



**Universidad**  
Zaragoza

# Proyecto Fin de Carrera

Estudio experimental de la torrefacción de  
lodos de EDAR en un reactor de tornillo sinfín

Autor

Eduardo Solans del Barrio

Director/es

María Atienza Martínez  
José Francisco Mastral Lajusticia (ponente)

Escuela de Ingeniería y Arquitectura  
Septiembre, 2015



# AGRADECIMIENTOS

Durante la realización de este Proyecto Fin de Carrera han sido numerosas las personas que me han acompañado y ayudado en la realización del mismo. Por eso me gustaría agradecerles el apoyo prestado a todas ellas.

En primer lugar, me gustaría agradecer a María, mi directora, su ayuda, su enorme paciencia y su dedicación para que el proyecto saliese delante de principio a fin. También por realizar la ardua tarea de hacer innumerables correcciones.

A mi ponente, Pepe, porque siempre ha estado para resolver cualquier duda acerca de la planta experimental.

A mis compañeros de laboratorio, por todo el tiempo compartido durante esta etapa, que hacía más llevadero y sencillo la realización de los experimentos.

A Guillermo por su inestimable ayuda en la planta experimental, principalmente en las fases iniciales del proyecto.

A Olga, Fernando, Javi y Gloria por su ayuda y buena disposición de principio a fin.

A Maribeni, fue ella la que me ayudó a encontrar este PFC.

A mis amigos, por sus ánimos durante todo este tiempo y durante la Carrera en general.

Por supuesto a mi familia, por todo el apoyo recibido y su infinita paciencia durante la realización del trabajo. Siempre han estado ahí para lo que hiciera falta.

Muchas gracias a todos.



A mi familia



## **Estudio sobre la influencia de la temperatura y el tiempo de residencia en la torrefacción de lodos de EDAR en un reactor de tornillo sinfín**

# **RESUMEN**

En los últimos años se ha incrementado la producción de lodos procedentes de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) debido a la aplicación de las nuevas Directivas referentes a la depuración de aguas residuales tanto urbanas como industriales. Este hecho hace necesaria la investigación de nuevos procesos de gestión de este residuo, entre los que se encuentra la valorización energética de los mismos. Usando diversas técnicas se consigue deshacerse de los residuos y obtener energía de ellos, ya sea directamente o a través de los combustibles producidos.

Entre las técnicas de valorización energética destacan procesos termoquímicos como la combustión o la gasificación. Además de ellas, se está estudiando la posibilidad de usar la pirólisis de los lodos para la obtención de un líquido que pueda emplearse como combustible. Pero, como ocurre en la pirólisis de otros residuos, este líquido presenta un alto contenido en agua y en oxígeno, lo que afecta negativamente a sus propiedades como combustible. Teniendo esto presente, se están estudiando distintas opciones para obtener un líquido de pirólisis con unas propiedades mejoradas. Entre estas alternativas se encuentra la torrefacción previa del material, y el presente Proyecto Fin de Carrera se centra en estudiar la influencia de las condiciones de operación durante la torrefacción (temperatura y tiempo de residencia del sólido) en un reactor de tornillo sinfín sobre las propiedades de los productos, fundamentalmente sobre el producto sólido.

La primera parte del proyecto consiste en la puesta en marcha de la instalación de tornillo sinfín, previamente diseñada por el Grupo de Procesos Termoquímicos. A continuación, se realizan los experimentos de torrefacción de lodo de EDAR. Para ello se lleva a cabo un diseño de experimentos que permite evaluar el efecto de los factores seleccionados sobre diversos parámetros importantes en la torrefacción, tanto del producto sólido como de los gases y líquidos. Los resultados obtenidos revelan que, de cara a una posterior pirólisis del lodo torrefactado, las condiciones de torrefacción más adecuadas son las condiciones de severidad intermedia dentro de los intervalos estudiados en este proyecto, ya que bajo esas condiciones el rendimiento a agua es elevado mientras que no se pierden muchos compuestos orgánicos.





# ÍNDICE GENERAL

<b>MEMORIA</b>		
<b>1</b>	<b>Introducción y objetivos</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Materiales y métodos</b>	<b>3</b>
2.1	Materia prima: lodo de EDAR	3
2.2	Instalación experimental	4
2.2.1	Descripción de la instalación experimental	4
2.2.2	Puesta en marcha de la instalación experimental	5
2.3	Planificación experimental	5
2.3.1	Variables respuesta analizadas	5
2.3.2	Diseño de experimentos y análisis estadístico	6
2.3.3	Experimentos realizados	7
<b>3</b>	<b>Resultados y discusión</b>	<b>8</b>
3.1	Pruebas para la puesta en marcha de la instalación	8
3.1.1	Pruebas en frío	8
3.1.2	Pruebas en caliente	10
3.2	Influencia de los parámetros de operación sobre la distribución de productos de torrefacción	12
3.2.1	Rendimiento a producto sólido	13
3.2.2	Rendimiento a producto líquido	14
3.2.3	Rendimiento a producto gaseoso	15
3.3	Influencia de los parámetros de operación en las propiedades del lodo torrefactado y comparación con las del lodo sin torrefactar	15
3.3.1	Densidad del lodo torrefactado	16
3.3.2	Poder calorífico superior	18
3.3.3	Densidad energética	20
3.3.4	Relación molar O/C y H/C	21
3.4	Influencia de los parámetros de operación en las propiedades del producto líquido	23
3.4.1	Rendimiento a la fase orgánica	24
3.4.2	Rendimiento a la fase acuosa	25
3.4.3	Contenido en agua del producto líquido	26
3.4.4	Rendimiento a agua	26
3.4.5	Rendimiento a compuestos orgánicos	28
3.4.6	Poder calorífico superior y contenido en agua de la fase orgánica del producto líquido	28
3.5	Influencia de los parámetros de operación en las propiedades del producto gaseoso	30
3.5.1	Rendimiento al CO <sub>2</sub> presente en el producto gaseoso	30
3.5.2	Rendimiento al H <sub>2</sub> S presente en el producto gaseoso	31
3.5.3	Poder calorífico inferior del producto gaseoso	32

<b>4</b>	<b>Conclusiones y trabajo futuro</b>	<b>33</b>
4.1	Conclusiones	33
4.2	TRABAJO FUTURO	34
<b>5</b>	<b>Nomenclatura</b>	<b>35</b>
<b>6</b>	<b>Bibliografía</b>	<b>36</b>
<b>ANEXO I: ANTECEDENTES</b>		<b>39</b>
<b>I.</b>	<b>Anexo I: Antecedentes</b>	<b>41</b>
I.1	Generación de lodos de EDAR	41
I.2	Composición de los lodos	41
I.3	Situación actual	42
I.4	Valorización energética de lodos de EDAR	44
I.4.1	Incineración	44
I.4.2	Pirólisis	45
I.4.3	Gasificación	46
I.4.4	Oxidación húmeda	46
I.4.5	Torrefacción	47
I.5	Estudios previos. Motivación del estudio	47
<b>ANEXO II: MATERIALES Y MÉTODOS</b>		<b>51</b>
<b>II.</b>	<b>Anexo II: materiales y métodos</b>	<b>53</b>
II.1	Materia prima	53
II.2	Sistema experimental	56
II.2.1	Elementos de la planta experimental	58
II.3	Procedimiento experimental	63
II.3.1	Procedimiento seguido en los experimentos de torrefacción	63
II.3.2	Propiedades estudiadas y análisis post-experimental	65

# ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades del lodo de Butarque	3
Tabla 2. Propiedades analizadas en los productos obtenidos en la torrefacción	6
Tabla 3. Parámetros de operación	7
Tabla 4. Ensayo distribución de tamaños	9
Tabla 5. Rendimientos máxicos a las diferentes fracciones de productos de la torrefacción	12
Tabla 6. Coeficientes codificados de los términos significativos de los modelos que describen los rendimientos a productos	13
Tabla 7. Propiedades del lodo torrefactado	16
Tabla 8. Coeficientes codificados de los términos significativos de los modelos obtenidos para las propiedades del lodo torrefactado	16
Tabla 9. Propiedades del producto líquido de torrefacción	24
Tabla 10. Coeficientes codificados de los términos significativos de los modelos obtenidos para las propiedades del producto líquido de torrefacción	24
Tabla 11. Propiedades del producto gaseoso de torrefacción	30
Tabla 12. Coeficientes codificados de los términos significativos de los modelos obtenidos para las propiedades del producto gaseoso de torrefacción	30
Tabla II. 1. Análisis inmediato del lodo de Butarque	54
Tabla II. 2. Composición de las cenizas presentes en el lodo de Butarque.	54
Tabla II. 3. Análisis elemental del lodo de Butarque	55
Tabla II. 4. Ratios molares de interés	55
Tabla II. 5. Poder calorífico superior e inferior del lodo de Butarque.	55

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Planta experimental	5
Figura 2. Caudal de sólido en función del tiempo de prueba	9
Figura 3. Control resistencia metálica en "Pto. control 1"	11
Figura 4. Control resistencia metálica en "Pto. control 2"	12
Figura 5. Rendimiento a sólido torrefactado frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.	14
Figura 6. Rendimiento a líquido frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.	14
Figura 7. Rendimiento a gas frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.	15
Figura 8. Densidad del sólido torrefactado frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.	17
Figura 9. Comparación de la densidad entre el lodo y los productos sólidos de torrefacción obtenidos en los diferentes experimentos	17
Figura 10. PCS del sólido torrefactado frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.	18
Figura 11. Comparación del PCS entre el lodo y los productos sólidos de torrefacción obtenidos en los diferentes experimentos	19
Figura 12. PCS <sub>DAF</sub> del sólido torrefactado frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.	19
Figura 13. Comparación del PCS <sub>DAF</sub> entre el lodo y los productos sólidos de torrefacción obtenidos en los diferentes experimentos	20
Figura 14. Densidad energética del sólido torrefactado frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.	20
Figura 15. Comparación de la densidad energética entre el lodo y los productos sólidos de torrefacción obtenidos en los diferentes experimentos	21
Figura 16. Relación molar O/C del sólido torrefactado frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.	22
Figura 17. Relación molar H/C del sólido torrefactado frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.	22
Figura 18. Diagrama de Van Krevelen	23
Figura 19. Rendimiento a la fase orgánica frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.	25
Figura 20. Rendimiento a la fase acuosa frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.	25
Figura 21. Contenido en agua del líquido frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.	26
Figura 22. Rendimiento a agua frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.	27
Figura 23. Comparación del rendimiento a agua con la humedad inicial del lodo.	27
Figura 24. Rendimiento a compuestos orgánicos frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.	28
Figura 25. PCS de la fase orgánica frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.	29
Figura 26. Contenido en agua de la fase orgánica frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.	29
Figura 27. Rendimiento a CO <sub>2</sub> frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.	31

Figura 28. Rendimiento a H <sub>2</sub> S frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.	31
Figura 29. PCI del producto gaseoso frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.	32

Figura II. 1. Esquema de la instalación de torrefacción.	56
Figura II. 2. Reactor y extracción de gases.	56
Figura II. 3. Reactor, extracción de gases, equipos de control.	57
Figura II. 4. Panel de control.	58
Figura II. 5. Tolva de alimentación.	59
Figura II. 6. Resistencias rodeando el reactor.	60
Figura II. 7. Termopar que controla la temperatura en la parte final del reactor.	61
Figura II. 8. Sistema de condensación.	62
Figura II. 9. Filtro de algodón.	62
Figura II. 10. Analizador elemental	65
Figura II. 11. Bomba calorimétrica	66
Figura II. 12. Centrífuga	67
Figura II. 13. Analizador Karl-Fischer	68



# MEMORIA





## 1 Introducción y objetivos

Este Proyecto Fin de Carrera, con título “Estudio experimental de la torrefacción de lodos de EDAR en un reactor de tornillo sinfín” se ha llevado a cabo en el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza. Se trata de un grupo de investigación que estudia la valorización de residuos mediante procesos termoquímicos, dentro de sus líneas de investigación. Más concretamente, el presente trabajo se enmarca dentro de la valorización de fangos de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) urbanas. El objetivo del mismo es estudiar el proceso de la torrefacción de dichos fangos usando para ello un reactor de tornillo sinfín.

