

**ANEXO A. ANTECEDENTES Y
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

A.1. LODOS DE DEPURADORA

A.1.1. Generación de lodos de EDAR

Los lodos o fangos son el residuo producido en las Estaciones de Depuración de Aguas Residuales (EDAR) durante el tratamiento de los vertidos procedentes de zonas urbanas o de aguas residuales de composición similar a éstas.¹ Este residuo se genera en el tratamiento primario (físico y/o químico), secundario (biológico) y terciario (adicional al secundario, a menudo con eliminación de nutrientes).²

En general, en una depuradora de tratamiento de aguas residuales urbanas se realizan las siguientes operaciones básicas y procesos: desbaste y tamizado, desarenado y desengrasado, decantación primaria, tratamiento secundario o biológico, decantación secundaria y tratamiento terciario.³ El lodo obtenido en la mayor parte de las depuradoras es una mezcla de los lodos que se generan en las etapas de decantación primaria y secundaria (Figura A.1.).¹

La decantación primaria se lleva a cabo en tanques donde el vertido fluye muy despacio. Sedimentan por gravedad los sólidos en suspensión, debido a diferencias en su densidad.³ Las materias decantadas constituyen los lodos primarios y están formados por sólidos orgánicos, arenas y finos inorgánicos. El tratamiento secundario se basa en procesos de biodegradación, siendo el sistema de lodos activos el más utilizado. En este proceso, parte de la materia orgánica de las aguas residuales es metabolizada y transformada en biomasa microbiana gracias a una gran variedad de microorganismos. El proceso se suele llevar a cabo en un tanque aireado donde se ponen en contacto las aguas residuales y los microorganismos. La mezcla fluye después al tanque de decantación secundaria, donde sedimentan los coágulos microbianos, que son extraídos en forma de lodo (lodo secundario o activo). Una parte de este lodo se recircula al tanque de aireación para mantener el tratamiento secundario, mientras que el exceso producido por el crecimiento microbiano debe ser evacuado.¹ A veces se lleva a cabo un tratamiento terciario con productos químicos para eliminar determinadas sustancias disueltas en los lodos.³

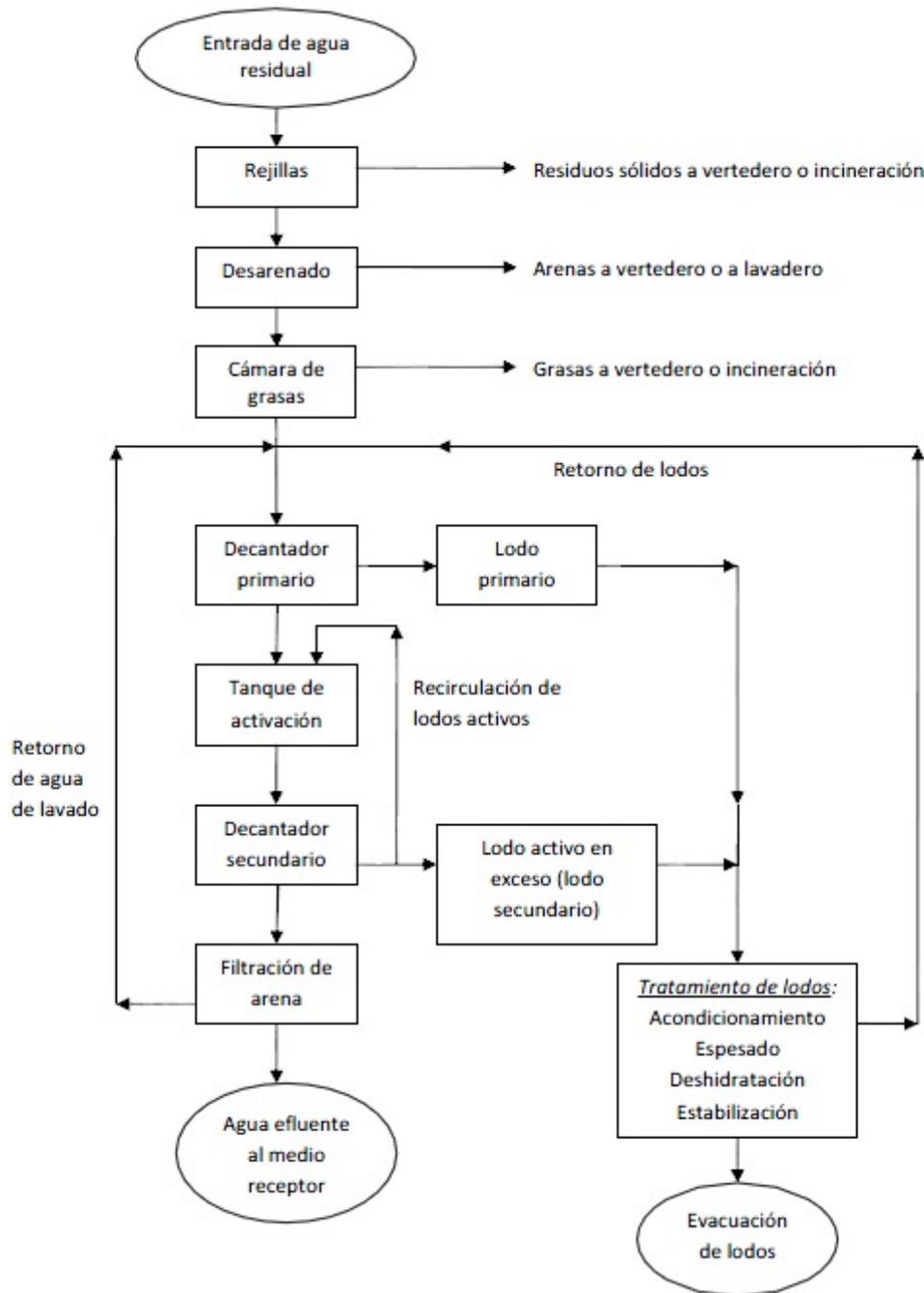


Figura A.1. Diagrama del proceso de depuración de aguas residuales.¹

Los lodos generados a partir del tratamiento de las aguas residuales urbanas son normalmente líquidos, con una concentración en sólidos que varía entre el 0,25 y 12% en peso, dependiendo de los diferentes métodos utilizados en el tratamiento de efluentes. La composición de los lodos también depende del origen del agua residual, del tipo de planta y de su método de operación. Para tratar de forma correcta los lodos que se producen en una planta de tratamiento de aguas residuales es crucial conocer sus características. En la Tabla A.1 se muestran datos típicos de composición química y propiedades del lodo activo, antes y después de su digestión.²

Tabla A.1. Composición química y propiedades típicas del lodo activo y digerido.

| | Lodo activo | Lodo digerido |
|--|---------------|---------------|
| Contenido en sólidos (% materia seca) | 2,0 - 8,0 | 6,0 - 12,0 |
| Sólidos volátiles (% del sólido total) | 60 - 80 | 30 - 60 |
| Grasas (solubles en éter, % del sólido total) | 6 - 30 | 5 - 20 |
| Proteínas (% del sólido total) | 20 - 30 | 15 - 20 |
| Nitrógeno (N, % del sólido total) | 1,5 - 4 | 1,6 - 6,0 |
| Fósforo (P ₂ O ₅ , % del sólido total) | 0,8 - 2,8 | 1,5 - 4,0 |
| Potasio (K ₂ O, % del sólido total) | 0 - 1 | 0,0 - 3,0 |
| Celulosa (% del sólido total) | 8,0 - 15,0 | 8,0 - 15,0 |
| Hierro (no como sulfuro) | 2,0 - 4,0 | 3,0 - 8,0 |
| Sílice (SiO ₂ , % del sólido total) | 15,0 - 20,0 | 10,0 - 20,0 |
| Alcalinidad (mg/L como CaCO ₃) | 500 - 1500 | 2500 - 3500 |
| Ácidos orgánicos (mg/L como HAc) | 200 - 2000 | 100 - 600 |
| Contenido energético | 10000 - 12500 | 4000 - 6000 |
| pH | 5,0 - 8,0 | 6,5 - 7,5 |

Muchos de estos componentes son importantes para valorar el uso final del lodo procesado y del líquido eliminado de los lodos durante el tratamiento en la planta. El control del pH, la alcalinidad y el contenido en ácidos orgánicos es importante para el proceso de digestión anaerobia. Además, el contenido de metales pesados, pesticidas e hidrocarburos también debe ser determinado cuando el lodo va a ser incinerado o depositado en vertederos. Por último, el contenido energético del mismo es un dato significativo si se plantea su valorización energética mediante procesos térmicos como la gasificación, la pirólisis, la combustión o la oxidación húmeda.²

La mayor parte de la materia seca contenida en el lodo consiste en una mezcla de compuestos orgánicos no tóxicos junto a una cantidad sustancial de materia inorgánica y una pequeña cantidad de componentes tóxicos, entre los que se encuentran los metales pesados.⁴ El lodo tiende a acumular los metales pesados que están presentes en las aguas residuales debido a los propios procesos físico-químicos que tienen lugar en una EDAR. Metales como el zinc, cobre, níquel, cadmio, mercurio o plomo generan preocupaciones tanto ambientales como sanitarias debido a su potencial de bioacumulación en las cadenas tróficas. No obstante, la concentración de metales pesados en los lodos varía ampliamente dependiendo del origen del residuo. En la Tabla A.2 se indican concentraciones típicas de metales en los lodos de EDAR.²

Tabla A.2. Contenido típico de metales en lodos de depuradora.

| Metal | Lodo seco (mg/kg) | |
|-----------|-------------------|--------|
| | Intervalo | Media |
| Arsénico | 1,1 - 230 | 10 |
| Cadmio | 1 - 3,41 | 10 |
| Cromo | 10 - 990.000 | 500 |
| Cobalto | 11,3 - 2490 | 30 |
| Cobre | 84 - 17.000 | 800 |
| Hierro | 1.000 - 154.000 | 17.000 |
| Plomo | 13 - 26.000 | 500 |
| Manganeso | 32 - 9870 | 260 |
| Mercurio | 0,6 - 56 | 6 |
| Molibdeno | 0,1 - 214 | 4 |
| Níquel | 2 - 5300 | 80 |
| Selenio | 1,7 - 17,2 | 5 |
| Estaño | 2,6 - 329 | 14 |
| Zinc | 101 - 49.000 | 1700 |

Entre los componentes inorgánicos del lodo se encuentran el nitrógeno y el fósforo, considerados ambos elementos valiosos por su potencial como nutrientes. Mediante determinados tratamientos es posible recuperar estos componentes y reutilizarlos como fertilizantes; de este modo se minimizaría también uno de los impactos adversos que puede originar el vertido o depósito incontrolado de los lodos, relacionado con la eutrofización de las aguas tanto superficiales como subterráneas.

Los lodos pueden contener también otros contaminantes orgánicos persistentes, como bifenilos policlorados (PCBs), hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), dioxinas, pesticidas, disolventes industriales y otras moléculas orgánicas complejas.⁴

No obstante, el peligro sanitario más significativo de los lodos de depuradora es el amplio rango de microorganismos patógenos que pueden contener. Los agentes patógenos están presentes en los lodos como resultado de la presencia de desechos humanos y animales, restos orgánicos del procesamiento de los alimentos o de laboratorios biológicos. Estos patógenos se dividen en cuatro grupos: virus (enterovirus, rotavirus, reovirus, adenovirus y hepatitis A y E), bacterias (*Salmonella*, *Shigella*, *vibrio*, *Escherichia coli* o *campylobacter*), parásitos (protozoos, nemátodos y helmintos) y hongos (*Actinomyces*, *Aspergillus* y *Candia albicans*). Por ello, para que cualquier vertido de lodos no ponga en peligro la salud humana y el medioambiente, es necesario eliminar (o al menos inactivar) estos agentes patógenos.⁵ El grado de inactividad de los agentes patógenos en los lodos depende del método seguido para la estabilización de los mismos. Entre estos métodos se encuentran la sedimentación, la digestión anaerobia (mesofílica o termofílica), el compostaje, el almacenamiento o combinaciones de los anteriores. El almacenamiento por sí solo no es un método de estabilización adecuado. El compostaje, sin embargo, es un tratamiento efectivo si las condiciones de temperatura y tiempo se controlan adecuadamente.⁶ Por otro lado, con la digestión

anaerobia se consigue estabilizar los lodos y convertir una parte de sus compuestos volátiles en biogás (mezcla de CH_4 y CO_2), que puede ser empleado posteriormente para la producción de electricidad y/o energía térmica.⁴ Actualmente la digestión anaerobia en condiciones mesofílicas es el tratamiento de estabilización más común en las grandes y medianas EDAR.⁷

En los últimos años la producción de lodos de EDAR ha aumentado considerablemente a causa del incremento en el número y capacidad de las estaciones depuradoras, en cumplimiento de la Directiva del Consejo de la Unión Europea 91/271/CEE, de 21 de mayo de 1991 (transpuesta a la legislación española a través del Real Decreto-Ley 11/1995).⁴ La aplicación de la citada directiva produjo un gran aumento en la tasa de generación de lodos, que llegó a duplicarse en el periodo 1987-2005.²

