp, P.; Ehrlich, Chr. y Kalkoff, W.D. "PCDD/F in flue gas and in bottom ash of lignite domestic combustion and the role of the salt content of the burned briquettes". *Chemosphere*, 34, 1091-1103, 1997.

Trewhella, M.J.; Grint, A. "The role of sulphur in coal hydroliquefaction". *Fuel*, 66, 1315-1320, 1987.

Tucker, J. "Coal briquetting. Prospects in Central and Eastern Europe". *5th International Conference on Coal Utilisation Science and Technology*. Budapest 2000.

Uemiya, S.; Itoh, K.; y Kojima, T. "Simple desulfurization technology using limestone supported in coal briquette". *Coal Science and Technology (8th ICCS)*, Ed. Pajares, J.A. y Tascón, J.M.D. 24, 1835-1838. 1995.

Unsworth, J.F.; Barratt, D.J.; Roberts, P.T. "Coal quality and combustion performance. An International perspective". Elsevier 1991. Chapter 10. Coal quality effects on boiler operation and pollutant emissions

Vorob'ev, V.N.; Leshchenko, P.S.; Klimova, L.K. y Ossovskaya, N.S. "Ecologically pure binders for producing domestic fuel from coal fines". *Solid Fuel Chemistry*, 31, 79-83, 1997.a.

Vorob'ev, V.N.; Leshchenko, P.S.; Proskuryakov, V.A.; Syroezhko, A.M. y Chistyakov, A.N. "Binders and water repellants for producing granulated domestic fuel from brown coals". *Solid Fuel Chemistry*, 31, 50-57, 1997.b.

Wachter, E.A.; Wilson, D.L.; De Priest, J.C.; Wade, J.; Ahmad, N.; Sibtain, F. y Zahid Raza, M. "Comparative study of combustion product emissions of Pakistani coal briquettes and traditional Pakistani domestic fuels". *Report*, ORNL/TM-12087; N° DE93002356, 26. 1993. Energy Res. Abstr. 18, 1993, Abstr. N° 2572, 1992.

Wang, M. "Honeycomb briquettes with funnel-shaped ventilation holes". CN 11.221.782. 7 Jul 1999. Appl. 98.118.932. CA 133:32613h, 1999.a.

Wang, M. "Process and apparatus for manufacturing briquette". *Patente*. CN 1235189, 17 Nov 1999, Appl. 99106590, 10 May 1999.b.

Wang, S.; Gao, Q.; Wang, L.; Wang, Y. "Binder for improving coal gangue and low grade coal". *Patente*. CN 1229126 22 Sep 1999, Appl. 99102045, 12 Feb 1999

Washburn, E.W, "The dynamics of capillary flow" *Phys Rev*, 17, 273, 1921.

Waters, P.L. "Binders for fuel briquettes: A critical survey". CSIRO Division of Mineral Chemistry (now Division of Coal and Energy Technology). *Technical Communications*, 51, 1969.

Weckwerth, H. "Procedure for pelletizing or briquetting of carbonaceous materials". *Patente*. Ger. Offen. DE 4023115 A1 23 Jan 1992. Appl. DE 90-4023115 20 Jul 1990.

Wen, W.W; Bergman, P.D.; Deurbrouk, A.W. "A humic acids binder for pelletizing of fine coal". *10th International Coal Preparation Congress* 119, 1986.

Xiao, P. y Li, S.. "Effect of Fe₂O₃-SiO₂ in calcium system additives on behavior of sulfur in burning coal briquets". *Huanjing Kexue Xuebao*, 16, 97-102, 1996.

Xin, L.; Lin, G. y Zhuang, Y. "On the mechanism of sulfur capture during coal briquette combustion". *Sustainable Energy Environ. Technol., Proc Asia-Pac Conf*, Ed. Greenfield, Paul F. 272-279. 1996.

Xu, D. "A research on the combustion characteristics of briquette". *Proc. Ann. Int. Pittsburgh Coal Conf*, FA 00/01221. 1246-1251. 1998.

Xu, C; Lu, Z. "Coal additive for efficient combustion and pollution prevention". *Patente*. CN 1234428, 10 Nov 1999, Appl. 99105841, 21 April 1999.

Yaman, S.; Sahan, M.; Haykiri-Acma, H.; Sesen, K.; Kúćukbayrak, "Fuel briquettes from biomass-lignite blends". *Fuel Proc Tech*, 72, 1-8, 2001.

Yildirim, M. y Özbayoglu, G. "Production of ammonium nitrohumate from Elbistan lignite and its use as a coal binder". *Fuel*, 76, 385-389, 1997.

Young, B.C.; Musich, M.A. y Willson, W.G. "Binders for producing smokeless fuel briquettes from coal chars". *Proc - Inst Briquet Agglom, Bienn Conf*, 23, 37-50. 1993.a.

Young, B.C. "Meeting the value-added challenge with coal briquetting and pelletizing". *Proc - Annu Int Pittsburgh Coal Conf*, *10th*. 402-407. 1993.b.

Young, B.C. y Kalb, G.W. "A survey of briquetting parameters and binders". *Karbo-Energochem-Ekol*, 41, 406-413. 1996.

Yuchi, W.; Sun, C.G.; Li, W. y Li, B.Q. "TG-GC study on sulfur-fixing characteristics of briquette during combustion. (I) Effect of composition of sulfur-fixing agents on sulfur-fixing efficiency". *Prospects for Coal Science in the 21st Century*. Ed. Li, B.Q. y Liu, Z.Y. 1291-1294. 1999.

Yuchi, W.; Sun, C.G.; Li, W. y Li, B.Q. "TG/DTG-GC study on sulfur-fixing characteristics of briquette during combustion. (II) Effect of sulfur-fixing/combustion-supporting agent on combustibility of briquette". *Prospects for Coal Science in the 21st Century*. Ed. Li, B.Q. y Liu, Z.Y. 1287-1290. 1999.b.

Zhang, H. y Sui, S. "Control of SO₂ pollution by burning sulfur-fixing formed coal". *Shanghai Huanjing Kexue*, 15, 21-24. 1996.

Zhang, J. "Fuel briquettes for ignition of coal bed". *Patente*. CN 1155576, 30 Jul. 1997, Appl. 96120899, 13 Dec. 1996.

Zhao, L.; Li, Y. y Tai, X. "Composite binder containing plant starch for production of coal briquets". *Patente*. CN 1110297 A 18 Oct 1995. Appl. CN 94-119416 20 Dec 1994.

Zhao, Y.L.; Han, J.M.; Liu, Y.Z.; Ji, D.G. y Zhain, Y.D. “The research on the plasticity and the elasticity of fine coal”. *Prospects for Coal Science in the 21st Century*. Ed. Li, B.Q. y Liu, Z.Y. 1271-1274. 1999.a.

Zhao, Y.L.; Liu, Y.Z.; Han, J.M.; Ji, D.G. y Zhai, Y.D. “The research on the compressibility of fine coal”. *Prospects for Coal Science in the 21st Century*. Ed. Li, B.Q. y Liu, Z.Y. 1267-1270. 1999.b.

Zielinski, H.; Kaczmarzyk, G.; Gawlinski, S.; Jastrzebski, J.; Sciazko, M.; Kolon, P.; Smolka, W.; Billig, P. y Fitko, H. “Method and apparatus for manufacture of formed smokeless fuel”. *Patente*. Pol. PL 167220 B1 31 Aug 1995. Appl. PL 92-294323 22.Apr 1992.

Zielinski, H.; Sciazko, M. y Tramer, A. “Coal-derived ecological fuels”. *Recent Adv Coal Process.* 1, 913-916. 1996.