En los últimos años, la cantidad de lodos generada en las EDAR urbanas se ha visto incrementada debido a la aprobación de la Directiva Europea 91/271/CEE (1). Según los datos del Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, en el año 2009 se generaron en España 1.205.000 toneladas (2) (en base seca) de estos lodos. Su composición es muy heterogénea, mezcla de microorganismos, materia orgánica no digerible (papel), compuestos fecales, aceites, compuestos inorgánicos y una gran cantidad de agua, y depende, en gran medida, del origen de las aguas residuales y del tratamiento de depuración del agua.

De acuerdo con el Plan Nacional Integrado de Residuos (PNIR) (2008-2015), en España se deben alcanzar los siguientes objetivos en lo que se refiere a las vías de gestión de los lodos anteriormente mencionados: aplicación a suelos agrícolas (67%), otros tipos de valorización (18%), incineración (3%) y depósito en vertedero (12%) (3). Con las conclusiones derivadas de este PFC se pretende colaborar con ese 18% de otros tipos de valorización, como pueden ser la gasificación, la licuefacción, la oxidación húmeda o la pirólisis, que tienen como objetivo obtener combustibles a partir de los residuos.

La biomasa presenta ciertas características que dificultan su tratamiento termoquímico. La eliminación selectiva de determinados compuestos del fango inicial que mejore las propiedades de combustión de éste podría resultar muy conveniente. Existen diversos pretratamientos de la biomasa lignocelulósica, sugeridos por diversos autores, que permiten mejorar sus propiedades, entre los que se encuentra la torrefacción. La torrefacción es un proceso termoquímico que mejora las propiedades combustibles de la biomasa. En este proceso la biomasa se calienta a temperaturas entre 200 y 300 °C en atmósfera inerte. El objetivo es alterar su estructura química, de forma que se elimine contenido en oxígeno, aumentando de esta forma el contenido en carbono. Otra misión importante de la torrefacción es eliminar la humedad del sólido, lo cual también contribuye a aumentar la densidad energética del producto (4). Generalmente se emplea para densificar la biomasa de cara a su utilización directa en combustión.

Debido a lo expuesto anteriormente y a la bibliografía consultada, se considera la torrefacción un pretratamiento de la biomasa adecuado para posteriores procesos termoquímicos de valorización, como pueden ser los citados anteriormente. Principalmente por la eliminación de la humedad del residuo y la reducción del contenido en oxígeno. A pesar de que en la bibliografía se pueden encontrar numerosos trabajos sobre torrefacción de biomasa, apenas hay trabajos sobre lodo de EDAR. El propio GPT ya ha realizado estudios de torrefacción de lodos de EDAR como pretratamiento para la posterior pirólisis, empleando un reactor de lecho fluidizado (5).

## Memoria

El objetivo principal de este PFC es estudiar el proceso de torrefacción de lodo de EDAR en un reactor de tornillo sinfín. Para cumplir este objetivo, los dos objetivos parciales son los siguientes:

- La puesta en marcha de la instalación de tornillo sinfín, diseñada por el GPT, para llevar a cabo experimentos de torrefacción de lodos de EDAR.
- Determinar las condiciones de operación durante la torrefacción sobre diversos parámetros importantes en este proceso, tanto del producto sólido como de los líquidos y gases.

Para llevar a cabo la consecución de dichos objetivos se han realizado las siguientes tareas:

- Revisión bibliográfica para contextualizar el estudio.
- Acondicionamiento del reactor de tornillo sinfín.
- Montaje y distribución de los distintos equipos de la planta experimental.
- Pruebas en frío.
- Pruebas en caliente.
- Planificación y realización de los experimentos de torrefacción en el reactor de tornillo sinfín con las condiciones de temperatura (T) y tiempo de residencia ( $t_{res}$ ) elegidas.
- Caracterización de los productos obtenidos en los experimentos de torrefacción y análisis de las variables respuesta, incluyendo el análisis estadístico de la influencia de las condiciones de operación sobre ellas.

El presente documento describe el proceso de investigación llevado a cabo durante la realización de este PFC y consta de dos partes, la memoria y los anexos.

- Memoria: comienza realizando una introducción que permite contextualizar el trabajo realizado. Después, se describe la materia prima usada en los experimentos. A continuación se muestra la planta experimental y todo el estudio previo de puesta en marcha de la misma. Posteriormente, se describe la planificación de los experimentos realizados, así como se razona la elección de las variables objeto de estudio. Para finalizar se muestran los resultados obtenidos y, a partir de los mismos, se presentan las conclusiones globales del proyecto.
- Anexos: tras las conclusiones se añaden una serie de anexos en los que se presentan, con mayor grado de detalle, algunos de los apartados de la memoria con el objeto de ampliar la información de los mismos. Se presenta un anexo titulado “Antecedentes” en el que se hace un repaso bibliográfico tanto de trabajos similares como de legislación vigente sobre los temas tratados en el estudio. Seguidamente se incluye otro titulado “Materiales y métodos” en el que se detallan los componentes de la planta experimental, así como los materiales y métodos empleados en la realización de los experimentos y el análisis de resultados de los mismos que conforman este PFC.

## 2 Materiales y métodos

En este apartado se realiza una breve descripción de la materia prima utilizada, así como de la planta en la que se lleva a cabo la experimentación y el procedimiento seguido durante la misma.

### 2.1 Materia prima: lodo de EDAR

Durante la realización de este proyecto se ha empleado lodo de la Estación Depuradora de Aguas Residuales de Butarque, situada en Madrid, como materia prima para el desarrollo del estudio. Se trata de la misma materia prima usada por el GPT en los estudios de torrefacción de lodos de EDAR citados en la introducción, realizados en un reactor de lecho fluidizado.

Para su caracterización se encargó al Instituto de Carboquímica del CSIC un análisis elemental e inmediato del lodo y del poder calorífico se ocupó el laboratorio del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A). Los resultados son los recogidos en la Tabla 1.

**Tabla 1. Propiedades del lodo de Butarque**

Análisis elemental (% en peso)		Análisis inmediato			Poder calorífico		
Elemento		Norma analítica		(% en peso)	Norma analítica		(MJ/kg)
Carbono	29,5	Humedad	ISO-589-1981	6,48	PCS	ASTM-3286-96	12,79
Hidrógeno	4,67	Cenizas	ISO-1171-1976	39,04	PCI	ASTM-3286-96	11,76
Nitrógeno	5,27	Volátiles	ISO-5623-1974	50,09			
Azufre	1,31	Carbono fijo	Por diferencia	4,39			
Oxígeno (por diferencia)	20,21						

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

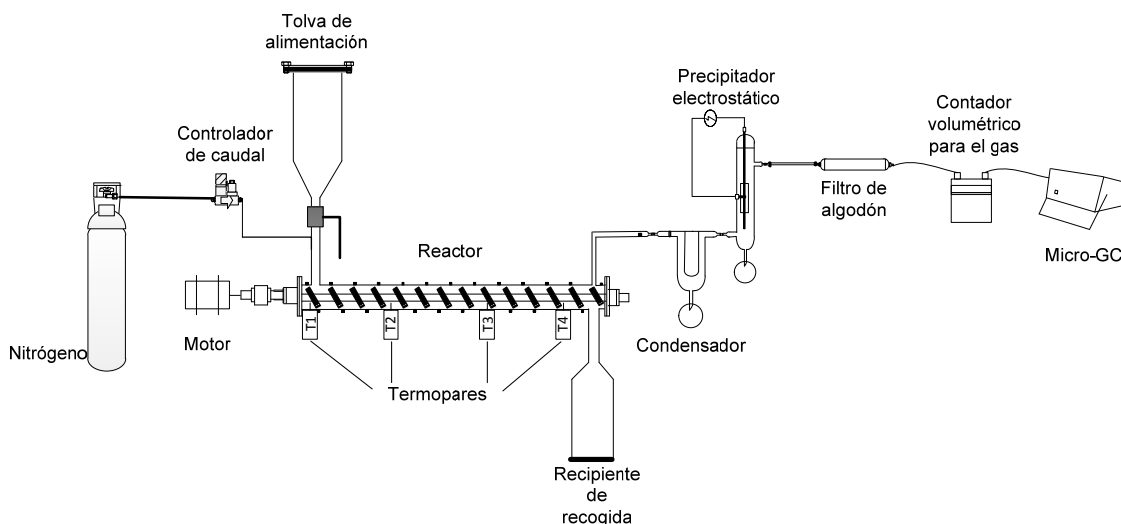
## 2.2 Instalación experimental

La novedad en este PFC es que la torrefacción de los lodos de EDAR se lleva a cabo en un reactor de tornillo sinfín, diseñado por el propio grupo, con la intención de observar la influencia del tiempo de residencia del sólido en el interior del mismo y de la temperatura de reacción. No se han encontrado en la bibliografía estudios anteriores en los que la torrefacción de lodo de EDAR se lleve a cabo en este tipo de reactor. Si se compara, por ejemplo, con los reactores de lecho fluidizado, el reactor de tornillo sinfín permite alimentar el lodo tal y como se recibe de la EDAR, sin necesidad de molerlo y tamizarlo anteriormente, lo cual supone un ahorro energético, y además se necesita introducir un caudal de gas inerte menor.

El reactor empleado en este PFC es un reactor tubular con un tornillo sinfín en su interior, encargado de arrastrar el lodo a lo largo del mismo. La alimentación se realiza por gravedad, descargando el sólido desde una tolva de unos 3 kg de capacidad. El tiempo de residencia se regula mediante la frecuencia de giro del tornillo. La temperatura a lo largo del reactor se consigue usando resistencias eléctricas distribuidas de tal forma que permitan una temperatura constante en el interior del mismo durante el transcurso de la reacción.