En el caso de España, los datos del Registro Nacional de Lodos del Ministerio de Medio Ambiente, Rural y Marino (MARM) indican que en el año 2009 se generaron 1.205.124 toneladas de lodo seco, es decir, la producción de los mismos se incrementó un 41% en el periodo 2000-2009. En la figura A.2 puede verse la evolución de la generación anual de lodos de EDAR en España en los últimos años.⁸

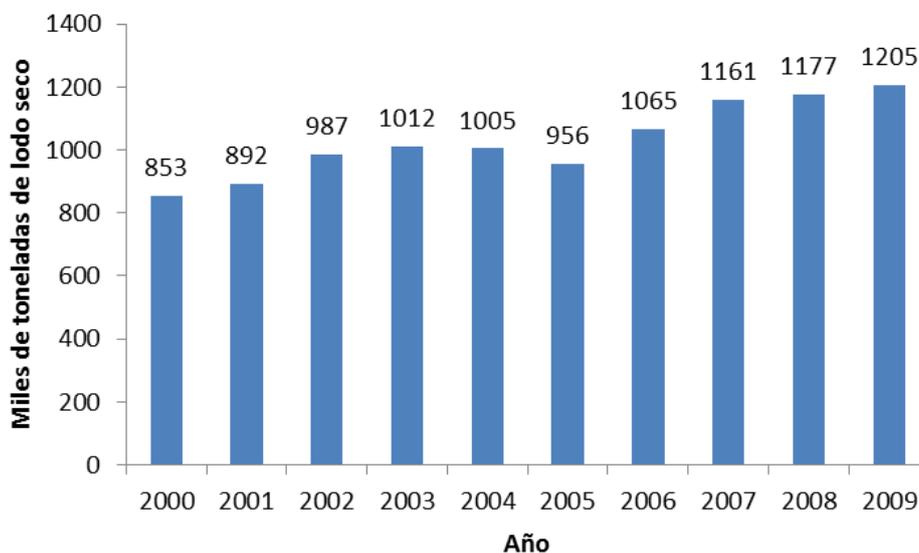


Figura A.2. Generación anual de lodos en España en miles de toneladas de lodo seco (periodo 2000-2009) [Fuente: MARM]⁸

A.1.2. Opciones de gestión para los lodos de EDAR

Los lodos procedentes de las EDAR son considerados como un tipo de residuo, por lo que su gestión está contemplada en la Ley de Residuos 10/1998, del 21 de abril de 1998. En los artículos 5 y 6 de dicha ley se establece la obligación de elaborar y aprobar diferentes Planes Nacionales de Residuos por parte de la administración general del estado, teniendo en cuenta los respectivos planes autonómicos de residuos. En dichos planes se fijan los objetivos específicos de reducción de la generación de residuos, reutilización, reciclado, valorización y otras formas de eliminación.⁹

Durante las últimas décadas se han producido importantes cambios en la forma de gestionar los lodos. Antes del año 1998, estos residuos procedentes de las depuradoras eran desechados habitualmente mediante el vertido al mar. Otras alternativas eran la incineración, la aplicación como fertilizante en suelos agrícolas o el depósito en vertederos. A partir del año 1998 la legislación europea prohibió el vertido al mar con el fin de proteger el ecosistema marino. De esta forma el medio agrícola se convirtió en el principal destino de los lodos. En el año 2008, en torno al 37% de los lodos producidos en Europa eran utilizados en agricultura, el 11% eran incinerados y el 40% eran depositados en vertederos, mientras que un 12% se destinaban a otras áreas como la silvicultura o la recuperación de terrenos.²

Actualmente en España está en vigor el Plan Nacional Integrado de Residuos 2008-2015 (PNIR 2008-2015), que contempla a los lodos de depuradora de aguas residuales urbanas como un tipo de residuo, con la particularidad de que su aplicación como fertilizante o enmienda orgánicos debe ajustarse a las siguientes disposiciones:

- RD 1310/1990, de 29 de octubre, por el que se regula la utilización de lodos de depuradora en el sector agrario. Se establecen una serie de controles por parte de las comunidades autónomas para el seguimiento y utilización de los lodos en la actividad agraria y se crea el Registro Nacional de Lodos (RNL).
- Orden de 26 de octubre de 1993 sobre utilización de lodos de depuradora en agricultura, que establece las exigencias del suministro de información al RNL sobre producción de lodos y cantidades destinadas a los suelos agrícolas.
- RD 824/2005, de 8 de julio, sobre productos fertilizantes. Regula enmiendas orgánicas elaboradas con residuos orgánicos entre los que se incluyen los lodos de depuradoras.¹⁰

Algunos de los objetivos de este plan son mejorar el sistema de información sobre la gestión de los lodos, mejorar el control sobre las aplicaciones agrícolas garantizando el uso adecuado de los lodos en el suelo, incidir en la prevención de la

contaminación de los lodos desde su origen, minimizar el consumo energético procedente de fuentes no renovables en los tratamientos a los lodos y minimizar la cantidad de lodos destinados a vertedero. En definitiva, se trata de asegurar la correcta gestión de los lodos de depuradora desde su origen hasta su destino final, protegiendo el medioambiente y especialmente el suelo.

Cuantitativamente, el PNIR plantea los siguientes objetivos para el año 2015:

- Valorización en suelos agrícolas de al menos el 67% de los lodos.
- Valorización en otros suelos u otros tipos de valorización de hasta el 18% de los lodos.
- Incineración sin recuperación energética de un máximo del 3% de los lodos.
- Depósito en vertedero de un máximo del 12% de los lodos.
- Correcta gestión ambiental del 100% de las cenizas generadas en la incineración de los lodos.¹⁰

En el PNIR se opta por la aplicación de los lodos en la agricultura como vía de gestión prioritaria. Hasta el momento, ésta ha sido la alternativa más habitual en España (y en la UE), seguida del depósito en vertedero y la incineración.⁹ En el año 2009, alrededor del 83% de los lodos en España se destinaron a los suelos agrícolas y el resto, en su mayor parte, se eliminó en vertedero e incineración con recuperación de energía. En la figura A.3 se muestra la evolución de la cantidad de lodos gestionada por las distintas vías en España durante el periodo de 1997 a 2009.⁸

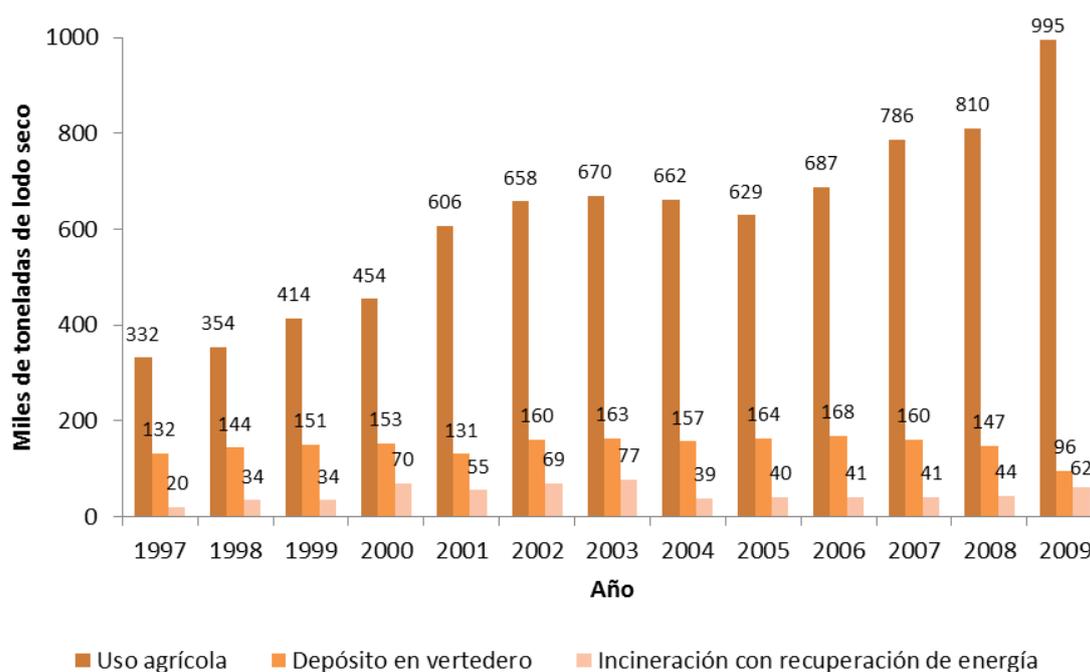


Figura A.3. Evolución de las distintas vías de gestión en España en miles de toneladas de lodo seco (periodo 1997-2009) [Fuente: MARM]⁸

A.1.2.1. Aplicación de lodos en agricultura

La aplicación de los lodos de depuradora en la agricultura permite gestionar grandes cantidades de dicho residuo porque su composición, aunque variable, les convierte en una importante fuente de materia orgánica y nutrientes para su utilización en la actividad agraria. Sin embargo, el contenido de sustancias potencialmente peligrosas en los lodos, como metales pesados y compuestos orgánicos persistentes, limita la aplicación de esta práctica.¹¹ La Unión Europea regula la utilización de los lodos de depuradora con fines agrícolas mediante la Directiva 86/278/CEE, relativa a la protección del medio ambiente, con el fin de evitar los efectos nocivos en los suelos, la vegetación, los animales y el ser humano. Dicha directiva ordena, además, el tratamiento adecuado de los lodos antes de ser utilizados en la agricultura, aunque los estados miembros pueden autorizar la utilización de los lodos no tratados cuando se inyecten o se entierren en el suelo. También prohíbe el uso de lodos en determinados cultivos, establece plazos para su aplicación en los cultivos autorizados, limita la concentración de metales pesados tanto en los lodos como en los suelos receptores y exige muestreos y análisis periódicos de ambos.¹²

Por otro lado, la aplicación de los lodos en agricultura presenta algunos inconvenientes de índole técnica y social. Los problemas técnicos surgen debido a que los lodos se producen durante todo el año, mientras que su aplicación en los suelos tiene lugar una o dos veces al año, debiendo almacenarse el lodo que no se utiliza.² A estos inconvenientes hay que sumarle el rechazo por parte de algunos agricultores a abonar sus tierras con este tipo de material, así como la creciente preocupación social relativa a este tipo de práctica.

A.1.2.2. Depósito de los lodos en vertedero

El depósito en vertederos, ya sea en vertederos de uso específico para lodos o en vertederos mixtos junto a otros residuos urbanos, ha sido una alternativa de gestión económica y de uso común hasta la fecha. Sin embargo, según la Ley de Residuos 10/1998, el depósito en vertedero es la peor alternativa de gestión para los lodos.

El depósito en vertedero requiere grandes espacios de terreno y obliga a aislar el suelo adecuadamente para evitar la filtración de lixiviados tóxicos generados a causa de la humedad del lodo y/o del agua de lluvia o aguas subterráneas y superficiales. Antes del depósito en vertedero, la legislación obliga a someter a los lodos a tratamientos previos de estabilización y deshidratación para reducir las emisiones de olores y gases (como CH₄, producido por la descomposición anaerobia de la materia orgánica del lodo) y las percolaciones de agua. Otro problema añadido es la cada vez menor capacidad de

los vertederos, así como la limitación de las posibles zonas donde construir nuevos vertederos.

A.1.2.3. Vertido en el mar

En Europa, el vertido de los lodos en el mar era un método de gestión empleado por sólo tres países (Irlanda, Reino Unido y España) hasta el 31 de diciembre de 1998, cuando el Acuerdo de la Conferencia del Mar del Norte prohibió a los estados miembros llevar a cabo esta práctica.¹³

A.1.2.4. Incineración

Debido a las limitaciones legales impuestas a la aplicación de los lodos tanto en la agricultura como en el depósito en vertederos y vertido en el mar, la incineración es el método de gestión más atractivo actualmente en Europa. La tecnología de la incineración, en lo que a la ingeniería de procesos y a la eficiencia energética se refiere, ha experimentado un gran desarrollo en los últimos años.² La incineración de lodos presume de una combinación de ventajas frente a los otros métodos de gestión, como una gran reducción del volumen de vertido a una pequeña cantidad de cenizas estabilizadas (que no supone más de un 10% del volumen total de lodo desecado mecánicamente), así como la destrucción térmica de los compuestos orgánicos tóxicos. Además, la incineración puede suponer una forma de aprovechamiento del contenido energético del lodo, recuperando la energía térmica desprendida en el proceso de combustión.¹³

No obstante, la incineración no constituye un método de eliminación completo de los residuos, ya que aproximadamente el 30% de los sólidos contenidos en los lodos se convierten en cenizas. Estas cenizas son generalmente depositadas en vertederos y, en algunos casos, son altamente tóxicas por su contenido en metales pesados. A esto hay que sumar el recelo de la opinión pública hacia la incineración por el temor de emisiones de gases nocivos y contaminantes para la atmósfera.² Sin embargo, se están investigando nuevas tecnologías para controlar las emisiones gaseosas, mientras que la constante reducción en los costes de operación otorga a la incineración considerables ventajas frente a los demás métodos de gestión.²

En la Figura A.4 se muestra la evolución de los métodos de gestión de los lodos de depuradora en la Unión Europea durante el periodo 1985-2005.¹³

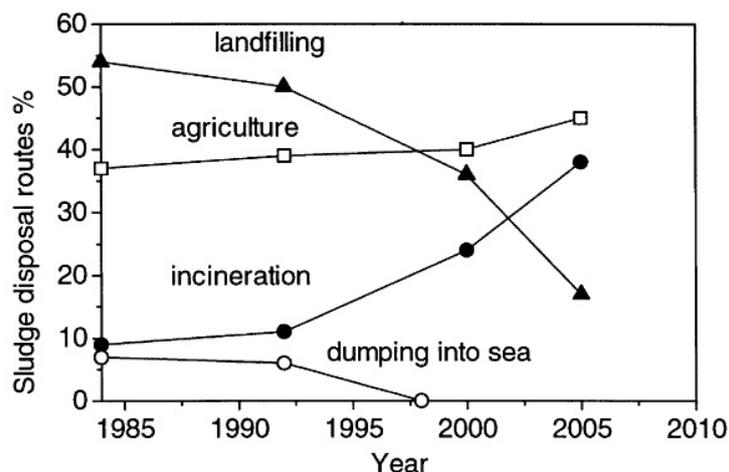


Figura A.4. Evolución de los métodos de gestión de los lodos de depuradora en la Unión Europea durante el periodo 1985-2005.¹³

A.1.2.5. Tecnologías termoquímicas en desarrollo

En los últimos años, se están investigando nuevas tecnologías que ofrecen una alternativa a los métodos de gestión de lodos de depuradora tradicionales. Los lodos son un tipo de biomasa combustible cuyo poder calorífico, una vez deshidratados, es similar al del carbón (23-29 MJ/kg para el lodo sin tratar). Por ello, el objetivo principal de los procesos termoquímicos es el aprovechamiento de la energía contenida en el lodo. Algunos de los principales problemas derivados de estos procesos son su alto coste energético, altos costes de capital y la necesidad de grandes equipos de limpieza de gases.²

Entre los procesos termoquímicos más representativos se encuentran, además de la combustión (incineración), la oxidación húmeda, la pirólisis y la gasificación.²

- Oxidación húmeda. Es un proceso termoquímico por el que la materia orgánica contenida en el lodo se degrada térmicamente, se hidroliza y se oxida hasta convertirse en CO₂, H₂O y N₂. Tiene lugar en fase acuosa a temperaturas de 150-330 °C y a presiones de 1-22 MPa, utilizando oxígeno puro o aire. Las cenizas formadas durante el proceso son separadas y secadas, y el agua decantada es tratada biológicamente.¹³
- Pirólisis. Es un proceso termoquímico endotérmico (con una ΔH del orden de 100 kJ/kg) que consiste en la descomposición térmica de la materia orgánica en atmósfera inerte, a una temperatura entre 300 y 900 °C. El resultado de este proceso son tres tipos de productos: una fracción gaseosa, compuesta por gases no condensables como H₂, CH₄, CO₂, CO y otros gases en pequeñas

concentraciones; una fracción líquida, que contiene compuestos como acetona, ácido acético y metanol; y una fracción sólida (*char*), que consiste en un residuo carbonoso acompañado de otros compuestos inertes. Los tres productos obtenidos tienen suficiente contenido energético por sí mismos para ser utilizados como combustibles; además, en el caso de la fracción líquida, puede servir como materia prima en la industria química. Los rendimientos a cada una de las tres fracciones dependen de las condiciones de operación (tipo de reactor, temperatura, presión, tiempo de residencia, etc.). La principal ventaja de la pirólisis es que se trata de un método menos contaminante que otros métodos convencionales como la incineración ya que, por ejemplo, en el caso de los lodos, los metales pesados quedarían concentrados en el residuo sólido. El principal inconveniente es la endotermicidad del proceso, que obliga a un aporte continuo de energía.²

- Gasificación. Consiste en la transformación de la materia orgánica en un gas combustible en presencia de un agente gasificante. Puesto que la gasificación es la base del estudio experimental realizado en el presente proyecto, en el siguiente apartado se expone una descripción más detallada de este proceso.

A.2. GASIFICACIÓN

En este apartado se describe de forma detallada en qué consiste el proceso de la gasificación, mostrando el estado del arte de las investigaciones científicas realizadas en este campo.

A.2.1. Aspectos generales de la gasificación

La gasificación es un proceso termoquímico en el que un material carbonoso se convierte en un gas combustible en presencia de un agente gasificante (aire, oxígeno y/o vapor de agua). El producto principal de la gasificación es el gas, compuesto por H_2 , CO , CO_2 e hidrocarburos ligeros (CH_4 , C_2H_n ...) en diferentes proporciones según las condiciones de operación.² Junto al gas se genera también un residuo sólido (*char* o cenizas de gasificación), y una mezcla de vapor de agua y compuestos orgánicos condensables (alquitranes o *tar*) que abandonan el reactor junto con el gas.

La gasificación se puede llevar a cabo introduciendo diferentes agentes gasificantes:

- Gasificación con aire: hoy en día el aire es el agente gasificante más empleado a escala de demostración o a escala comercial. Gracias al O_2 presente en el aire se produce la oxidación parcial de los productos de la pirólisis, generándose el calor necesario para mantener el proceso. El N_2 que acompaña al O_2 en el aire diluye el gas generado, por lo que el producto gaseoso de gasificación tiene un bajo poder calorífico ($4-7 \text{ MJ/m}^3\text{N}$).¹⁵
- Gasificación con O_2 : en este caso se evita el efecto de dilución causado por el N_2 ,¹⁴ obteniéndose un gas de mejor calidad ($10-18 \text{ MJ/m}^3\text{N}$). No obstante, el principal inconveniente para llevar a cabo este proceso es el elevado coste de la obtención del O_2 puro.¹⁵
- Gasificación con vapor de agua: en este proceso se obtiene un gas libre de N_2 y con un contenido en H_2 significativamente más alto, que puede alcanzar el 50-55% en volumen. Por ello, este gas podría tener prometedoras aplicaciones como gas de síntesis o en la producción de energía en pilas de combustible. El poder calorífico del gas ($10-15 \text{ MJ/m}^3\text{N}$) también se ve incrementado con respecto a la gasificación con aire.¹⁶ Sin embargo, este proceso es altamente endotérmico y necesita un aporte continuo de energía.¹⁴

- Gasificación con mezclas de vapor de agua y O₂: un método para solucionar la endotermicidad propia de la gasificación con vapor de agua es alimentar junto al vapor de agua cierta cantidad de O₂ puro. De este modo tienen lugar una serie de reacciones exotérmicas que generan el calor necesario para las reacciones endotérmicas, por lo que el proceso se convierte en autotérmico. En este caso se produce un gas con un poder calorífico medio (12-14 MJ/m³N) enriquecido en H₂ y CO, por lo que podría ser útil como gas de síntesis.¹⁴ El problema aquí sigue siendo el coste del O₂, que podría sustituirse por aire enriquecido. Esta última opción es el proceso estudiado en el presente trabajo.
- Gasificación con CO₂: el uso de CO₂ como agente gasificante es una prometedora vía de investigación, debido a que dicho gas está presente en el propio gas producto de la gasificación.¹⁶ El empleo de CO₂ favorece las reacciones de reformado en seco del *char*, de los alquitranes y de los hidrocarburos ligeros, que se convierten en H₂ y CO, produciendo un gas de síntesis de mayor calidad. Sin embargo, al igual que ocurre con la gasificación con vapor de agua, se requiere un aporte externo de energía para las reacciones endotérmicas implicadas.¹⁷

A.2.1.1. Etapas de la gasificación

A nivel químico, la gasificación de biomasa es un proceso bastante complejo, pero de forma general pueden distinguirse las siguientes etapas:¹⁶

1. *Secado*. En esta primera etapa, el contenido de humedad en la biomasa, que típicamente varía entre el 5% y el 35%, se reduce por debajo del 5%. El secado se produce a una temperatura entre 100 °C y 200 °C.
2. *Pirólisis*. Es la descomposición térmica de la biomasa. En este proceso se reduce el contenido de materia volátil en la biomasa, desprendiendo gases (CO, CO₂, H₂ e hidrocarburos ligeros) y vapores orgánicos (alquitranes primarios), y transformando la biomasa en un residuo sólido carbonoso (*char*).
3. *Reacciones secundarias*. A partir de 500 °C los gases y vapores desprendidos durante la pirólisis reaccionan entre sí para formar de nuevo CO, CO₂, H₂, hidrocarburos ligeros y alquitranes secundarios. Además, si en el medio de gasificación hay O₂ presente, se produce la oxidación del residuo sólido carbonoso, así como reacciones de combustión de los gases, generándose CO o CO₂ en función de la cantidad de O₂ disponible. Estas reacciones se muestran en la Tabla A.3.

Tabla A.3. Reacciones de oxidación.¹⁶

| Reacción estequiométrica | $\Delta H^{298\text{ K}}$ (kJ/mol) |
|--|------------------------------------|
| $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ | -393,14 |
| $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$ | -110,42 |
| $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ | -282,72 |
| $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ | -241,81 |
| $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | -802,24 |

4. *Reacciones de reducción.* En ausencia de oxígeno (o en cantidades muy por debajo de las estequiométricas) y a una temperatura de entre 800 °C y 1000 °C tienen lugar una serie de reacciones de equilibrio, en su mayoría endotérmicas, que representan las reacciones más típicas de la gasificación. Estas reacciones se muestran en la Tabla A.4.

Tabla A.4. Reacciones de equilibrio.¹⁶⁻¹⁹

| Reacción | Ecuación estequiométrica | $\Delta H^{298\text{ K}}$ (kJ/mol) |
|------------------------|--|------------------------------------|
| <i>Boudouard</i> | $\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$ | 172,46 |
| Hidrogasificación | $\text{C} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4$ | -74,52 |
| <i>Water Gas Shift</i> | $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ | -40,91 |
| Reformado con vapor | $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ | 205,81 |
| Reformado de carbono | $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ | 131,29 |
| | $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ | 90,48 |
| Reformado en seco | $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ | 246,98 |
| Metanación | $\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ | 76,81 |

En la gasificación de materias primas que contienen azufre y/o nitrógeno, y en condiciones de defecto de oxígeno, se generan H_2S y NH_3 , respectivamente. En la Tabla A.5 se muestran las reacciones de formación de estos compuestos.

Tabla A.5. Reacciones de equilibrio con S y N.¹⁷

| Reacción | Ecuación estequiométrica | $\Delta H^{298\text{ K}}$ (kJ/mol) |
|----------------------------------|--|------------------------------------|
| Síntesis de amoníaco | $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ | -91,78 |
| | $\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$ | -49,64 |
| Síntesis de sulfuro de hidrógeno | $\text{COS} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ | -33,66 |

A.2.1.2. Diseño de reactores para gasificación

El diseño de reactores para el proceso de gasificación de biomasa ha sido investigado desde hace más de un siglo. En la actualidad se dispone de varias configuraciones, tanto a pequeña como a gran escala, pudiéndose dividir en cuatro grandes bloques:¹⁶

- Lecho fijo (*updraft, downdraft y cross-draft*). En esta configuración el gasificador contiene un lecho de partículas sólidas del material a gasificar, a través del cual el agente gasificante y el gas que se genera ascienden (*updraft*), descienden (*downdraft*) o lo cruzan perpendicularmente (*cross-draft*), según sea la configuración del mismo. El lecho de biomasa se va moviendo hacia abajo lentamente mientras ocurre la gasificación. El lecho fijo es el más sencillo de los diseños para gasificación; normalmente consiste en un tubo cilíndrico donde se coloca la biomasa y por el que fluye el agente gasificante; el tubo está conectado a una unidad de alimentación de sólido y cuenta con un sistema de eliminación de cenizas y una salida de gases. Generalmente son de fácil construcción y operan con un alto tiempo de residencia, baja velocidad de gas y baja tasa de eliminación de cenizas. Proporcionan una alta conversión de carbono.
- Lecho fluidizado (*burbujeante, circulante y doble lecho*). El agente gasificante fluye a través del lecho de partículas sólidas a una velocidad suficiente para mantener las partículas en suspensión. Si esta velocidad es mayor que la velocidad mínima de fluidización se denomina burbujeante; en cambio, si es mayor que la velocidad de arrastre, recibe el nombre de lecho circulante (parte del sólido abandona el reactor y se recircula). Las partículas de biomasa se introducen por el fondo del reactor, se mezclan muy rápidamente con el material del lecho y casi al instante se calientan hasta la temperatura del mismo. Como resultado de ello, la biomasa se piroliza muy rápidamente, generando una gran cantidad de compuestos gaseosos. Posteriormente, la gasificación y las reacciones de craqueo de alquitranes transcurren en fase gas.