### 2.2.1 Descripción de la instalación experimental

La planta en la que se han realizado los experimentos de torrefacción consiste en un reactor de tornillo sinfín a escala laboratorio, con una capacidad entre 1 y 3 kg/h, calentado mediante resistencias eléctricas. Opera con alimentación continua de sólido, lodo proveniente de la tolva de alimentación. Los productos también se recogen en continuo, el sólido en el recipiente de recogida, el líquido en los dos matraces de bola del sistema de condensación (compuesto por un condensador y un precipitador electrostático), el gaseoso se desecha pero previamente se mide su cantidad mediante un contador volumétrico y su composición con un cromatógrafo de gases. En la Figura 1 se representa el esquema de la planta utilizada. En el *Anexo II.2: Sistema experimental*, se describen detalladamente los distintos elementos y el procedimiento experimental seguido.



**Figura 1. Planta experimental**

### 2.2.2 Puesta en marcha de la instalación experimental

Al tratarse de una planta recién diseñada, la primera tarea a realizar durante el desarrollo del presente proyecto ha sido realizar el montaje apropiado y la comprobación del funcionamiento de los diferentes equipos. A este respecto, se han realizado pruebas y modificaciones allí donde han sido necesarias. Éstas se describen en el apartado 3 *Resultados y discusión*.

## 2.3 Planificación experimental

El objetivo es evaluar la influencia de los parámetros de operación, en concreto la temperatura de torrefacción ( $T$ ) y el tiempo de residencia del sólido ( $t_{res}$ ), sobre los productos de torrefacción y las propiedades de estos. Los intervalos de estudio son los siguientes: 250-300 °C y 13-35 min, que se han elegido en base a la revisión bibliográfica (6) (7) y la experiencia de anteriores trabajos del GPT.

### 2.3.1 Variables respuesta analizadas

En la Tabla 3 se muestran las propiedades analizadas en los productos de torrefacción, así como su nomenclatura y los métodos utilizados en su análisis. En el Anexo II.3: *Propiedades estudiadas* se explican detalladamente.

Tabla 2. Propiedades analizadas en los productos obtenidos en la torrefacción

Producto	Variable respuesta	Método de análisis
<b>SÓLIDO</b>	Rendimiento másico a sólido, $\eta_{\text{sólido}}$ (%)	Cociente entre la diferencia de pesada del recipiente de recogida del producto sólido y la cantidad de lodo alimentado al reactor
	Poder calorífico superior del sólido, $\text{PCS}_{\text{sólido}}$ (kJ/kg)	Bomba calorimétrica
	Densidad del sólido, $\rho_{\text{sólido}}$ (kg/dm <sup>3</sup> )	Peso de un volumen de muestra conocido
	Densidad energética, $\rho_{\text{ener}}$ (kJ/dm <sup>3</sup> )	Producto entre la densidad del sólido y su poder calorífico superior
<b>LÍQUIDO CONDENSADO</b>	Rendimiento másico a líquido, $\eta_{\text{líquido}}$ (%)	Cociente entre la diferencia de pesada de los recipientes de recogida del producto líquido y la cantidad de lodo alimentado al reactor
	Rendimiento másico a fase acuosa, $\eta_{\text{FA}}$ (%)	$\eta_{\text{FA}} = \eta_{\text{líquido}} \cdot \text{FA}$
	Rendimiento másico a fase orgánica, $\eta_{\text{FO}}$ (%)	$\eta_{\text{FO}} = \eta_{\text{líquido}} \cdot \text{FO}$
	Rendimiento másico a agua, $\eta_{\text{agua}}$ (%)	$\eta_{\text{agua}} = C_A \cdot \eta_{\text{líquido}}$
	Rendimiento másico a orgánicos, $\eta_{\text{orgánicos}}$ (%)	$\eta_{\text{orgánicos}} = \eta_{\text{líquido}} - \eta_{\text{agua}}$
	Poder calorífico superior de la fase orgánica, $\text{PCS}_{\text{FO}}$ (kJ/kg)	Bomba calorimétrica
<b>GAS</b>	Rendimiento másico a gas, $\eta_{\text{gas}}$ (%)	Análisis de datos obtenidos con el programa Certy
	Rendimiento másico a CO <sub>2</sub> , $\eta_{\text{CO}_2}$ (%)	Análisis de datos obtenidos con el programa Certy
	Rendimiento másico a H <sub>2</sub> S, $\eta_{\text{H}_2\text{S}}$ (%)	Análisis de datos obtenidos con el programa Certy
	Poder calorífico inferior de los gases generados, $\text{PCI}_{\text{gases}}$ (kJ/kg)	Análisis de datos obtenidos con el programa Certy

### 2.3.2 Diseño de experimentos y análisis estadístico

Los valores de las variables respuesta mostradas en la Tabla 2 se han analizado mediante un análisis de varianza (ANOVA) factorial 2<sup>2</sup>, el cual permite conocer si los factores, temperatura y tiempo de residencia en este caso, sus interacciones o la curvatura tienen efecto significativo sobre las variables respuesta (8).

El análisis ANOVA ha revelado que hay efecto cuadrático de los factores sobre las variables respuesta analizadas. Por ello, se ha ampliado el diseño con cuatro experimentos adicionales, para determinar y cuantificar el efecto de los dos factores. Una vez ampliado el diseño se han obtenido los correspondientes modelos matemáticos que describen la evolución de las distintas variables respuesta a partir de los términos significativos de los factores.

Además del análisis anterior, también se ha realizado un ANOVA unifactorial, con tantos niveles como condiciones de operación, para comparar las propiedades del lodo torrefactado con las propias de lodo sin torrefactar. En los casos en los que se han detectado diferencias significativas, se ha aplicado un test de rangos múltiples, en concreto el de mínima diferencia significativa (LSD, por sus siglas en inglés) de Fisher para comparar entre si pares de valores.

Todos los análisis estadísticos presentes en este PFC cuentan con un nivel de confianza del 95%.

### 2.3.3 Experimentos realizados

Conforme a lo expuesto en el apartado anterior, en la Tabla 3 se pueden observar los parámetros de operación de los distintos experimentos realizados en este PFC:

**Tabla 3. Parámetros de operación**

	Nº de experimento	Temperatura, T (°C)	Tiempo de residencia del lodo, $t_{res}$ (min)
<b>Diseño Factorial</b>	1	250	13
	2	300	13
	3	250	35
	4	300	35
	5	275	24
	6	275	24
	7	275	24
<b>Diseño ampliado</b>	8	250	24
	9	300	24
	10	275	13
	11	275	35

La Tabla 3 muestra el esquema de trabajo que se ha llevado a cabo. Los números de los experimentos no se corresponden con el orden de realización de los experimentos, éste fue completamente aleatorio. Los experimentos 5, 6 y 7 se corresponden con las réplicas del punto central, y permiten evaluar la repetitividad de los datos experimentales y la curvatura.

### 3 Resultados y discusión

En este apartado se muestran tanto los resultados de la puesta en marcha de la instalación como los resultados del estudio de la influencia de las condiciones de operación durante la torrefacción sobre la distribución de productos y las propiedades de estos.

#### 3.1 Pruebas para la puesta en marcha de la instalación

##### 3.1.1 Pruebas en frío

Se llevaron a cabo las siguientes pruebas, siempre con el reactor a temperatura ambiente, en orden cronológico:

- **Comprobación de posibles fugas en el reactor:** para ello, tras montar los distintos elementos que componen la instalación, se introdujo un caudal conocido de nitrógeno y se comprobó que todo él salía del sistema midiéndolo con un contador de gases situado a la salida del mismo. Fue necesario aislar apropiadamente diversas zonas del reactor, incluyendo soldaduras en las uniones de los tubos de entrada/salida y de termopares y, principalmente, añadiendo juntas más adecuadas en las partes desmontables, como son los recipientes de alimentación y recogida de producto, o móviles del mismo, como son las tapas de ambos extremos del reactor, que incluyen el sistema de rodamientos que posibilita el giro del tornillo sinfín de su interior. Se repitió el proceso en varias ocasiones hasta que se logró la estanqueidad completa.
- **Calibrado del motor:** se ha relacionado la frecuencia de giro (en Hz) y velocidad de giro (en rpm) del eje. También se ha comprobado que al pasar lodo por el reactor se mantiene la misma relación frecuencia-velocidad de giro.
- **Relación de la frecuencia de giro del motor con el caudal de alimentación:** se ha determinado la relación entre la frecuencia de giro y el caudal de salida de sólido alimentado para los siguientes diámetros de partícula ( $d_p$ ) del lodo:
  - Lodo sin tamizar, tal cual se recibe de la depuradora. Para conocer su  $d_p$  se ha realizado un ensayo de distribución de tamaños. Para ello se han empleado tamices con distintas medidas de luz (4 mm, 3 mm, 2 mm, 800  $\mu$ m), haciendo pasar por ellos una cantidad conocida de materia prima,
  - 3 mm >  $d_p$  > 2 mm.
  - 500  $\mu$ m >  $d_p$  > 250  $\mu$ m. Este tamaño de partícula del lodo es interesante para poder relacionar los resultados con los obtenidos en experimentos de torrefacción en el reactor de lecho fluidizado realizados anteriormente en el



grupo. Pese a ello, se descartó su uso debido a que queda mucho volumen muerto de sólido en el reactor, alrededor de 450 g frente a los 240 g que queda usando lodo sin tamizar.

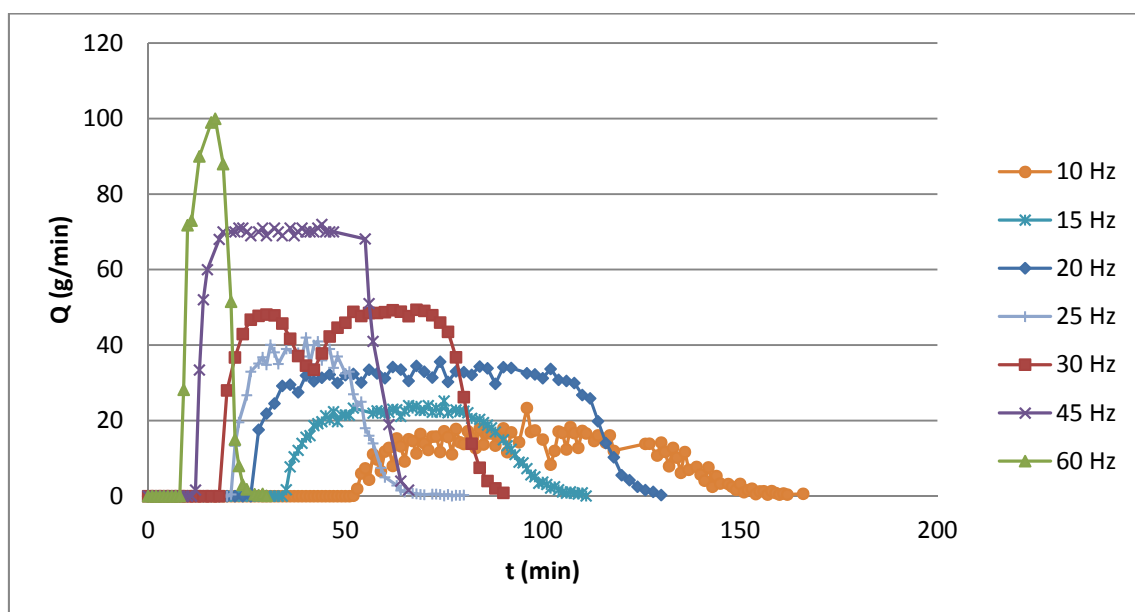
- **Estudio del tamaño de partícula del lodo:** es necesario comprobar cómo afecta el paso de sólido por el reactor a su  $d_p$ . Para ello se realiza un ensayo de distribución de tamaños, antes y después del paso por el reactor (Tabla 4)