La gasificación en doble lecho utiliza dos reactores de lecho fluidizado. La biomasa se introduce en el primer reactor, donde se gasifica con vapor de agua, y el *char* residual se lleva al segundo reactor, donde se quema con aire para producir calor. Este calor se aprovecha en el primer reactor recirculando normalmente arena a través de ambos lechos. El gas producto y el gas de combustión tienen dos salidas separadas.

- Lecho de arrastre. Esta configuración se utiliza típicamente para gasificar carbón porque permite su alimentación en forma de sólido en suspensión, lo cual abarata la alimentación del combustible sólido a altas presiones. Estos reactores

se caracterizan por cortos tiempos de residencia, altas temperaturas y presiones y una gran capacidad de producción de gas.

- Gasificación por etapas con separación física de las zonas de pirólisis, oxidación y/o reducción.

En la Tabla A.6 se muestra un resumen de las principales características de los gasificadores que acaban de describirse.

Tabla A.6. Comparación entre los distintos tipos de gasificadores de biomasa.¹⁶

| | |
|---|---|
| <p>Downdraft</p> <ul style="list-style-type: none"> - Tecnología sencilla y conocida - Adecuado para biomasa con bajo contenido en humedad - Gas producto con poder calorífico moderado y bajo contenido en <i>tar</i> y cenizas (o partículas) - Gas de salida a alta temperatura - Apto para capacidad entre 20–200 kW - Alto tiempo de residencia - Elevada conversión de carbono - Limitado potencial de escalado hasta una capacidad de 250 kW | <p>Updraft</p> <ul style="list-style-type: none"> - Tecnología sencilla y conocida - Alta eficiencia térmica - Gas producto con poder calorífico moderado pero alto contenido en <i>tar</i> y cenizas (o partículas) - Gas de salida a baja temperatura - Apto para capacidades mayores de 250 kW - Alto tiempo de residencia - Elevada conversión de carbono - Necesaria limpieza del gas antes de introducirse en motores - Limitado potencial de escalado |
| <p>Lecho fluidizado burbujeante</p> <ul style="list-style-type: none"> - Flexibilidad de operación para cargas inferiores a la carga de diseño - Facilidad de operación - Buen control de la temperatura - Alta velocidad de reacción - Buen contacto y mezcla sólido-gas - Posibilidad de añadir catalizadores al lecho - Gas producto con poder calorífico moderado y bajo contenido en <i>tar</i> - Posible pérdida de carbono en las partículas arrastradas por la fluidización - Apto para capacidades a gran escala (más de 1 MW) - Buen potencial de escalado | <p>Lecho fluidizado circulante</p> <ul style="list-style-type: none"> - Flexibilidad de operación para cargas inferiores a la carga de diseño - Facilidad de operación - Buen control de la temperatura - Alta velocidad de reacción - Buen contacto y mezcla sólido-gas - Posibilidad de añadir catalizadores al lecho - Gas producto con niveles moderados de <i>tar</i> pero alto contenido de partículas - Alta conversión de carbono - Apto para capacidades a gran escala (más de 1 MW) - Muy buen potencial de escalado |
| <p>Lecho de arrastre</p> <ul style="list-style-type: none"> - Complejidad de construcción y operación - Alta temperatura que proporciona una buena calidad de gas - Problemas con los materiales de construcción a altas temperaturas - Buen contacto y mezcla sólido-gas - Gas producto con poder calorífico moderado y bajo contenido en <i>tar</i> - Alta conversión de carbono - Apto para capacidades altas (> 1 MW) - Muy buen potencial de escalado | <p>Doble lecho fluidizado</p> <ul style="list-style-type: none"> - Complejidad de construcción y operación - Gas producto con poder calorífico moderado y niveles de <i>tar</i> moderados - Necesaria limpieza del gas antes de ser quemado en motores - Posibilidad de añadir catalizadores al lecho - Buen contacto y mezcla gas-sólido - Eficiencia relativamente baja - Apto para capacidades altas (> 1 MW) - Buen potencial de escalado pero diseño relativamente complejo |

En el presente trabajo se ha optado por el empleo de un reactor de lecho fluidizado burbujeante. Uno de los principales motivos por el que los reactores de lecho fluidizado son ampliamente utilizados a nivel de laboratorio es su buen potencial de escalado, lo que facilitaría la posible implementación a escala industrial de las condiciones de operación propuestas en el laboratorio.

A.2.1.3. Producción de alquitrans en la gasificación

Uno de los principales problemas que presenta la tecnología de la gasificación es la formación de alquitrans durante el proceso. Los alquitrans, también llamados *tar*, son una mezcla compleja de hidrocarburos condensables, que incluyen compuestos aromáticos de uno hasta cinco anillos de benceno, otros hidrocarburos oxigenados y PAHs complejos. La definición más ampliamente aceptada es la que define los alquitrans como todos aquellos compuestos orgánicos más pesados que el benceno, sin tener en cuenta el hollín y el *char*.¹⁷ Basándose en el peso molecular de los compuestos que forman el *tar*, algunos investigadores^{20, 21} han dividido estos compuestos en cinco grupos, mostrados en la Tabla A.7.

Tabla A.7. División de los compuestos que forman el *tar* en 5 clases.^{20,21}

| Clase | Nombre | Propiedades | Compuestos más representativos |
|-------|-------------------------------|--|---|
| 1 | No detectable por GC | Compuestos muy pesados, indetectables por GC | Se determinan sustrayendo la fracción de <i>tar</i> detectable por GC del <i>tar</i> gravimétrico total |
| 2 | Aromáticos heterocíclicos | Contienen heteroátomos. Muy solubles en agua | Piridina, fenol, cresoles, quinoleína, isoquinoleína, dibenzofenol |
| 3 | Aromáticos ligeros (1 anillo) | No suponen un problema en cuanto a solubilidad y condensabilidad | Tolueno, etilbenceno, xilenos, estireno |
| 4 | PAHs ligeros (2-3 anillos) | Condensan a baja temperatura y a muy bajas concentraciones | Indeno, naftaleno, metilnaftaleno, bifenilo, fluoreno, fenantreno, antraceno |
| 5 | PAHs pesados (4-7 anillos) | Condensan a alta temperatura y bajas concentraciones | Fluoranteno, pireno, criseno, perileno, coroneno |

Los alquitrans se forman tanto en la etapa de pirólisis como en la gasificación, en una serie de complejas reacciones que dependen en gran medida de las condiciones de reacción.²²

La presencia de alquitrán en el gas de gasificación es indeseable debido a su facilidad para condensar, formar de aerosoles y polimerizar en estructuras más complejas, que causan problemas en los equipos utilizados en el proceso o en los equipos aguas abajo donde se desee utilizar el gas obtenido, como turbinas y motores utilizados para producir electricidad. La concentración máxima de alquitrán permitida

depende de la aplicación final que se le vaya a dar al gas.¹⁷ Por ejemplo, Bui y cols.²³ concluyeron que la concentración admisible de alquitranes y partículas en el gas destinado a motores debería ser inferior a 10 mg/m³N. Sin embargo, consultando datos en la bibliografía se observa que, en su gran mayoría, las concentraciones de alquitrán en los gases de gasificación son muy superiores a este límite. Corella y cols.²⁴ mencionan que los valores más comunes de concentración de alquitrán en el gas de gasificación en lecho fluidizado varían entre 8 y 15 g/m³N, valores muy por encima del límite citado. Por tanto, casi siempre resulta necesario eliminar, o al menos reducir, la cantidad de alquitranes en el gas producto de la gasificación, ya que su presencia supone uno de los principales inconvenientes para el desarrollo comercial de este proceso.

Los métodos disponibles para la eliminación de alquitranes se dividen en dos grupos dependiendo de dónde se realiza la limpieza de los mismos: métodos primarios (que incluyen las medidas tomadas dentro del gasificador para minimizar la formación de alquitranes) y métodos secundarios (tratamientos de limpieza posterior del gas).

Entre los métodos primarios se incluye una apropiada selección de las condiciones de operación (temperatura, agente gasificante, tiempo de residencia, etc.).¹⁷ En el siguiente apartado se detallarán los aspectos más relevantes relacionados con la influencia de las condiciones de operación en la calidad del gas producto.

El diseño del reactor es también un aspecto decisivo en los resultados de eficiencia del proceso, poder calorífico del gas producto y formación de alquitranes. La modificación del diseño del gasificador puede ser en algunos casos una solución muy efectiva para conseguir un gas limpio.¹⁷ En un reactor de lecho fijo tipo *downdraft* la concentración de alquitrán en el gas de gasificación varía entre 0,1 y 8 g/m³N; en un reactor de tipo *updraft*, sin embargo, la concentración es mucho mayor, variando entre 10 y 150 g/m³N. Por otra parte, en los reactores de lecho fluidizado se consigue reducir la formación de alquitranes hasta un nivel intermedio. En un gasificador de lecho fluidizado circulante la cantidad de alquitrán en el gas producto es normalmente de 2-30 g/m³N.²⁵

La adición al lecho de materiales activos, como cierto tipo de catalizadores, ha sido demostrada como un método efectivo no sólo para la reducción de alquitranes, sino también para la modificación de la composición del gas producto y de su poder calorífico. Además, la adición de catalizadores previene la tendencia a la aglomeración por parte del sólido en el gasificador y, por tanto, el consiguiente empaquetamiento del lecho. No obstante, a la hora de elegir el catalizador más adecuado para el proceso se han de tener en cuenta una serie de factores: éste debe ser económicamente accesible, resistente a la atrición y, por supuesto, activo y selectivo para la reducción de alquitranes. En la bibliografía se recogen muchas investigaciones con un gran número de aditivos (caliza, dolomita, magnesita, zeolitas, olivino, catalizadores basados en Ni y

Fe...), encontrando que la dolomita y el olivino dan los resultados más satisfactorios en cuanto a reducción en la formación de alquitranes.¹⁷

Por otra parte, los métodos secundarios son tratamientos de limpieza realizados sobre el gas caliente de salida del gasificador. Estos métodos pueden ser de naturaleza química o física, como los siguientes:¹⁷

- Craqueo de los alquitranes a la salida del gasificador, ya sea térmica o catalíticamente.¹⁷
- Sistemas de limpieza mecánicos como el uso de ciclones, filtros de tela, electrostáticos o cerámicos, precipitadores electrostáticos y *scrubbers*.¹⁷

La Tabla A.8 muestra la capacidad de separación de partículas y alquitranes de varios equipos de limpieza, así como la temperatura que deben alcanzar para realizar esta tarea correctamente.

*Tabla A.8. Reducción de partículas y alquitranes en varios sistemas de limpieza.*²⁵

| Sistema de limpieza | Temperatura (°C) | Reducción de partículas (%) | Reducción de alquitranes (%) |
|-----------------------------|------------------|-----------------------------|------------------------------|
| Filtro de arena | 10 - 20 | 70 - 99 | 50 - 97 |
| Torre de lavado | 50 - 60 | 60 - 98 | 10 - 25 |
| Venturi <i>scrubber</i> | – | – | 50 - 90 |
| Precipitador electrostático | 40 - 50 | > 99 | 0 - 60 |
| Filtro de tela | 130 | 70 - 95 | 0 - 50 |
| Ciclón | 130 | 85 - 90 | 30 - 70 |
| Lecho fijo adsorbente | 80 | – | 50 |
| Craqueo catalítico | 900 | – | > 95 |

A.2.2. Influencia de algunos parámetros de operación en la gasificación

Las condiciones de operación desempeñan un papel muy importante en la gasificación de biomasa, afectando a parámetros como la conversión de carbono, la composición del gas producto o la formación de alquitranes. Los factores que más influyen en el proceso son la temperatura, la presión, el tipo de agente gasificante y el tiempo de residencia, así como el uso de aditivos o catalizadores en el proceso.¹⁷ A continuación se muestran algunos de los resultados más relevantes publicados en la bibliografía en lo referente a la influencia de la temperatura y del tipo y cantidad de agente gasificante utilizado en el proceso de gasificación, por ser éstos los factores estudiados en el presente trabajo.

A.2.2.1. Efecto de la temperatura.

Para conseguir una alta conversión del carbono contenido en la biomasa y un bajo contenido de alquitranes en el gas producto se debe operar a una temperatura alta, preferiblemente por encima de los 800 °C.¹⁷ Muchos investigadores han estudiado la influencia de la temperatura en el proceso de gasificación. Baker y cols.²⁶ mostraron la relación existente entre la temperatura de reacción y el rendimiento a alquitrán (Figura A.5), trabajando en varios reactores de lecho fluidizado y estudiando también el efecto del tipo de agente gasificante. Con vapor de agua, los rendimientos máxicos a alquitrán eran del 15% a 600 °C y del 4% a 750 °C, mientras que al utilizar oxígeno puro, eran de 4,3% a 750 °C y de 1,5% a 810 °C. Por encima de 1000 °C, el rendimiento a alquitrán era inferior al 1%. Narváez y cols.²⁷ también estudiaron la gasificación de biomasa en lecho fluidizado, concluyendo que la formación de alquitranes disminuía de 19 a 5 g/m³N al pasar de 700 °C a 800 °C respectivamente, lo que suponía una reducción del 74%.

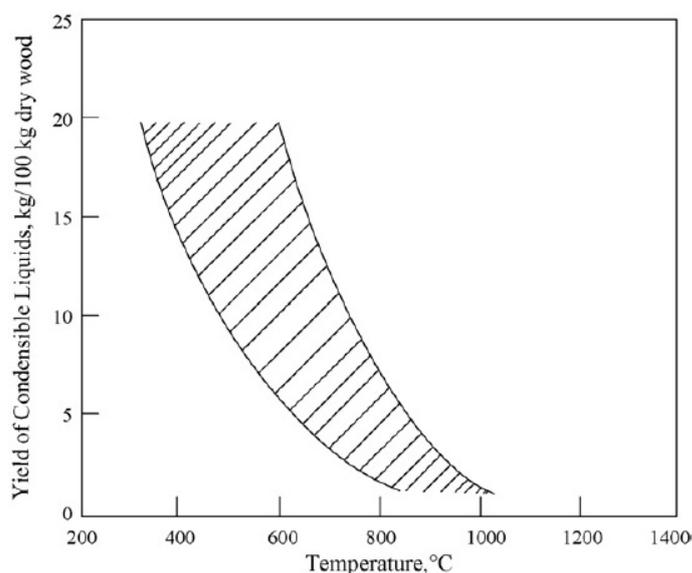


Figura A.5. Relación entre la temperatura de gasificación y el rendimiento a alquitranes (kg/100 kg de biomasa seca).²⁶

La temperatura no sólo afecta a la cantidad de alquitranes que se forman durante el proceso de gasificación, sino también a su composición, puesto que la temperatura influye en las reacciones químicas implicadas en el proceso. Kinoshita y cols.²⁸ determinaron que el número total de compuestos detectables por cromatografía de gases en los alquitranes disminuía al incrementar la temperatura durante la gasificación de biomasa en lecho fijo. Compuestos oxigenados como el fenol, cresol o benzofurano solamente existían en cantidades significativas por debajo de 800 °C. También confirmaron que las altas temperaturas favorecen la formación de algunos compuestos aromáticos sin sustituyentes como el benceno, naftaleno, fenantreno, etc. Brage y cols.²⁹ obtuvieron resultados similares durante la gasificación de madera de

abedul. Observaron una reducción casi completa del contenido de fenol y una disminución del 50% del contenido de tolueno, pero un considerable incremento de la concentración de benceno (de 14 a 24 mg/L) y naftaleno (de 2 a 8 mg/L) cuando la temperatura aumentaba de 700 °C a 900 °C.

La composición del gas producto de la gasificación también se ve afectada por la temperatura de reacción. Según algunos estudios^{14, 27, 30-32}, las temperaturas más altas favorecen tanto la formación de H₂ como el consumo de los hidrocarburos ligeros en reacciones secundarias. Al aumentar la temperatura del lecho desde 700 °C a 850 °C en un gasificador de lecho fluidizado burbujeante, Narváez y cols.²⁷ observaron un aumento en la concentración de H₂ del 5% al 10% en volumen, un aumento de CO del 12% al 18%, una ligera disminución de CO₂ del 16% al 13% y una variación casi nula en la cantidad de CH₄ y C₂H₂. El descenso en el contenido de CO₂ se explicaba teniendo en cuenta aspectos termodinámicos: el consumo de CO₂ tiene lugar mayoritariamente en la reacción de reformado en seco del CH₄ (y de otros hidrocarburos ligeros, de los alquitrans y de la biomasa) que, debido a su endotermicidad, se ve favorecida por el aumento de temperatura. Por otro lado, en la reacción de intercambio o reacción *Water Gas Shift* (WGS) se produce CO₂ y, en condiciones de equilibrio, el aumento de la temperatura desfavorece esta reacción debido a su carácter exotérmico. Es decir, termodinámicamente, el aumento de la temperatura favorece, por un lado, el consumo de CO₂ en las reacciones de reformado y, por otro lado, desfavorece su formación en la reacción WGS. En definitiva, la termodinámica indica que el aumento de la temperatura debería traducirse en un descenso en la presencia de CO₂ en el gas.

A.2.2.2. Efecto del tipo y de la cantidad de agente gasificante.

Distintos agentes gasificantes como aire, O₂ puro, vapor de agua, CO₂ y mezclas de ellos han sido utilizados por muchos investigadores y sus resultados están recogidos en la bibliografía. La selectividad de las reacciones de gasificación varía según el agente gasificante empleado, y ello afecta a la composición del gas producto y también a su poder calorífico.¹⁷ Estas y otras variables del proceso también se ven afectadas por la cantidad de agente gasificante utilizado por unidad de masa de biomasa alimentada, ya que esta relación determina la cantidad de agente gasificante disponible para llevar a cabo el proceso de gasificación.

En el caso de la gasificación con aire o con O₂ puro, una de las variables más influyentes en el proceso es la relación estequiométrica (RE), definida como el cociente entre el O₂ alimentado y el O₂ requerido para la combustión completa de la biomasa alimentada. Los estudios que se encuentran en la bibliografía demuestran que al aumentar la RE se reduce la formación de alquitrans, pero también se produce una

disminución del poder calorífico (PC) del gas producto.¹⁷ Este hecho se explica porque al aumentar la proporción de O₂ en el medio gasificante, cobran más importancia las reacciones de combustión de los gases, lo que conlleva una disminución de la concentración de H₂ y CO y un aumento de la proporción de CO₂, disminuyendo así el PC del gas; este efecto parece ser más significativo a temperaturas altas.¹⁷ Además, cuando se gasifica con aire, el efecto de dilución del gas producto por parte del N₂ también se ve incrementado al aumentar RE, disminuyendo así el PC del gas. Según Kinoshita y cols.²⁸, el rendimiento a alquitrán (y consecuentemente la concentración de alquitranes en el gas) disminuye a medida que se aumenta la RE porque hay más oxígeno disponible para reaccionar con los compuestos volátiles en la zona de pirólisis. A una temperatura de 700 °C, la concentración total de alquitrán en el gas disminuía casi un 30% cuando la RE se incrementaba de 0,22 a 0,32. Narváez y cols.²⁷ obtuvieron resultados similares durante la gasificación de serrín de pino a 800 °C, observando una concentración de alquitranes de 2-7 g/m³N cuando se incrementaba la RE hasta 0,45.

En general, en la gasificación de biomasa con aire, la RE suele variar entre 0,20 y 0,40. Cuando el gas producto va a ser quemado en cámaras de combustión, sin enfriamiento previo, el gasificador puede operar con la RE mínima (en torno a 0,20) porque los alquitranes aquí no suponen un gran problema y, de este modo, el gas puede tener el PC más alto posible, proporcionando una eficiencia térmica adecuada. En cambio, cuando es preciso que los alquitranes no estén presentes en grandes cantidades, la RE adecuada depende de la temperatura del lecho. Cuando el gasificador opera a altas temperaturas (900 °C) y se añade dolomita al mismo se produce el craqueo de los alquitranes, disminuyendo su rendimiento, por lo que se permiten valores relativamente bajos de RE (en torno a 0,25). Si la temperatura en el gasificador es inferior a 850 °C, el rendimiento a alquitranes es elevado, por lo que la RE se debe incrementar hasta 0,30-0,40 para compensar tal efecto. En general, valores de RE por debajo de 0,18 no suelen ser admisibles por la gran cantidad de alquitranes formados (sería un proceso cercano a la pirólisis), mientras que valores superiores a 0,45 no producen un gas aprovechable.²⁷

A la vista del bajo poder calorífico y de la pobre composición del gas producto obtenido en la gasificación con aire, varios investigadores han centrado sus estudios en el uso de otros agentes gasificantes. Varios de ellos^{31, 32} utilizaron vapor de agua en sus estudios y observaron que la distribución de productos gaseosos era muy diferente: el gas estaba prácticamente libre de N₂ y la proporción volumétrica de H₂ podía llegar hasta el 50%. Herguido y cols.³¹ observaron un claro aumento de la concentración de H₂, que alcanzó hasta un 60%, un incremento en la concentración de CO₂ (del 10% al 30%), un pronunciado descenso en la concentración de CO (del 35% al 10%), una ligera disminución en la proporción de CH₄ y prácticamente ninguna variación en las fracciones de C₂H_x (C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆) cuando la relación kg de vapor de agua/kg de biomasa

aumentaba de 0,5 a 2,5. A pesar de la drástica reducción de la formación de alquitranes (desde un rendimiento del 8% con una relación vapor/biomasa de 0,5 hasta un rendimiento casi nulo para una relación de 2,5), observaron un fuerte descenso en el poder calorífico del gas, lo que justificaron por la disminución de la cantidad de CO en el gas. Franco y cols.³² llevaron a cabo la gasificación de biomasa de origen forestal (residuos de madera de pino, eucalipto y roble) con vapor de agua, produciendo un gas con un poder calorífico medio. El aumento de temperatura desde 730 °C hasta 850 °C provocó un aumento en la concentración de H₂ del 10-20% y una disminución de los hidrocarburos más pesados del 3-5%, según los distintos tipos de biomasa utilizados. Encontraron también valores óptimos de la relación kg de vapor/kg de biomasa en torno a 0,6-0,7 para los que la conversión de carbono, el rendimiento energético y el rendimiento a gas eran mayores.

En el caso de la gasificación con vapor de agua el proceso es globalmente endotérmico, por lo que se requiere un aporte externo y continuo de energía, siendo necesario diseñar un sistema de calentamiento más o menos complejo. No obstante, el uso de cierta cantidad de O₂ añadida al medio gasificante puede proporcionar la energía necesaria para que la gasificación se convierta en un proceso autotérmico. En este caso, en el que el agente gasificante es una mezcla de O₂ y vapor de agua, se suele definir un nuevo parámetro con el nombre de relación gasificante (RG), calculado como (kg de vapor de agua + kg de O₂)/kg de biomasa.¹⁷ Varios investigadores han utilizado mezclas de vapor de agua y O₂ en la gasificación de biomasa. Aznar y cols.³³ observaron una reducción en la formación de alquitranes de más del 85% al aumentar la RG de 0,7 a 1,2. Asimismo, comprobaron que el efecto de la temperatura en la formación de alquitranes era más significativo cuando se trabajaba con valores bajos de RG (< 1,0). Por otro lado, cuando incrementaron la RG desde 0,6 hasta 1,7 observaron los siguientes cambios en la composición del gas producto: descenso de la concentración de H₂ del 29% al 13%, descenso en el contenido de CO del 50% al 30%, aumento del contenido de CO₂ del 14% al 37% y una ligera disminución de la concentración de CH₄ del 7% al 5%, así como de los hidrocarburos ligeros (del 3,5% al 2,3%). Gil y cols.³⁴ continuaron con este estudio utilizando distintos valores de RG y de relación molar H₂O/O₂. Para la gasificación con mezclas de vapor de agua y O₂, estos autores recomiendan una relación molar H₂O/O₂ en torno a 3, una temperatura entre 800 °C y 860 °C y una RG de 0,8 a 1,2. Estos rangos de trabajo recomendados para la gasificación de biomasa por estos autores son muy similares a los elegidos para su estudio en el proceso que aquí se plantea: gasificación de *char* derivado de la pirólisis de lodo de depuradora.

En las Tablas A.9 y A.10 se reflejan los principales resultados obtenidos por Gil y cols.³⁴ en relación a la influencia del tipo de agente gasificante y de las condiciones de operación en algunos parámetros relativos al gas producto de la gasificación.