**Tabla 4. Ensayo distribución de tamaños**

	Distribución (%)		Desviación estándar
	antes paso	después paso	
$d_p > 4 \text{ mm}$	1,53	1,56	0,03
$3 < d_p < 4 \text{ mm}$	54,44	56,21	1,25
$2 < d_p < 3 \text{ mm}$	40,33	39,05	0,91
$0,8 < d_p < 2 \text{ mm}$	1,92	1,92	0,01
$d_p < 0,8 \text{ mm}$	1,78	1,26	0,37
<b><math>2 &lt; d_p &lt; 4 \text{ mm}</math></b>	<b>94,77</b>	<b>95,26</b>	<b>0,34</b>

En torno al 95% de las partículas se encuentra entre 2 y 4 mm de diámetro tanto antes como después de su paso por el reactor por lo que se considera que el paso de la materia prima por el reactor no afecta significativamente al tamaño de partícula de la misma.

- **Evolución de la respuesta del caudal de sólido con el tiempo del experimento:** por lo comentado en los dos apartados anteriores se tomó la determinación de realizar los experimentos con lodo tal cual viene de la depuradora. En el caso de las pruebas en frío se denomina tiempo de prueba al tiempo transcurrido desde la apertura de la alimentación hasta que deja de caer sólido en el recipiente de recogida. Se comprobó que la respuesta del caudal de sólido sigue el siguiente perfil (Figura 2):



**Figura 2. Caudal de sólido en función del tiempo de prueba**

El caudal de sólido es mayor cuanto mayor es la frecuencia de giro del motor, el tiempo de residencia (que se considera como el tiempo al cual comienza a salir sólido del reactor) por el contrario es menor cuanto mayor es la frecuencia de giro.

Se observa que desde que se abre la llave de la tolva de alimentación existe un tiempo en el que el caudal que llega al recipiente de recogida es nulo, esto es debido al tiempo de residencia del sólido en el interior del reactor. Posteriormente la respuesta va aumentando hasta llegar a un punto máximo en el que permanece constante hasta que se cierra la alimentación, momento en el cual comienza a descender hasta que se vacía el reactor de nuevo. Lo que interesa en el estudio de los experimentos que se van a realizar es trabajar el mayor tiempo posible en la zona estacionaria, es decir la zona en la que el caudal permanece constante, ya que se trata de un parámetro fijado de antemano y es necesario que permanezca constante en el tiempo para determinar adecuadamente su influencia sobre las variables estudiadas. Para cada caudal de sólido existe su propio tiempo de residencia, es decir que ambos son parámetros prefijados. Con el fin mencionado anteriormente de permanecer el mayor tiempo posible a caudal constante se aumentó el tamaño de la tolva de alimentación, de 1,5 kg inicialmente hasta 3 kg de capacidad, lo que permite aumentar la materia prima alimentada y como consecuencia el tiempo de experimento.

### 3.1.2 Pruebas en caliente

- Una vez colocada tanto la resistencia metálica como los termopares se hicieron una serie de pruebas en caliente con lodo. Se tomó como punto de control el segundo termopar. En primer lugar se precalentó el reactor durante un rato hasta alcanzar una temperatura constante mientras se suministraba un caudal constante de nitrógeno (gas de arrastre inerte). Cabe destacar que en la salida de gases también se enrolló una resistencia de hilo para evitar que los vapores condensables condensaran antes de llegar al sistema de condensación. A continuación se abrió la llave de paso de la tolva de alimentación y se observó el primer problema relevante, al entrar frío el lodo, bajaba la temperatura registrada por el primer termopar drásticamente. Al llegar al segundo, punto de control, la resistencia mantuvo estable la temperatura, como cabría esperar. En el tercer punto de lectura se observaba de nuevo una disminución de la temperatura, debido en este caso a que en esa zona se encuentra el final de la resistencia, por lo que no calienta igual que en la zona central.

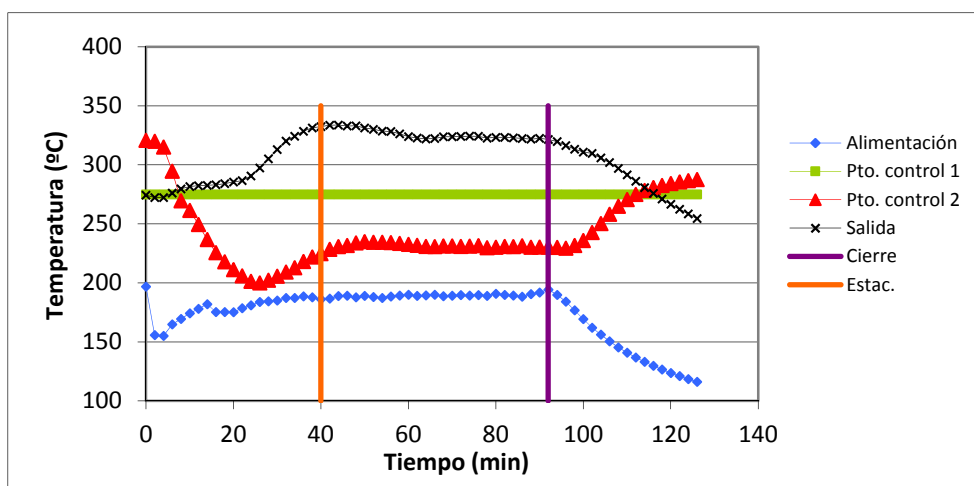
Dadas las características de la instalación, no era posible mantener una temperatura constante a lo largo del reactor si solo se incluía un punto de control, ya que al suministrar la resistencia un calor constante a lo largo de su sección, podía estar elevando la temperatura de una sección debido al punto de control que se encuentra en otra. Visto esto, se pensó que lo ideal era tener varias resistencias separadas entre sí, controladas independientemente, para mantener la temperatura constante en cada sección.

Así pues, en los puntos fríos se colocaron dos resistencias de cinta menos potentes (300 W) para mantener la temperatura tan próxima como fuera posible a la requerida en

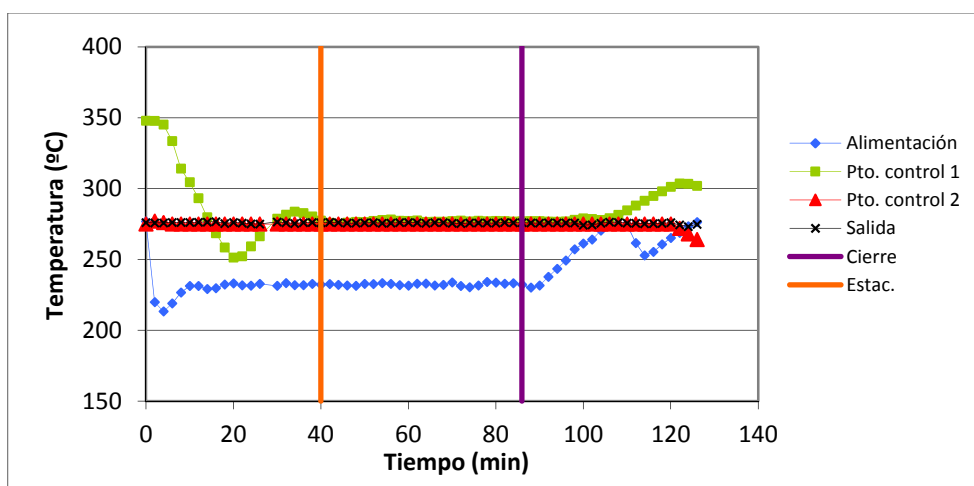
cada experimento. Se dispusieron las dos nuevas resistencias en dos configuraciones distintas: en la primera una se encontraba rodeando la zona de alimentación y su punto de control era el termopar 1, mientras que la segunda se encontraba en la sección central y su punto de control era el termopar 3; en la segunda la alimentación se mantenía igual pero la segunda resistencia se colocaba en la sección central y su punto de control era el termopar 2, dejando el termopar 3 como punto de control de la resistencia metálica. Tras comprobar y estudiar detenidamente los perfiles de temperatura alcanzados en ambas configuraciones se determinó montar la segunda en los posteriores y, a la postre, definitivos experimentos.

Cabe destacar que la temperatura conseguida en la zona alimentación es mucho más baja que la temperatura en las zonas siguientes, esto es debido a que la resistencia no es lo suficientemente potente como para lograr la temperatura de experimento, no obstante se puede considerar dicha sección como una zona de precalentamiento, dentro del propio reactor, encaminada a conseguir la temperatura de reacción. Hay que tener en cuenta que se parte de lodo a temperatura ambiente y se requieren entre 250 y 300 °C para el proceso de torrefacción. En cualquier caso, a pesar de que la temperatura en la zona de alimentación era inferior a la del experimento, estaba por encima de 200 °C.

A continuación se muestran dos gráficas, Figura 3 y Figura 4, con los ensayos preliminares comentados en el párrafo anterior, siendo la temperatura deseada en ambos 275 °C. La primera tiene el “Pto. control 1” como punto de control de la resistencia eléctrica mientras que en la segunda es el “Pto. control 2” el punto de control de la segunda, se pueden observar las diferencias, en la segunda se consiguen temperaturas muy cercanas a las de experimento, excepto en la alimentación como se ha comentado anteriormente:



**Figura 3. Control resistencia metálica en “Pto. control 1”**



**Figura 4. Control resistencia metálica en “Pto. control 2”**

Ante estos resultados se decide trabajar con la segunda disposición que consiste en la resistencia metálica con punto de control “Pto. control 2” y las dos resistencias de cinta con sus respectivos puntos de control “Alimentación” y “Pto. control 1”.