Tabla A.9. Resultados de algunos parámetros de la gasificación para distintos agentes gasificantes.³⁴

| Parámetro | Aire RE = 0,30 | Vapor de agua -O ₂ RG = 0,90 H ₂ O/O ₂ = 3 | Vapor de agua kg vapor/kg residuo daf* = 0,9 |
|---|-------------------|---|--|
| H ₂ (% vol., base seca) | 8–10 | 25–30 | 53–54 |
| CO (% vol., base seca) | 16–18 | 43–47 | 21–22 |
| PCI (MJ/m ³ N, base seca) | 4,5–6,5 | 12,5–13,0 | 12,7–13,3 |
| Rendimiento a gas (m ³ N/kg residuo daf*) | 1,7–2,0 | 1,0–1,1 | 1,3–1,4 |
| Rendimiento a tar (m ³ N/kg residuo daf*) | 6–30 | 8–40 | 70 |
| Contenido en tar (g/m ³ N) | 2–20 | 4–30 | 30–80 |

* kg residuo daf = kg de residuo libre de cenizas y humedad (daf = dry and ash free)

Tabla A.10. Condiciones de operación y composición del gas producto típicos en la gasificación en lecho fluidizado burbujeante.³⁴

| | Aire | Vapor de agua | Vapor de agua-O ₂ |
|--|-----------|---------------|------------------------------|
| Condiciones de operación | | | |
| RE | 0,18–0,45 | 0 | 0,24–0,51 |
| Relación V/B* | 0,08–0,66 | 0,53–1,10 | 0,48–1,11 |
| T (°C) | 780–830 | 750–780 | 785–830 |
| Composición del gas | | | |
| H ₂ (% vol.) | 5,0–16,3 | 38–56 | 13,8–31,7 |
| CO (% vol.) | 9,9–22,4 | 17–32 | 42,5–52,0 |
| CO ₂ (% vol.) | 9,0–19,4 | 13–17 | 14,4–36,3 |
| CH ₄ (% vol.) | 2,2–6,2 | 7–12 | 6,0–7,5 |
| C ₂ H _n (% vol.) | 0,2–3,3 | 2,1–2,3 | 2,5–3,6 |
| N ₂ (% vol.) | 41,6–61,6 | 0 | 0 |
| Rendimientos | | | |
| Tar (g/kg daf) | 3,7–61,9 | 60–95 | 2,2–46 |
| Gas (m ³ N/kg daf) | 1,25–2,45 | 1,3–1,6 | 0,86–1,14 |
| PCI (MJ/m ³ N) | 3,7–8,4 | 12,2–13,8 | 10,3–13,5 |

*V/B = kg vapor/kg biomasa daf

En los datos de estas tablas se observa que, aunque en la gasificación con aire se consigue un mayor rendimiento a gas, tanto la composición como el poder calorífico del mismo son bastante más pobres que en el caso de la gasificación con vapor de agua o con mezclas vapor de agua y O₂. También cabe destacar el alto rendimiento a alquitranes y, consecuentemente, el gran contenido de los mismos en el gas producto de la gasificación con vapor de agua. Por estas razones se ha decidido trabajar con mezclas vapor de agua y aire como agente gasificante para llevar a cabo los experimentos del presente trabajo, en lugar de usar solamente vapor de agua o aire.

A.2.3. Gasificación de *char* de pirólisis de la biomasa

La gasificación del *char* resultante de la pirólisis de lodos de depuradora es el proceso en el que se ha centrado el estudio experimental que compone el presente trabajo. La finalidad del estudio es comprobar el potencial de dicho residuo, de cara a su aprovechamiento mediante la tecnología de gasificación, ya sea como fuente de energía o bien como materia prima para producir un gas de síntesis de composición adecuada que pueda ser empleado en ciertos procesos químicos industriales.

Como ya se ha explicado anteriormente, la pirólisis consiste en la descomposición térmica de un material en atmósfera inerte. En la pirólisis de la biomasa, su contenido en materia volátil se reduce, desprendiendo gases (CO , CO_2 , H_2 e hidrocarburos ligeros como CH_4 y C_2H_x), vapor de agua y vapores orgánicos condensables, convirtiendo así la biomasa en un residuo sólido carbonoso (*char*). Tras la condensación de los vapores orgánicos y del vapor de agua, se obtiene el producto líquido de la pirólisis (*bio-oil*). Los tres productos obtenidos (gas, líquido y sólido) tienen cierto contenido energético por lo que, a priori, podría plantearse su uso como combustibles. Además, en el caso del producto sólido, su contenido en carbono le convierte en una posible materia prima para la preparación de carbones activos, pero también puede plantearse su aprovechamiento energético mediante procesos como la combustión o la gasificación.³⁵

Una de las ventajas que presenta la gasificación de *char* sobre la gasificación directa de biomasa es la menor formación de alquitranes en el proceso. La mayoría de las biomásas tienen un elevado contenido en materia volátil, por lo que cuando se someten directamente al proceso de pirólisis se obtiene normalmente un gas rico en vapor de agua y óxidos de carbono, resultando un poder calorífico generalmente muy bajo. Sin embargo, en el caso de la gasificación de *char*, el producto gaseoso posee un poder calorífico mucho mayor. Además, como la mayor parte del contenido en materia volátil de la biomasa se elimina durante la pirólisis para obtener el *char*, la formación de alquitranes en el proceso es muy inferior.³⁶

Debido al tratamiento térmico efectuado durante la pirólisis, en la que se eliminan la humedad y parte de la materia volátil contenidas en la biomasa, el *char* resultante muestra propiedades distintas a las de la biomasa original. Las diferencias más notables se manifiestan en la porosidad, el área superficial, la estructura de los poros (microporos, mesoporos y macroporos) y en propiedades químicas tales como la composición, el análisis elemental o el contenido en cenizas. El rendimiento a *char* y su reactividad se ven fuertemente influenciados por las condiciones en las que se lleva a cabo la pirólisis y por el origen de la biomasa utilizada. Además, la interacción de los

compuestos volátiles con el residuo sólido juega un importante papel en el rendimiento a *char*.³⁶

Son varios los estudios publicados sobre la gasificación del *char* procedente de la pirólisis de distintos tipos de biomasa, utilizando distintos tipos de reactores y de agentes gasificantes. Por ejemplo, Yan y cols.³⁵ llevaron a cabo la gasificación de *char* de serrín de pino con vapor de agua en un reactor de lecho fijo, comprobando que la temperatura y la relación kg vapor/kg *char* eran factores determinantes en el proceso. Los resultados mostraron que el rendimiento a gas y la conversión de carbono aumentaban con la temperatura, mientras que una cantidad excesiva de vapor contribuía a disminuir ambos parámetros. Los valores óptimos de rendimiento y conversión se conseguían con una temperatura de 850 °C y una relación kg vapor/kg *char* igual a 0,165. Los mismos parámetros fueron estudiados por Chaudhari y cols.³⁷ en la gasificación de *char* de bagazo y *char* comercial, utilizando el mismo tipo de reactor y también vapor de agua como agente gasificante. A una temperatura de 800 °C y trabajando con una relación kg vapor/kg *char* igual a 0,167 obtuvieron un gas con un contenido en H₂+CO (gas de síntesis) de 80-88 % para el *char* de bagazo y 77-84 % para el *char* comercial, y con un poder calorífico de 10,1-10,8 MJ/m³N para el *char* de bagazo y 9,3-10,4 MJ/m³N para el *char* comercial.

Otros investigadores han optado por utilizar aire o CO₂ como agentes gasificantes en la gasificación de distintos tipos de *char*. Mohd Salleh y cols.³⁸ comprobaron que la temperatura era un factor determinante en el proceso de gasificación con aire del *char* de racimos de fruta vacíos. El rendimiento a gas ascendía notablemente del 6% al 42%, con un valor óptimo del 28% para el contenido de H₂, cuando la temperatura se incrementaba de 500 °C a 850 °C. Mitsuoka y cols.³⁹ realizaron un estudio en termobalanza de la gasificación del *char* derivado de una especie de ciprés japonés (*hinoki*), utilizando mezclas de CO₂ y N₂ en proporciones del 20% al 80% vol. como agente gasificante y en un rango de temperaturas desde los 850 °C hasta los 1000 °C. Observaron que la presencia de compuestos de metales alcalinos como K y Ca mejoraba la reactividad del contenido orgánico del *char*, acelerando catalíticamente su gasificación. Además comprobaron que al incrementar la concentración del agente gasificante, en este caso CO₂, la velocidad de gasificación aumentaba en un rango de temperaturas alto (900 °C-1000 °C). Sin embargo, para temperaturas más bajas (850 °C) y con concentraciones de CO₂ altas (80% vol.) la velocidad de gasificación se veía claramente disminuida. Este hecho lo justificaron como consecuencia del efecto de inhibición del CO (producto de la gasificación): la actividad catalítica de los metales alcalinos desproporciona el CO en C y CO₂, afectando a la capacidad gasificante del CO₂ y disminuyendo la velocidad del proceso. Para comprobar esta hipótesis llevaron a cabo la gasificación de *char* en termobalanza introduciendo un 10% de CO en la mezcla gasificante, encontrando que se producía un aumento de peso

en la muestra de *char* inicial como resultado de la deposición de carbono a causa de la desproporción del CO. Este efecto de inhibición del CO puede ser solucionado de forma sencilla llevando a cabo la gasificación a una temperatura más alta.

En el caso concreto de la gasificación de *char* procedente de la pirólisis de lodos de depuradora apenas se encuentran estudios en la bibliografía. Los únicos estudios encontrados han sido los realizados por Nilsson y cols.^{40, 41} Estos autores emplearon un reactor de lecho fluidizado, utilizando mezclas de CO_2+N_2 y $\text{H}_2\text{O}+\text{N}_2$ como agentes gasificantes, en un rango de temperaturas de 800 °C a 900 °C. Centrarón su estudio en la determinación de la reactividad y el grado de conversión del *char* para cada uno de los agentes gasificantes, encontrando que la reactividad del *char* para la mezcla $\text{H}_2\text{O}+\text{N}_2$ era tres veces mayor que para la mezcla de CO_2+N_2 . Demostraron también que el método de preparación del *char* afecta ampliamente a su reactividad, destacando la importancia de generar el *char* en unas condiciones similares a las que va a ser gasificado. En un segundo estudio, Nilsson y cols.⁴¹ estudiaron también la velocidad de gasificación del mismo tipo de *char* en lecho fluidizado y en el mismo rango de temperaturas, pero usando esta vez una mezcla de $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{N}_2$ como agente gasificante. Para una cantidad fija de H_2O , el grado de conversión aumentaba progresivamente conforme se incrementaba la cantidad de CO_2 en la mezcla. Comparando estos resultados con los de su anterior estudio, donde utilizaban mezclas gasificantes con un solo agente reactivo (CO_2 o H_2O , mezclado con N_2) encontraron que la velocidad global de gasificación con la mezcla de $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{N}_2$ era aproximadamente igual a la suma de las velocidades de reacción individuales con CO_2 y H_2O .

ANEXO B. METODOLOGÍA Y SISTEMA EXPERIMENTAL

B.1. MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS

En este apartado se describen los materiales empleados como materia prima en los experimentos realizados.

B.1.1. Lodo de depuradora

El *char* que constituye la materia prima para el proceso de gasificación estudiado en el presente proyecto es el residuo sólido obtenido en diversos experimentos de pirólisis de lodo de depuradora. Concretamente el lodo que se utilizó procede de la Estación Depuradora de Aguas Residuales de Butarque, en Madrid. En esta planta las aguas se someten a un tratamiento biológico de lodos activos (proceso aerobio). Seguidamente los lodos obtenidos se estabilizan mediante digestión anaerobia, se deshidratan mediante centrifugación y filtros banda y se someten a secado térmico (110 °C) para eliminar gran parte de la humedad. El producto resultante es un sólido granular de unos 5 mm de diámetro.

A continuación se muestra una breve caracterización de dicho lodo, que incluye su análisis elemental (Tabla B.1), análisis inmediato (Tabla B.2) y poder calorífico (Tabla B.3). Dichos análisis se han realizado en el Servicio de Análisis del Instituto de Carboquímica del CSIC, en Zaragoza.

Tabla B.1. Análisis inmediato del lodo (% en masa en base húmeda y con cenizas).

| | Norma analítica | % en masa |
|--------------|-----------------|-----------|
| Humedad | ISO-581-1981 | 6,48 |
| Cenizas | ISO-1171-1976 | 39,04 |
| Volátiles | ISO-5623-1974 | 50,09 |
| Carbono fijo | — | 4,40 |

Tabla B.2. Análisis elemental del lodo (% en masa en base húmeda y con cenizas; determinado mediante un analizador elemental Carlo Erba 1108).

| | % en masa |
|------------|-----------|
| Carbono | 29,50 |
| Hidrógeno* | 4,67 |
| Nitrógeno | 5,27 |
| Azufre | 1,31 |

*incluye el hidrógeno de la humedad

Tabla B.3. Poder calorífico del lodo (MJ/kg de lodo, determinado mediante un calorímetro isoperibólico IKA A-2000).

| | Norma analítica | MJ/kg |
|-----|-----------------|-------|
| PCI | ASTM-3286-96 | 11,76 |

B.1.2. Char procedente de la pirólisis de lodo

La materia prima para el presente estudio de gasificación es el *char* procedente de la pirólisis de lodo. Todo el *char* que se ha utilizado como alimentación para el proceso se obtuvo bajo las mismas condiciones de operación, trabajando en lecho fluidizado y con una temperatura de pirólisis de 530 °C.

En las Tablas B.4, B.5 y B.6 se muestran, respectivamente, el análisis inmediato, análisis elemental y poder calorífico de una muestra representativa del *char*.

Tabla B.4. Análisis inmediato del *char* de pirólisis del lodo (% en masa en base húmeda y con cenizas).

| | Norma analítica | % en masa |
|--------------|-----------------|-----------|
| Humedad | ISO-589-1981 | 1,70 |
| Cenizas | ISO-1171-1976 | 74,20 |
| Volátiles | ISO-5623-1974 | 15,02 |
| Carbono fijo | --- | 9,08 |

Tabla B.5. Análisis elemental del *char* de pirólisis del lodo (% en masa en base húmeda y con cenizas; determinado mediante un analizador elemental Carlo Erba 1108).

| | % en masa |
|------------|-----------|
| Carbono | 15,49 |
| Hidrógeno* | 0,97 |
| Nitrógeno | 1,85 |
| Azufre | 0,35 |

*incluye el hidrógeno de la humedad

Tabla B.6. Poder calorífico del *char* de pirólisis del lodo (MJ/kg de *char*, determinado mediante un calorímetro isoperibólico IKA A-2000).

| | Norma analítica | MJ/kg |
|-----|-----------------|-------|
| PCI | ASTM-3286-96 | 4,96 |

B.1.3. Corrientes gaseosas

Durante la realización de los experimentos se han utilizado diversas corrientes gaseosas:

- N₂, que se hace circular a través de la instalación durante la fase de calentamiento del reactor.

- Aire comprimido, que es aire atmosférico captado gracias a la ayuda de un compresor. Forma parte de la mezcla utilizada como agente gasificante.
- O₂ puro, que se utiliza en algunos casos para enriquecer el aire introducido para la gasificación.
- Vapor de agua, que se obtiene mediante la evaporación de un caudal continuo de agua. Se alimenta junto al aire (o aire enriquecido) como parte de la mezcla gasificante.

B.2. INSTALACIÓN Y EQUIPOS UTILIZADOS

En este apartado se detallan las partes de las que se compone la instalación experimental, así como los equipos utilizados en los diversos análisis.

B.2.1. Instalación experimental

Los experimentos se han llevado a cabo en una instalación a escala de laboratorio perteneciente al Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A). La planta se compone de un lecho fluidizado que opera a presión atmosférica y permite tanto la entrada en continuo de la alimentación como la salida, también en continuo, de los sólidos acumulados en el reactor. En la Figura B.1 se muestra un esquema de dicha instalación. A continuación se describen, por separado, cada una de las partes que la componen.

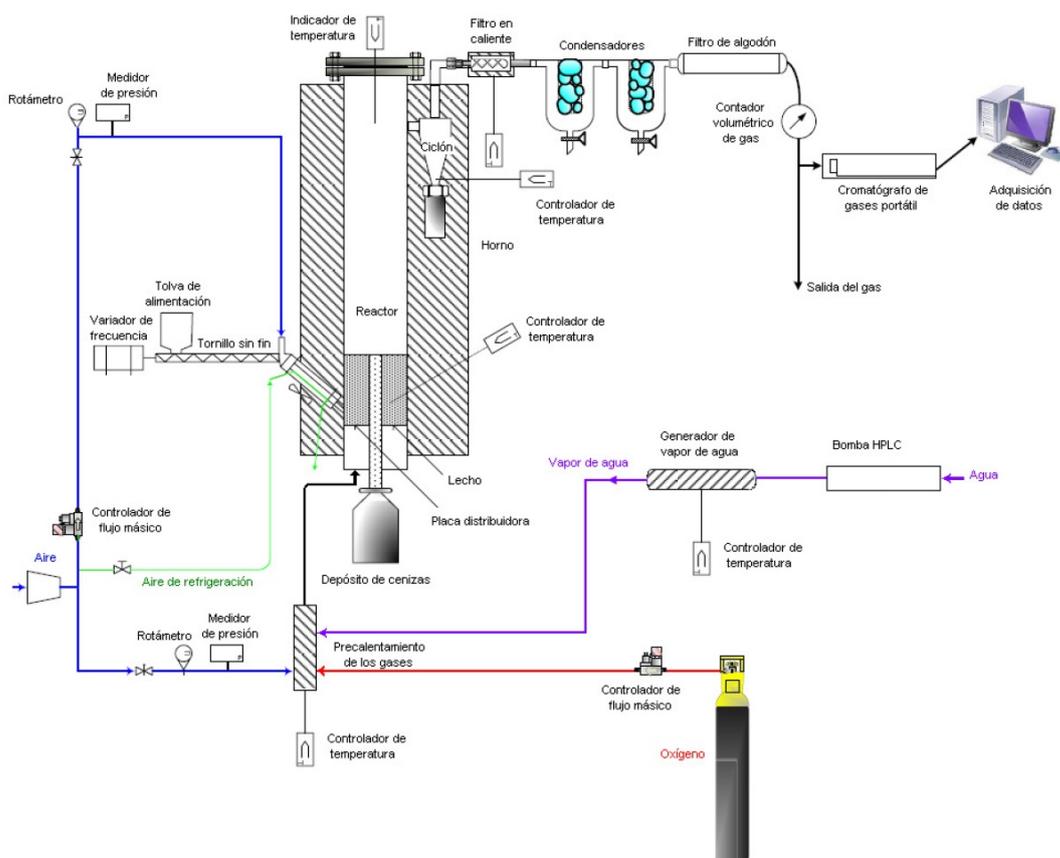


Figura B.1. Esquema de la instalación experimental de lecho fluidizado.

- **Reactor de gasificación**

El reactor de lecho fluidizado está construido en acero inoxidable refractario AISI 310. El cuerpo del reactor tiene 1270 mm de altura y su sección varía a lo largo del mismo: la zona del lecho tiene un diámetro de 40 mm y en la zona superior del reactor (*freeboard*) éste se amplía hasta 70 mm. A una altura de 340 mm sobre la base está situada la placa distribuidora, del mismo material que el reactor y perforada con orificios de 1 mm de diámetro.

El reactor dispone de una tubería, situada 310 mm por encima de la placa distribuidora, que sirve como rebozadero para el sólido acumulado en el reactor, que acaba siendo recogido en un depósito lateral. Es decir, la altura del lecho de reacción es de unos 300 mm.

En la Figura B.2 se representa un diagrama del reactor con todas sus cotas. Las zonas rayadas que aparecen en dicha figura muestran la situación de las resistencias eléctricas por medio de las cuales se calientan las principales partes del reactor hasta las temperaturas deseadas.

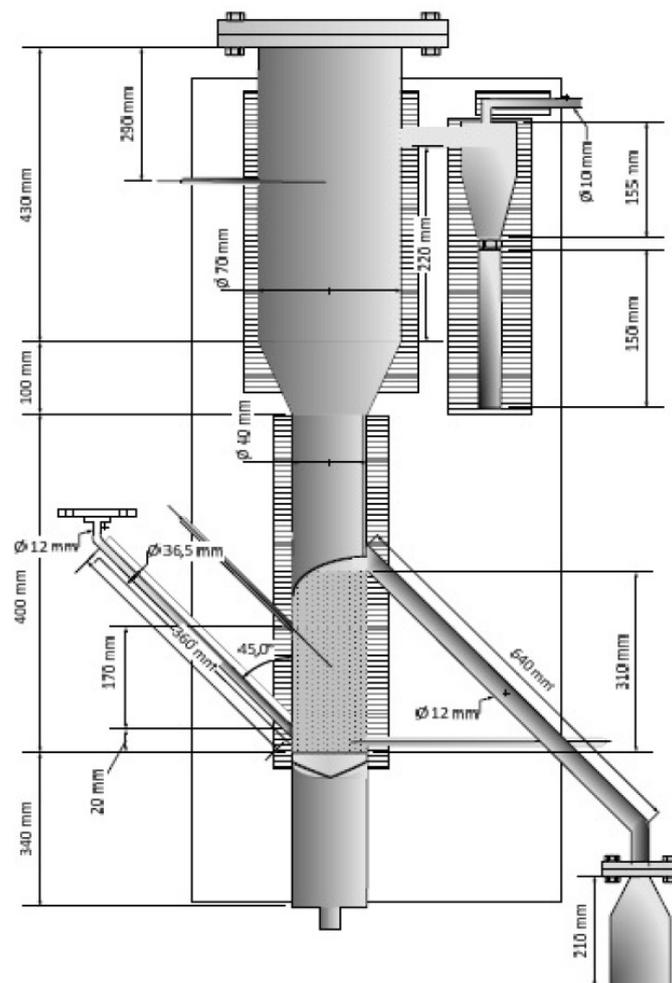


Figura B.2. Diagrama acotado del reactor de gasificación.

- **Alimentación del sólido**

Una cantidad exactamente conocida de *char* se encuentra almacenada en una tolva antes de su entrada al gasificador (Figura B.3). La tolva está provista de un tornillo sinfín que gira accionado por un motor, dispensando el sólido de forma continua por el interior del tubo de entrada al reactor. El caudal de *char* alimentado puede modificarse con el sistema electrónico de variación de frecuencia del motor. En todos los experimentos realizados el caudal de sólido se ha mantenido constante en torno a 2 g/min.

La alimentación procedente de la tolva entra lateralmente al reactor a través de un tubo inclinado 45° que conecta con la parte inferior del lecho, 20 mm por encima de la placa distribuidora. Para evitar la pirólisis del *char* antes de su llegada al lecho, dicho conducto está refrigerado por una corriente de aire comprimido que circula por una camisa exterior del tubo. El conducto de entrada dispone también de un sistema vibrador que evita que el sólido forme aglomeraciones o se quede adherido a las paredes del tubo. Además, para facilitar la circulación del sólido a través del conducto de entrada, se inyecta una corriente auxiliar de aire junto al sólido. Este aire es parte del aire necesario para la gasificación y constituye, aproximadamente, un tercio del mismo.

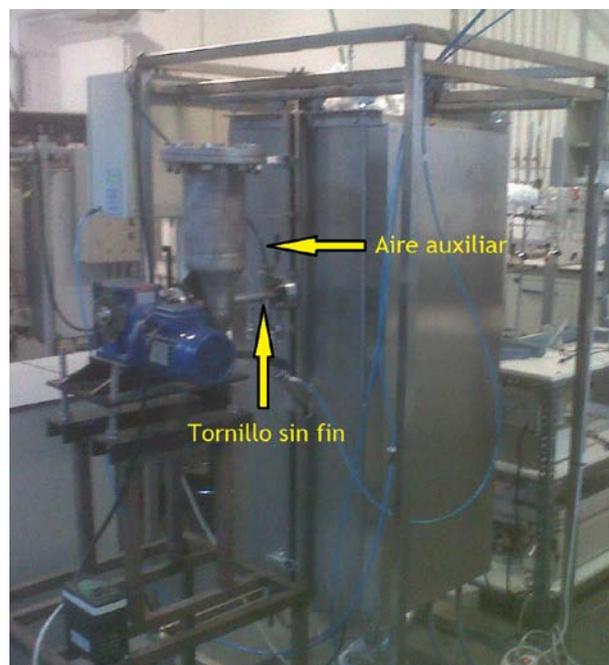


Figura B.3. Tolva de alimentación del sólido.

- **Alimentación de corrientes gaseosas**

El caudal de aire necesario para la gasificación se regula mediante un controlador de flujo másico. Mediante dos rotámetros distintos, este caudal se introduce al reactor por dos vías separadas: dos terceras partes de la cantidad total de aire entran por la parte inferior del reactor a través de la placa distribuidora (aire primario) y el tercio restante, como se ha explicado anteriormente, se introduce junto con el sólido alimentado (aire auxiliar). Ambas entradas de aire cuentan con sendos manómetros que permiten detectar posibles subidas de presión ocasionadas por alguna obstrucción en las tuberías del sistema.

El agente gasificante utilizado en este trabajo han sido distintas mezclas de aire, vapor de agua y O_2 (este último se ha añadido en los casos con mayor requerimiento de O_2 para enriquecer el aire y evitar así un exceso de N_2 en el proceso). El caudal de O_2 necesario en cada caso se regula también mediante un controlador de flujo másico.

Por su parte, la alimentación de vapor de agua requiere un sistema más complejo que las demás corrientes de gas. Se ha utilizado una bomba de HPLC para regular el caudal de agua líquida correspondiente al caudal másico de vapor necesario. El agua líquida circula a través de un tubo de acero inoxidable de 1/8" de diámetro, que se encuentra enrollado alrededor de una resistencia cilíndrica, y todo ello aislado con fibra de cuarzo para minimizar las pérdidas de calor (Figura B.4). Gracias al contacto entre el tubo por donde circula el agua y la resistencia, que se mantiene a 250 °C gracias a un controlador PID, el agua abandona el tubo en forma de vapor.



Figura B.4. Sistema de generación de vapor de agua.

El O_2 y el vapor de agua se alimentan por la parte inferior del reactor junto con las dos terceras partes del aire necesario. Las tres corrientes se mezclan antes de entrar al gasificador, precalentando el O_2 y el aire para evitar la condensación del vapor de agua.