### 3.2 Influencia de los parámetros de operación sobre la distribución de productos de torrefacción

En la Tabla 5 se recogen los rendimientos máxicos a cada uno de los productos resultantes de cada experimento de torrefacción, a saber, fase sólida, que es la mayoritaria y que se trata del producto objetivo, y fases líquida y gaseosa. Los cierres de balance se encuentran muy próximos al 100% (entre 97 y 103%)

**Tabla 5. Rendimientos máxicos a las diferentes fracciones de productos de la torrefacción**

Nº de experimento	Temperatura, T (°C)	Tiempo de residencia del lodo, $t_{res}$ (min)	$\eta_{sólido}$ (%)	$\eta_{líquido}$ (%)	$\eta_{gas}$ (%)	Cierre balance (%)
1	250	13	83,5	14,8	1,6	99,9
2	300	13	74,4	21,5	3,8	99,8
3	250	35	72,3	20,7	4,0	97,0
4	300	35	63,8	31,4	7,2	102,4
5	275	24	71,7	23,6	5,0	100,3
6	275	24	72,4	23,2	4,7	100,3
7	275	24	71,4	23,6	5,0	100,0
8	250	24	77,2	19,4	3,8	100,4
9	300	24	68,1	26,4	7,2	101,6
10	275	13	79,2	18,1	2,7	100,0
11	275	35	69,8	25,0	5,6	100,4
Desviación estándar			0,5	0,2	0,2	

El rendimiento a la fracción gaseosa se obtiene partiendo del caudal de nitrógeno alimentado ( $1 \text{ LN} \cdot \text{min}^{-1}$ ) y la composición de los gases de salida tomada por el cromatógrafo de gases. También se llevó a cabo el seguimiento de los mismos mediante el contador volumétrico de gases, siendo los resultados muy similares.

En todas las condiciones de trabajo se observa la siguiente tendencia:

$$\eta_{\text{sólido}} > \eta_{\text{líquido}} > \eta_{\text{gas}}$$

En el caso que nos ocupa, el lodo de Butarque, como se ha comentado anteriormente, contiene un 39,04% de cenizas por lo que cabe esperar un alto rendimiento a producto sólido en todos los experimentos.

Los resultados obtenidos en los análisis ANOVA permiten ajustar modelos matemáticos empíricos que describen la evolución de los rendimientos a cada uno de los productos de torrefacción. En la Tabla 6 quedan recogidos los términos significativos de cada modelo empírico codificado. La codificación de cada variable de operación es la siguiente: el nivel alto ( $300^\circ\text{C}$  o 35 min) toma el valor +1, el nivel medio ( $275^\circ\text{C}$  o 24 min) el valor 0 y el nivel bajo ( $250^\circ\text{C}$  o 13 min) el valor -1.

**Tabla 6. Coeficientes codificados de los términos significativos de los modelos que describen los rendimientos a productos**

	<b>Término independiente</b>	<b>T</b>	<b>t<sub>res</sub></b>	<b>T·t<sub>res</sub></b>	<b>t<sub>res</sub><sup>2</sup></b>	<b>R<sup>2</sup></b>
$\eta_{\text{sólido}}$	72,2	-4,5	-5,2	-	1,7	0,99
$\eta_{\text{líquido}}$	23,2	4,1	3,8	1,0	-1,3	0,99
$\eta_{\text{gas}}$	5,1	1,5	1,5	-	-1,0	0,97

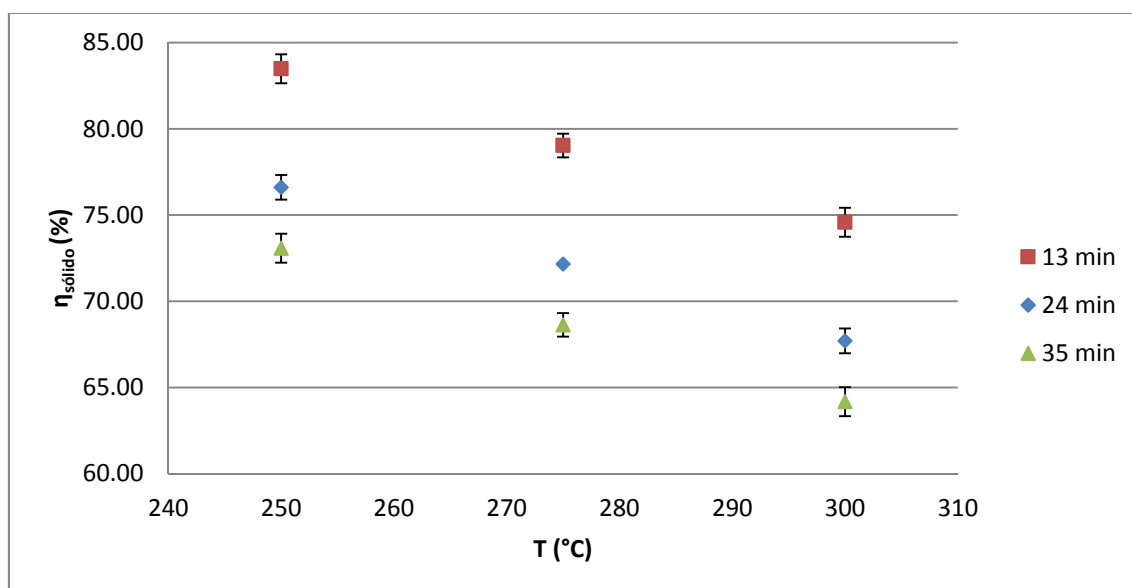
Cabe destacar el alto valor del coeficiente de regresión en todos los casos, siendo el menor de 0,97. Esto apoya tanto los resultados obtenidos en los experimentos como los modelos derivados de los mismos.

Observando únicamente los coeficientes, no se deduce una importancia predominante de una variable de operación sobre la otra.

En los siguientes subapartados se muestra, gráficamente, la influencia de los parámetros de operación sobre los rendimientos a los distintos productos.

### 3.2.1 Rendimiento a producto sólido

En la Figura 5 se muestra la interacción entre la temperatura y el tiempo de residencia y su influencia sobre el rendimiento a producto sólido.

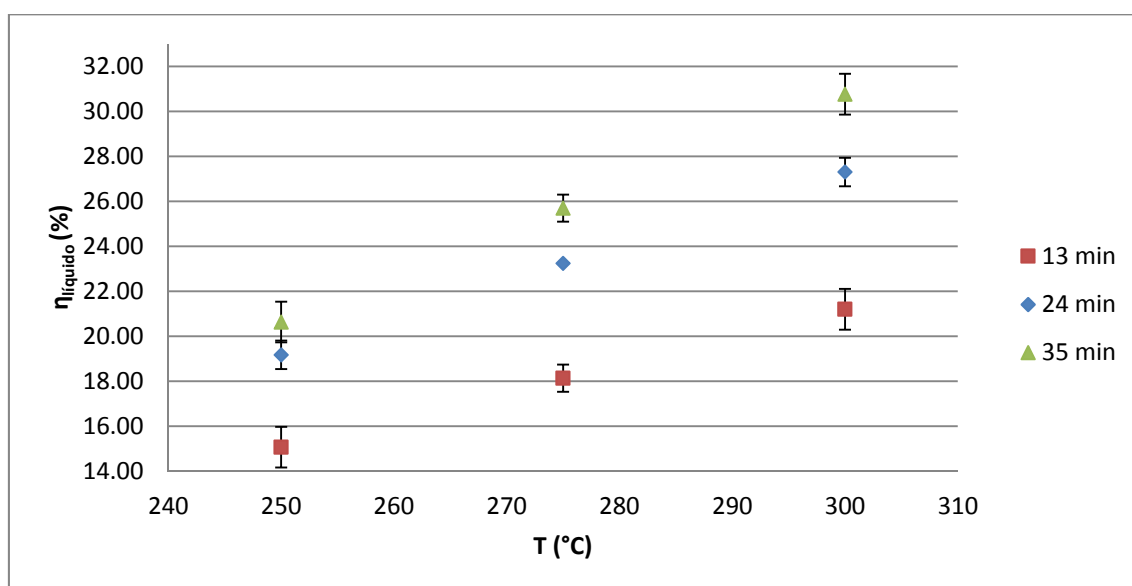


**Figura 5. Rendimiento a sólido torrefactado frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.**

Se observa que el rendimiento a producto sólido disminuye significativamente conforme aumentan ambos parámetros de operación. Se trata de un resultado esperado, atendiendo a la bibliografía consultada, al aumentar tanto la temperatura como el tiempo de residencia del sólido tiene lugar una mayor degradación del sólido alimentado.

### 3.2.2 Rendimiento a producto líquido

En la Figura 6 se muestra la interacción entre la temperatura y el tiempo de residencia y su influencia sobre el rendimiento a producto líquido.

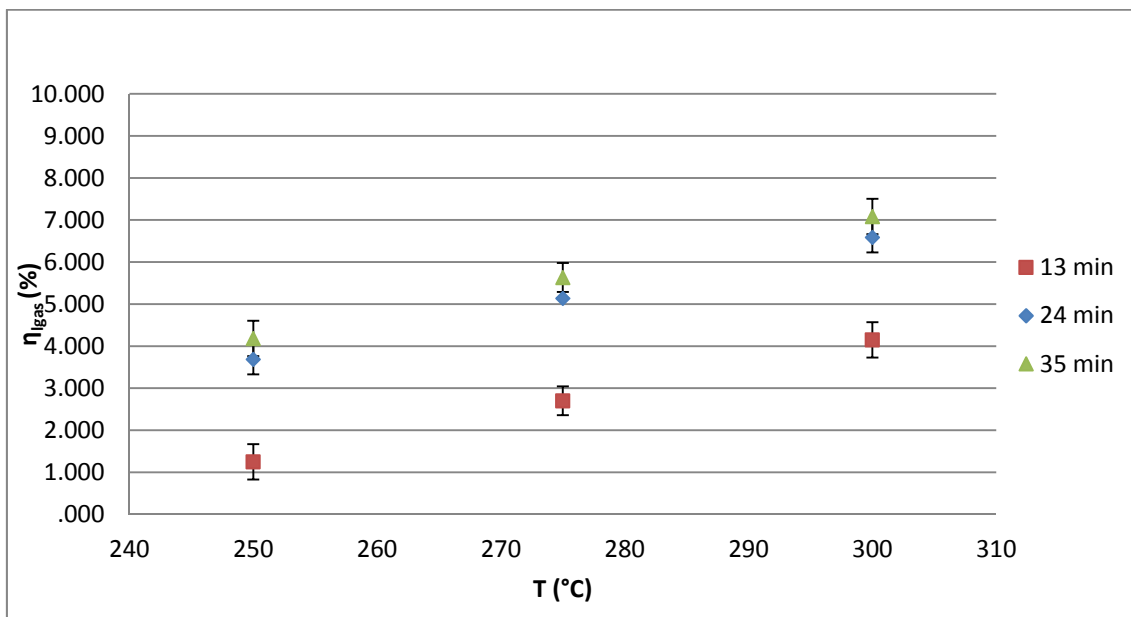


**Figura 6. Rendimiento a líquido frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.**

Se observa un aumento significativo en el rendimiento a líquido conforme se aumenta la temperatura de torrefacción y el tiempo de residencia del sólido, siendo la temperatura el factor que mayor efecto tiene. Cuando la temperatura es más alta tienen lugar más reacciones de devolatilización y la velocidad de estas es mayor. A 250 °C no existe una diferencia significativa entre el experimento realizado a 24 min y el de 35 min.

### 3.2.3 Rendimiento a producto gaseoso

En la Figura 7 se muestra la influencia de la temperatura y el tiempo de residencia sobre el rendimiento a producto gaseoso.



**Figura 7. Rendimiento a gas frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.**

En este caso no se aprecia diferencias significativas de rendimiento a producto gaseoso entre los valores de 24 min y 35 min. El rendimiento a gases aumenta cuando el tiempo de residencia del sólido aumenta desde 13 min a 24 min, pero tiempos más largos no provocan un aumento del rendimiento a este producto. En todo el intervalo de temperaturas, ésta mantiene una influencia significativa y lineal sobre el rendimiento a producto gaseoso, que aumenta con la misma.

### 3.3 Influencia de los parámetros de operación en las propiedades del lodo torrefactado y comparación con las del lodo sin torrefactor

Las propiedades de lodo torrefactado (producto sólido) sujetas a estudio en este PFC obtenidas en cada experimento se recogen en la Tabla 7.

Tabla 7. Propiedades del lodo torrefactado

Nº de experimento	T (°C)	t <sub>res</sub> (min)	Densidad (kg/L)	PCS (MJ/kg)	PCS <sub>DAF</sub> (MJ/kg)	Densidad energética (MJ/L)	O/C (mol/mol)	H/C (mol/mol)
1	250	13	0,842	13,83	26,0	11,64	0,32	1,536
2	300	13	0,808	13,53	28,5	10,93	0,21	1,331
3	250	35	0,810	13,80	30,0	11,19	0,17	1,316
4	300	35	0,760	12,52	32,3	9,51	0,09	1,146
5	275	24	0,805	13,37	29,4	10,77	0,16	1,283
6	275	24	0,794	13,45	29,2	10,68	0,18	1,293
7	275	24	0,795	13,54	29,9	10,76	0,18	1,313
8	250	24	0,812	13,79	27,9	11,20	0,23	1,381
9	300	24	0,762	13,11	30,7	9,99	0,12	1,223
10	275	13	0,811	13,80	27,2	11,19	0,26	1,413
11	275	35	0,775	13,41	30,4	10,40	0,15	1,254
Promedio puntos centrales			0,798	13,45	29,5	10,74	0,17	1,296
Desviación estándar			0,006	0,09	0,4	0,05	0,01	0,015

De igual manera que en el apartado anterior, se han obtenido modelos empíricos para todas las propiedades estudiadas. La Tabla 8 recoge los términos significativos de los modelos codificados.

Tabla 8. Coeficientes codificados de los términos significativos de los modelos obtenidos para las propiedades del lodo torrefactado

	Término independiente	T	t <sub>res</sub>	T·t <sub>res</sub>	t <sub>res</sub> <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>
<b>ρ</b>	0,80	-0,02	-0,02	-	-	0,89
<b>PCS</b>	13,47	-0,38	-0,24	-0,25	-	0,95
<b>PCS<sub>DAF</sub></b>	29,23	1,27	1,83	-	-	0,97
<b>ρ<sub>ener</sub></b>	10,75	-0,60	-0,44	-0,24	-	0,98
<b>O/C</b>	0,17	-0,05	-0,06	-	0,03	0,98
<b>H/C</b>	1,30	-0,09	-0,09	-	0,04	0,98

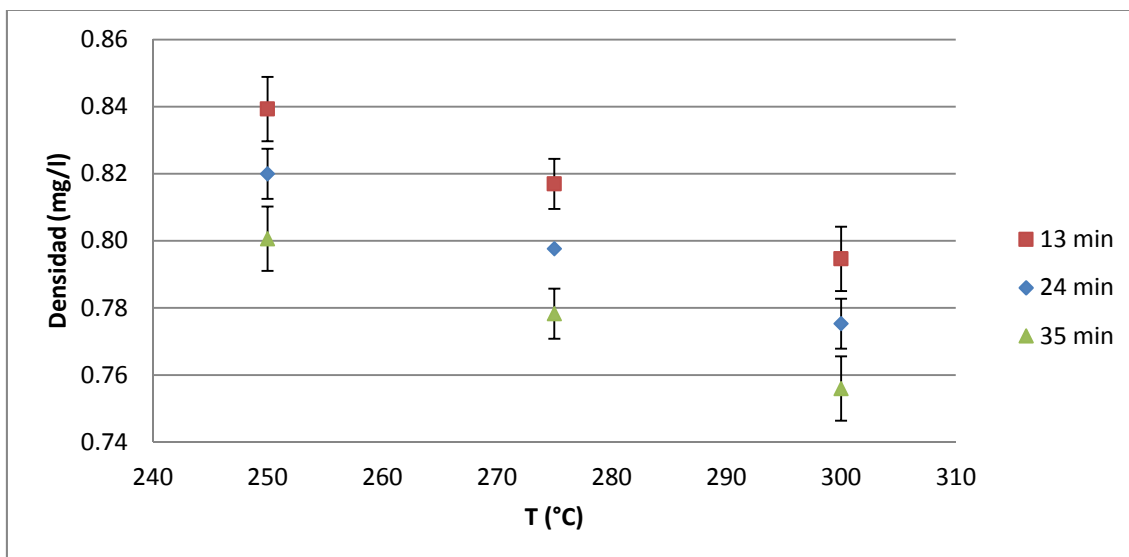
Se observan coeficientes de regresión elevados en todas las propiedades, lo cual supone un valor añadido tanto al proceso experimental como al propio modelo empírico.

En los siguientes subapartados se muestra gráficamente la influencia de los parámetros de operación sobre estas propiedades estudiadas y se comparan las mismas con las propiedades del lodo sin torrefactar, es decir, de la materia prima.

### 3.3.1 Densidad del lodo torrefactado

En la Figura 8 se muestra la interacción entre la temperatura y el tiempo de residencia y su influencia sobre la densidad del lodo torrefactado.

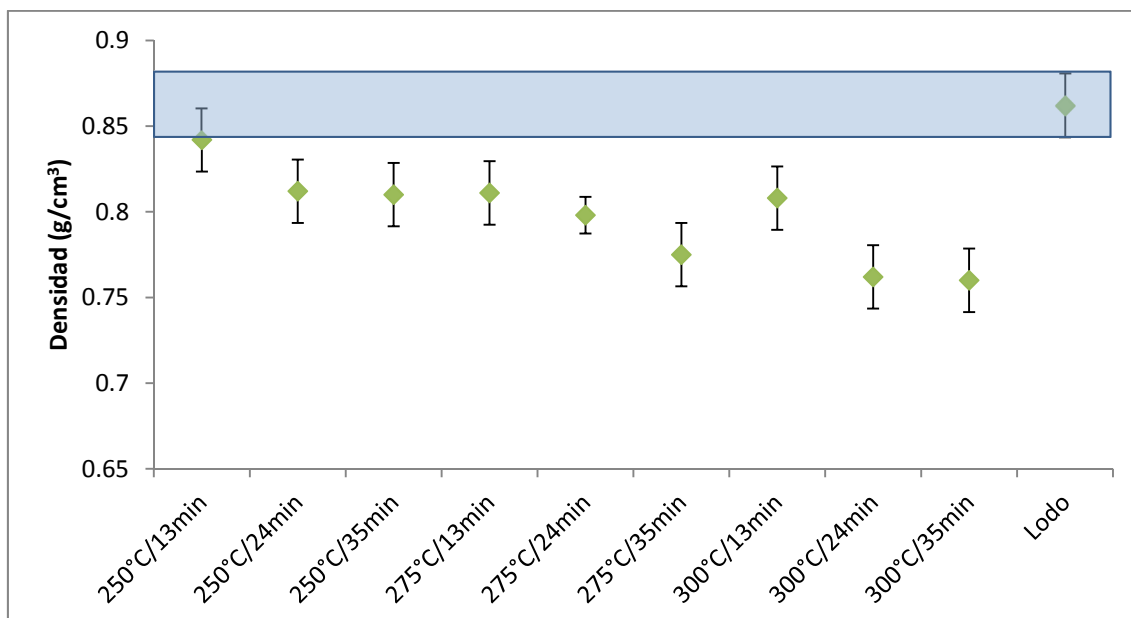




**Figura 8. Densidad del sólido torrefactado frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.**

Ambos factores afectan a la densidad del producto sólido, la cual disminuye linealmente y en cuantía similar tanto para la temperatura de reacción como para el tiempo de residencia del sólido.

Por otro lado, en la Figura 9 se comparan las densidades tanto del lodo de alimentación como de los productos sólidos de los diferentes experimentos de torrefacción. Se observa que, excepto en el caso de los parámetros de operación más conservadores (menor tiempo de residencia de sólido y temperatura), la densidad del producto sólido es significativamente menor que la del lodo de alimentación.

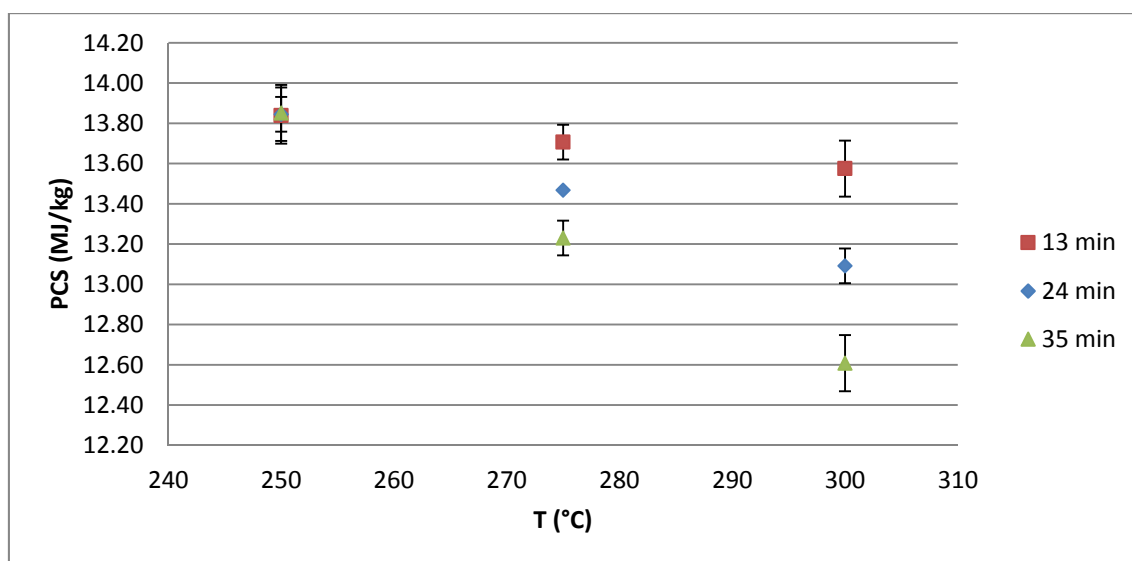


**Figura 9. Comparación de la densidad entre el lodo y los productos sólidos de torrefacción obtenidos en los diferentes experimentos**

Se observa que, excepto en el caso de los parámetros de operación más conservadores (mínimo tiempo de residencia de sólido y temperatura), la densidad del producto sólido de la torrefacción es significativamente menor que la del lodo de alimentación.