- **Horno**

El cuerpo del reactor se encuentra montado dentro de un horno eléctrico que posee tres zonas independientes de calefacción: una correspondiente al lecho, otra para la parte del *freeboard* y otra para el ciclón. Las temperaturas en el lecho y en el *freeboard* se regulan mediante controladores PID, que utilizan termopares tipo K de 1/16" de diámetro para medir la temperatura. Sus correspondientes resistencias eléctricas están conectadas a unos controladores de seguridad, que evitan sobrepasar una temperatura límite. El control de la temperatura en el ciclón se realiza mediante otro controlador PID, que emplea un termopar ubicado en el exterior del ciclón, junto a su correspondiente resistencia.

- **Sistema de limpieza de partículas**

Los gases y vapores de reacción salen por la parte superior del reactor y pasan a través de un ciclón (Figura B.5.a), que separa y recoge parte de las partículas sólidas que hayan podido ser elutriadas del reactor.

A continuación, los gases y vapores atraviesan un filtro en caliente (Figura B.5.b) formado por un cartucho de celulosa capaz de retener partículas de hasta 0,8 μm . Este cartucho se coloca en el interior de un recipiente cilíndrico de acero inoxidable, que obliga a que toda la corriente gaseosa pase a su través.

Tanto el ciclón como el filtro en caliente se mantienen a una temperatura de 450 °C con el fin de evitar la condensación de los alquitranes. El ciclón se calienta mediante una de las resistencias que forman parte del horno y el filtro mediante dos resistencias en forma de abrazadera, reguladas mediante un controlador de temperatura PID.

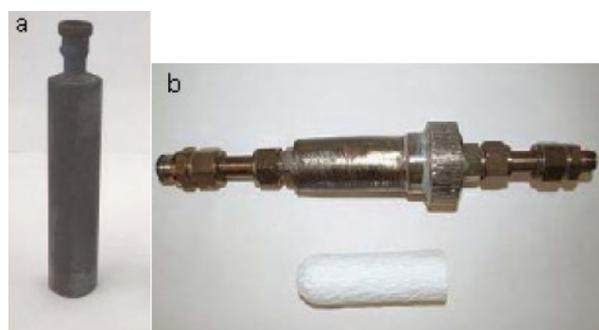


Figura B.5. (a) Recipiente del ciclón; (b) Filtro en caliente: recipiente y cartucho de celulosa.

- **Sistema de recogida de los compuestos condensables**

Tras abandonar el sistema de limpieza de partículas, la corriente gaseosa atraviesa el sistema de recogida de los productos condensables, principalmente agua y alquitranes. Este sistema se compone de una serie de dos condensadores y un filtro de algodón. En los condensadores (Figura B.6) se produce el enfriamiento del gas hasta aproximadamente los 0 °C mediante un baño de hielo introducido en la parte central de los mismos. Cuando los vapores entran en contacto con la pared interior del condensador se enfrían, condensan y se recogen en la parte inferior del propio condensador. Seguidamente, el filtro de algodón retiene la humedad y las nieblas de alquitranes que han sido arrastrados por la corriente gaseosa.



Figura B.6. Sistema de condensación (Izda.) y detalle del condensador (Dcha.).

Una vez limpio y seco, el gas pasa por un contador volumétrico de gas mediante el cual se mide el volumen de gas producido (a temperatura ambiente) y, a continuación, se analiza su composición en un cromatógrafo de gases portátil.

B.2.2. Equipos de análisis

A continuación se describen los equipos utilizados para analizar los productos obtenidos en la gasificación del *char*.

- **Cromatógrafo de gases portátil (Micro-GC)**

Para realizar el análisis en continuo de la composición de los gases de salida del gasificador se utiliza un cromatógrafo de gases portátil de la marca Agilent (modelo 3000A). Este equipo integra dos canales de análisis independientes, con un inyector común a ambos, columnas capilares en paralelo (una tipo Plot U y la otra tipo tamiz molecular) y dos detectores de conductividad térmica (TCD). Los gases portadores son helio para el canal con columna Plot U y argón para la columna de tamiz molecular,

ambos gases de alta pureza. El control de la temperatura, la presión y el flujo de análisis es electrónico y automático, sin necesidad de intervención del usuario entre los análisis.

Los parámetros de operación del método seleccionado en el cromatógrafo son:

- Temperatura de los inyectores: 100 °C
- Tiempo de inyección: 100 ms
- Presión en las columnas: 25 psi en la columna de tamiz molecular y 15 psi en la columna Plot U.
- Temperatura de las columnas: 75 °C
- Tiempo de análisis: 240 s
- Tiempo de retrolimpieza: 10 s

Este método de trabajo permite analizar muestras de gas cada cuatro minutos aproximadamente.

El cromatógrafo está conectado a un ordenador que tiene instalado el software necesario (Agilent Cerity QA/QC) para el procesado de los cromatogramas obtenidos. En el informe de resultados que proporciona este programa informático aparecen tabulados los datos numéricos de interés por componentes (% en volumen de H₂, O₂, CO, CH₄, CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂ y H₂S o tiempo de retención, entre otros) junto al correspondiente cromatograma.

- **Valorador Karl-Fischer**

Para determinar el contenido en agua de los condensados recogidos se utilizó el método de titulación Karl-Fischer (KF). Se trata de un método estándar de laboratorio (ASTM D-1744) que se sirve de una valoración volumétrica para determinar el contenido en agua de una muestra. Un electrodo doble de platino permite seguir la evolución de la valoración y detectar el fin de la misma. El equipo utilizado es un modelo Mettler Toledo V-20 y los reactivos empleados son especiales para la determinación de agua mediante KF en muestras con cetonas y aldehídos.

Una vez determinado el porcentaje de agua en el condensado, se puede obtener el contenido en alquitranes por diferencia.

- **Analizador de Carbono Orgánico Total (TOC)**

Para determinar la cantidad de carbono orgánico que contienen las muestras de producto condensado se utiliza un analizador de carbono orgánico total (TOC) de la marca Shimadzu, modelo TOC-L CSH/CSN. Este equipo utiliza un método basado en la

oxidación catalítica de las muestras a 680 °C. El catalizador de platino se encuentra en el interior de un tubo, y en él se consigue la combustión completa de las muestras calentándolas hasta dicha temperatura en una atmósfera rica en oxígeno. El CO₂ generado en la oxidación del carbono se enfría, se seca y se determina con un detector de infrarrojos no dispersivo (NDIR). Gracias a la alta sensibilidad de este tipo de detector, el límite de detección es tan sólo de 4 µg/L, ampliando el rango de medida hasta 30.000 mg/L.

Este equipo realiza dos análisis consecutivos: primero determina la cantidad de carbono total (TC) de la muestra y, a continuación, mide la cantidad de carbono inorgánico (IC) presente. La concentración de TOC (carbono orgánico total) se calcula por diferencia.

- **Cromatógrafo de gases para la determinación del carbono aportado por el metanol**

Parte del carbono presente en las muestras líquidas procede del metanol utilizado durante la recogida y limpieza de los condensadores. Aunque las muestras para el análisis del TOC fueron previamente sometidas a evaporación para eliminar la mayor parte del metanol (45 °C durante varias horas), la evaporación del mismo no fue completa y, por tanto, se hizo necesario cuantificar la cantidad de metanol persistente en esas muestras tras la etapa de evaporación. De este modo se puede conocer qué fracción del carbono detectado por el analizador TOC se corresponde con la presencia de metanol en cada muestra.

Para cuantificar la cantidad de metanol se utilizó un cromatógrafo GC-FID Agilent, modelo 7820 A. Este cromatógrafo dispone de una columna capilar de polietilenglicol modificado con ácido nítrico, ligada y entrecruzada y de alta polaridad. Tiene 50 m de longitud, 200 µm de diámetro interno y 0,33 µm de grosor de la película de relleno.

Los principales parámetros del método utilizado son:

- Temperatura del inyector: 300 °C
- Temperatura del detector: 300 °C
- Gas portador: Helio
- Caudal de gas portador: 1 mL/min
- Rampa de calentamiento del horno: la temperatura se mantiene a 60 °C durante 4 minutos; después se establece una rampa de 50 °C/min hasta alcanzar los 240 °C, temperatura que se mantiene durante 12 minutos más.
- La inyección se realiza en *split* con una proporción de 25 a 1.

B.3. CÁLCULOS PREVIOS PARA LOS CAUDALES DE GASES ALIMENTAR

A continuación se describen los cálculos previos que fueron necesarios para fijar los caudales de gases requeridos en cada experimento.

El contenido en materia orgánica (volátiles + carbono fijo) del *char* de pirólisis de lodo es de 24,1% (Tabla B.4). Por otro lado, la cantidad de agente gasificante introducida depende de la RG fijada en cada experimento. Por ejemplo, para una RG de 0,8 g/g *char* libre de cenizas y humedad, se necesitan $0,8 \cdot 0,241 = 0,193$ g de agente gasificante (vapor de agua y O₂) por cada gramo de *char* alimentado. Teniendo en cuenta la composición de la mezcla gasificante deseada se puede calcular el caudal másico de vapor de agua y de O₂ a introducir, simplemente multiplicando la cantidad total de agente gasificante a introducir por sus respectivos porcentajes en masa. Por ejemplo, si se desea trabajar con una mezcla gasificante que contenga 35% vapor de agua - 65% O₂ (que es el caso para el que la relación molar H₂O/O₂ es igual a 1), la relación entre el vapor de agua y el *char* será de $0,35 \cdot 0,193 = 0,067$ g H₂O_{(v)g} *char*. Como se conoce el caudal de *char* alimentado (2 g/min), el caudal de vapor de agua (g H₂O_{(v)min}) que debe introducirse se obtendrá multiplicando el caudal de *char* por la relación másica entre el vapor de agua y el *char* (en este caso concreto, 0,067 g H₂O_{(v)g} *char*). Lo mismo se aplica al O₂, pero teniendo en cuenta que, en este caso, su proporción másica sería del 65%.

Parte del O₂ necesario se aporta mediante la alimentación de aire, fijándose un caudal de 0,461 LN aire/min para todos los experimentos (que viene fijado por el mínimo requerimiento de O₂ en dos de los experimentos). Con este caudal se alimentan 0,097 LN O₂/min (0,138 g O₂/min). El O₂ restante hasta completar el caudal total necesario en cada caso se consigue alimentando O₂ puro. Para calcular la cantidad exacta de O₂ puro que debe alimentarse se procede de la siguiente manera: una vez hallado el caudal de O₂ que debe introducirse (LN O₂/min), se calculan los moles de O₂/min; sabiendo que el aire contiene un 21% de O₂, se hallan los moles de aire/min que serían necesarios para aportarlo y de ahí, los LN aire/min. Como este valor es superior a los 0,461 LN aire/min fijados, por diferencia con dicho caudal se obtiene la cantidad de aire "extra" que contiene el O₂ "extra" necesario. En lugar de añadir ese aire "extra", se añade su equivalente en O₂ puro. De esta forma, en todos los experimentos se tiene el mismo efecto de dilución en el gas producto por parte del N₂ (ya que la cantidad de éste alimentada al reactor es siempre la misma) y se evita modificar en gran medida la velocidad de fluidización, que se mantiene en torno a $u_f/u_{mf} = 2-3$.

Estos cálculos se repiten para cada uno de los experimentos en los que se modifica la RG y/o la composición de la mezcla gasificante. La Tabla B.8 recoge los

caudales de aire, vapor de agua y O₂ puro alimentados en cada uno de los 11 experimentos que han sido realizados en el presente trabajo.

Tabla B.8. Caudales de los distintos gases alimentados en cada experimento.

| | Valor codificado | Caudal de vapor de agua (g/min) | Caudal de aire (LN/min) | Caudal de O₂ puro (LN/min) |
|----------------|-------------------------|--|--------------------------------|--|
| Exp. 1 | (-1,+1,-1) | 0,257 | 0,461 | 0 |
| Exp. 2 | (-1,-1,-1) | 0,138 | 0,461 | 0,083 |
| Exp. 3 | (0, 0, 0) | 0,253 | 0,461 | 0,051 |
| Exp. 4 | (0, 0, 0) | 0,253 | 0,461 | 0,051 |
| Exp. 5 | (-1,+1,+1) | 0,360 | 0,461 | 0,039 |
| Exp. 6 | (-1,-1,+1) | 0,190 | 0,461 | 0,150 |
| Exp. 7 | (0, 0, 0) | 0,253 | 0,461 | 0,051 |
| Exp. 8 | (+1,-1,-1) | 0,138 | 0,461 | 0,083 |
| Exp. 9 | (+1,+1,-1) | 0,257 | 0,461 | 0 |
| Exp. 10 | (+1,-1,+1) | 0,190 | 0,461 | 0,150 |
| Exp. 11 | (+1,+1,+1) | 0,353 | 0,461 | 0,039 |