### 3.3.2 Poder calorífico superior

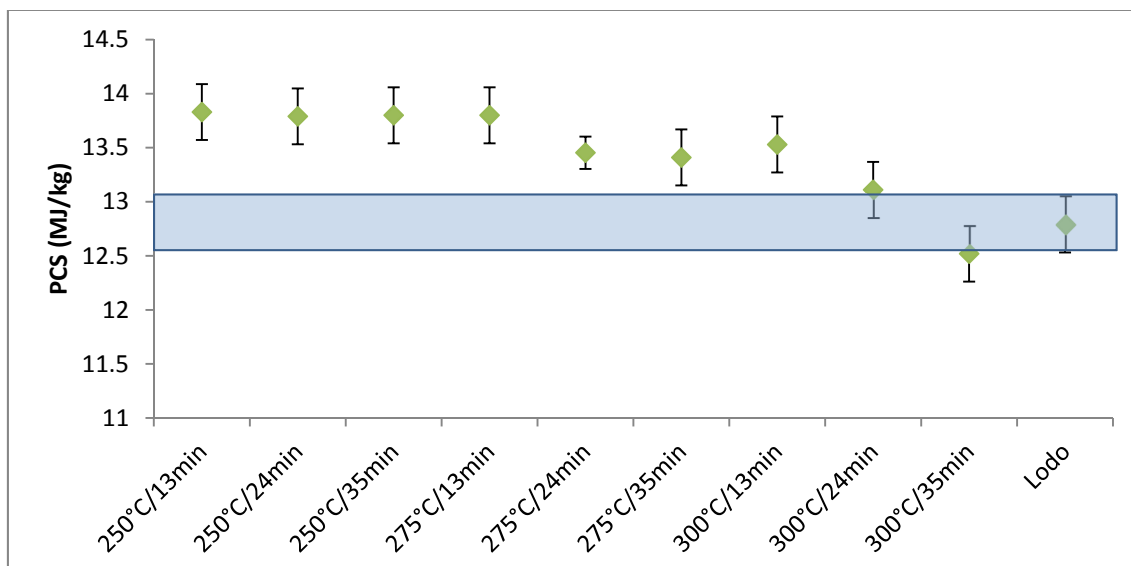
En la Figura 10 se muestra la influencia de la temperatura y el tiempo de residencia del sólido sobre el PCS del lodo torrefactado.



**Figura 10. PCS del sólido torrefactado frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.**

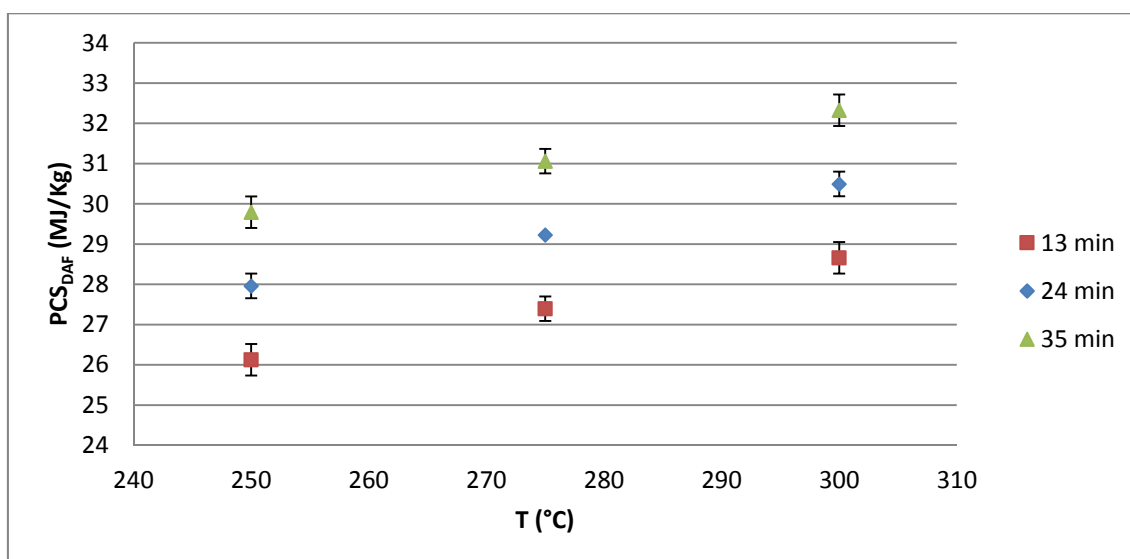
En el caso de los experimentos realizados a la temperatura más baja (250 °C), no se observan diferencias significativas entre el PCS del producto sólido debidas a la variación del tiempo de residencia del sólido. Conforme aumenta la temperatura el PCS disminuye para tiempos de residencia del sólido de 24 min o más largos. Esto no es deseable puesto que el PCS es una de las propiedades más importantes para el aprovechamiento energético de un residuo. En el siguiente apartado se verá la importancia que tiene el alto porcentaje de cenizas en el lodo de alimentación.

En la Figura 11 se comparan los poderes caloríficos tanto del lodo de alimentación como de los productos sólidos de los diferentes experimentos. Se observa que, excepto en los experimentos bajo las condiciones más severas de torrefacción (300 °C y 24 o 35 min), ésta aumenta el PCS del sólido. En cualquier caso, la torrefacción no empeora el PCS del lodo.



**Figura 11. Comparación del PCS entre el lodo y los productos sólidos de torrefacción obtenidos en los diferentes experimentos**

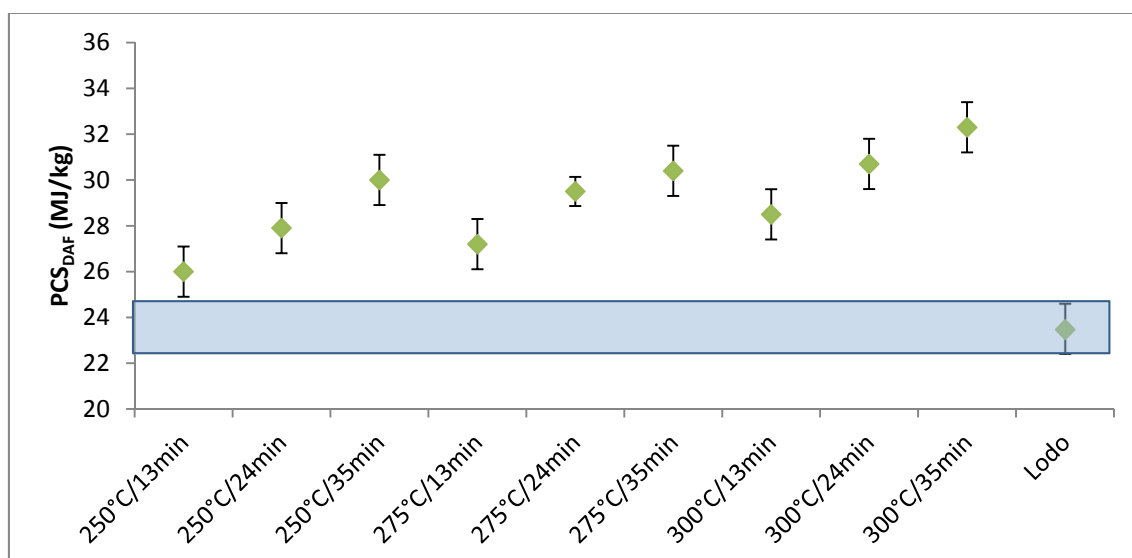
En la Figura 12 se muestra la interacción entre la temperatura y el tiempo de residencia y su influencia sobre el  $PCS_{DAF}$  del lodo torrefactado. Se ha calculado el PCS en base seca y libre de cenizas para evitar el efecto del secado del material y del contenido en cenizas.



**Figura 12.  $PCS_{DAF}$  del sólido torrefactado frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.**

A diferencia del apartado anterior, en base seca y libre de cenizas el poder calorífico del producto sólido aumenta con la severidad de las condiciones de torrefacción. Esto nos lleva a la conclusión de que el proceso de torrefacción puede ser muy interesante en el caso de que se disponga de un residuo con un contenido másico de cenizas reducido.

En la Figura 13 se comparan los poderes caloríficos, en base seca y libre de cenizas, tanto del lodo de alimentación como de los productos sólidos de los diferentes experimentos de torrefacción.

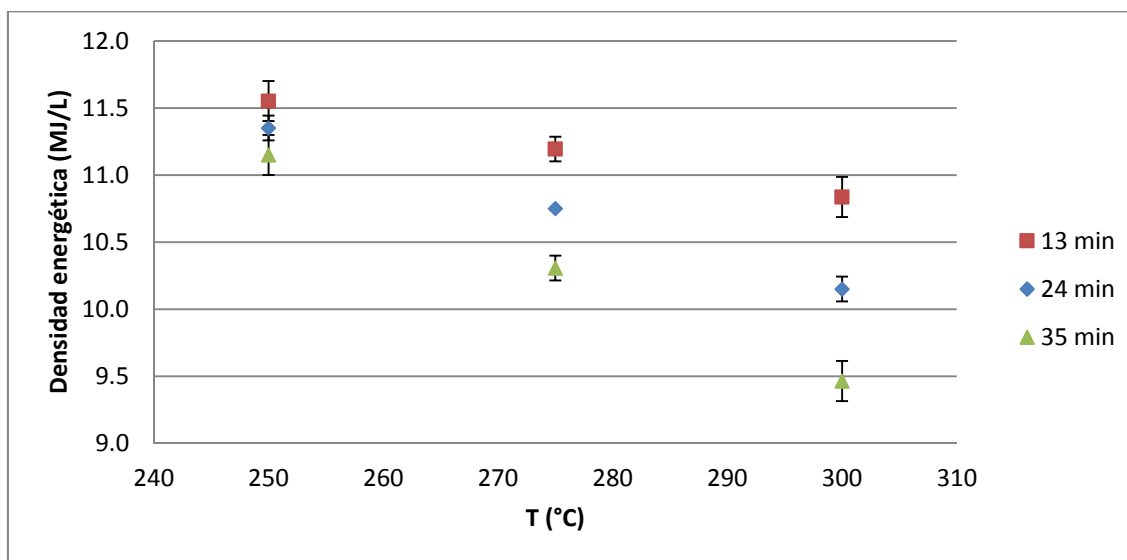


**Figura 13. Comparación del PCS<sub>DAF</sub> entre el lodo y los productos sólidos de torrefacción obtenidos en los diferentes experimentos**

Se observa como el PCS<sub>DAF</sub> aumenta con el proceso de torrefacción en todas las condiciones estudiadas, debido a que se liberan compuestos con un bajo poder calorífico. Un incremento del PCS<sub>DAF</sub> ha sido observado por otros autores para otros tipos de biomasa (9) (10).

### 3.3.3 Densidad energética

En la Figura 14 se muestra la interacción entre la temperatura y el tiempo de residencia y su influencia sobre la densidad energética del lodo torrefactado.

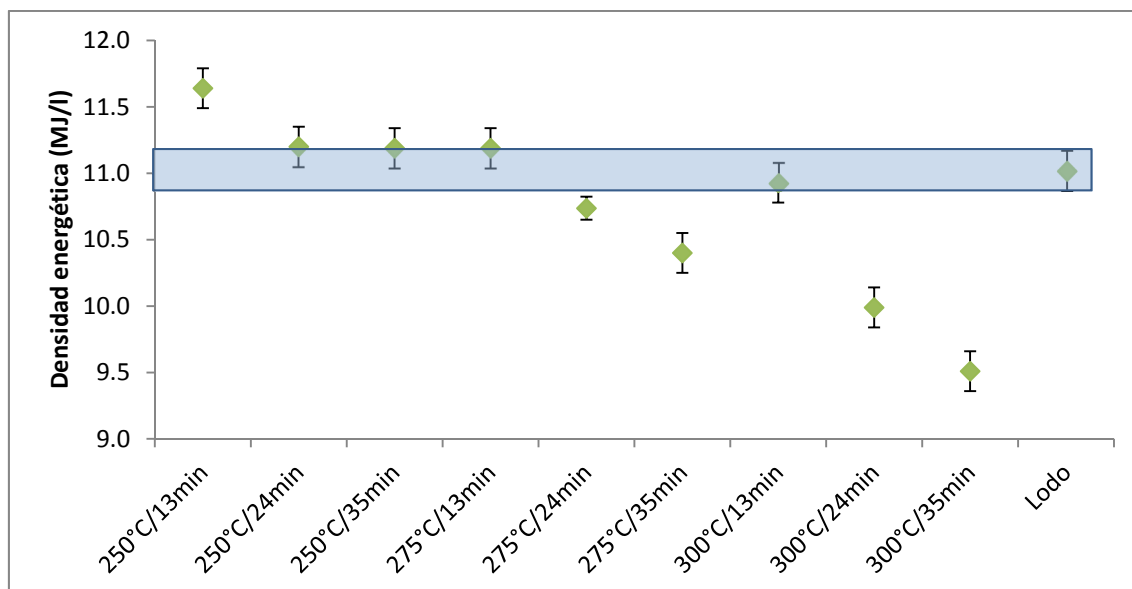


**Figura 14. Densidad energética del sólido torrefactado frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.**

En el caso de la densidad energética sucede algo similar al PCS, en los experimentos realizados a la menor temperatura (250 °C), no se observan diferencias entre las densidades energéticas

del producto sólido, mientras que a temperaturas mayores la densidad energética disminuye conforme aumenta el tiempo de residencia del sólido

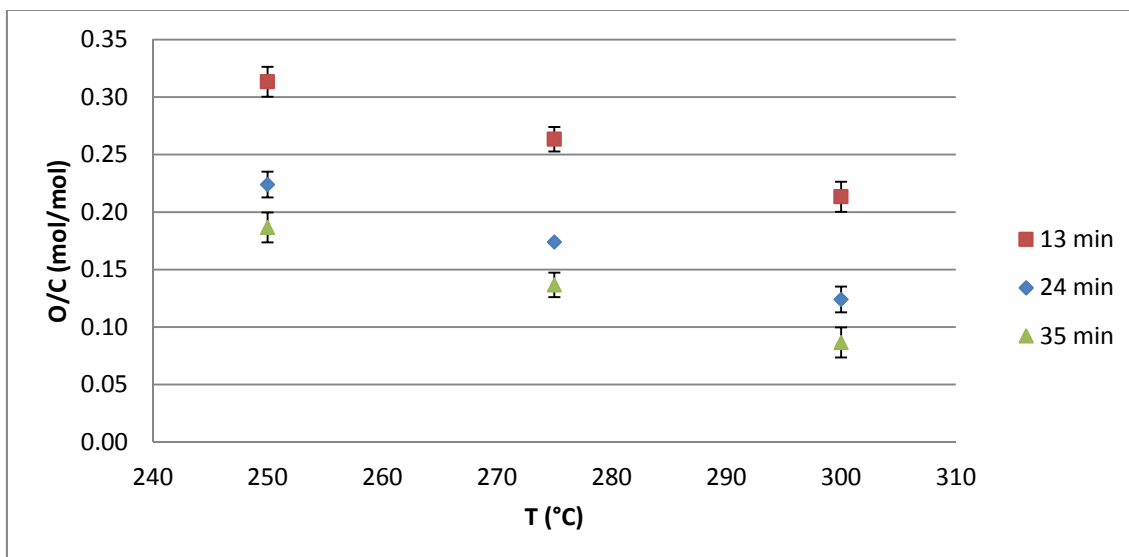
En la Figura 15 se comparan las densidades energéticas del lodo de alimentación con la de los productos sólidos de los diferentes experimentos. Cuando las condiciones de torrefacción son muy severas la densidad energética del sólido torrefactado es inferior a la del lodo de EDAR de partida, debido fundamentalmente al descenso en la densidad del material. El hecho de que no se observe un aumento notable de la densidad energética se debe al elevado contenido en cenizas del material empleado.



**Figura 15. Comparación de la densidad energética entre el lodo y los productos sólidos de torrefacción obtenidos en los diferentes experimentos**

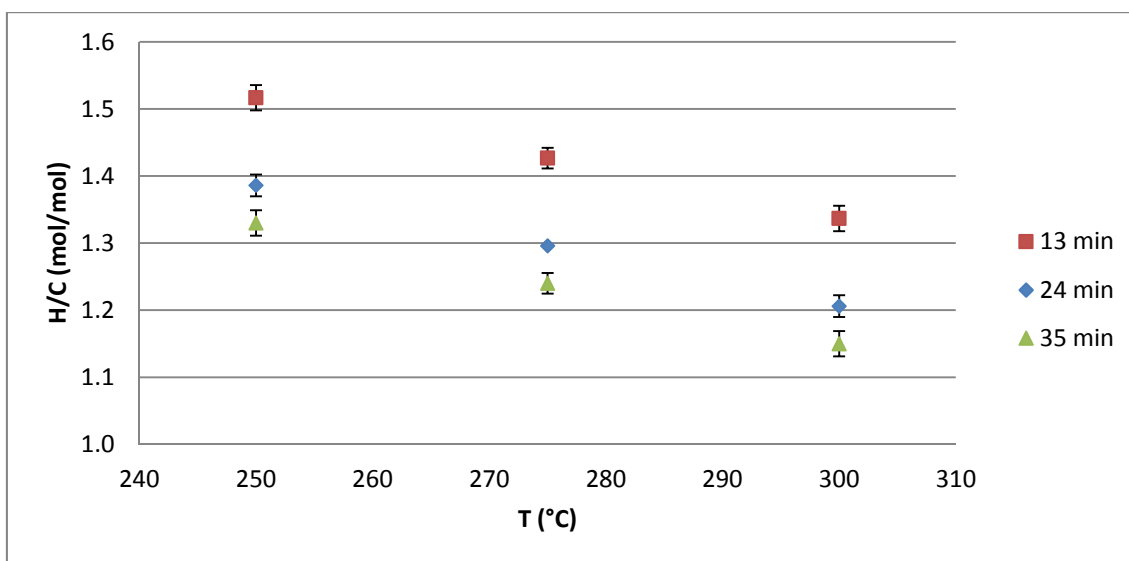
### 3.3.4 Relación molar O/C y H/C

En la Figura 16 se muestra la influencia de la temperatura de torrefacción y del tiempo de residencia del sólido sobre la relación O/C del lodo torrefactado.



**Figura 16. Relación molar O/C del sólido torrefactado frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.**

En la Figura 17 se muestra la influencia de los dos factores estudiados sobre la relación H/C del lodo torrefactado.



**Figura 17. Relación molar H/C del sólido torrefactado frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.**

En la Figura 18 se muestra el diagrama de Van Krevelen. En él se comparan las relaciones H/C y O/C tanto del lodo como de los productos sólidos de los distintos experimentos. Excepto bajo las condiciones de torrefacción menos severas (250 °C y 13 min), la relación molar H/C y O/C del lodo torrefactado es inferior a la del lodo de partida. Esto es positivo de cara a un posible tratamiento termoquímico posterior del lodo torrefactado. La relación O/C disminuye porque durante la torrefacción se pierde oxígeno, sobre todo en forma de CO<sub>2</sub> (Reacciones de descarboxilación (11)) y H<sub>2</sub>O. La relación H/C disminuye por la pérdida de hidrógeno en forma de H<sub>2</sub>O, sobre todo.

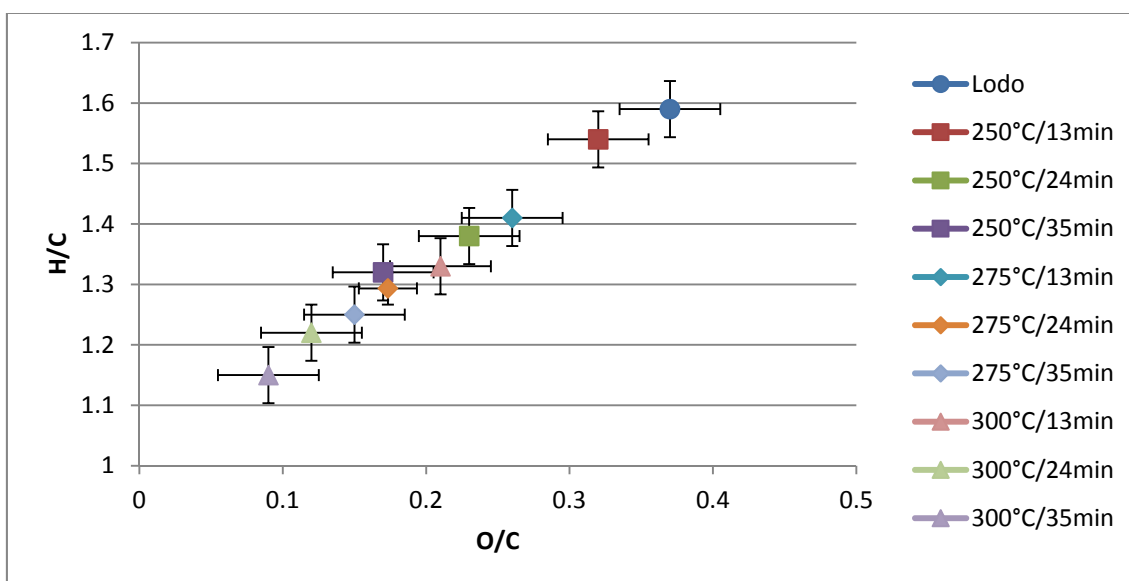


Figura 18. Diagrama de Van Krevelen

### 3.4 Influencia de los parámetros de operación en las propiedades del producto líquido

El producto líquido, resultante de la torrefacción del lodo, se recoge en el sistema de condensación. Está compuesto por dos fases, acuosa y orgánica, que para una mejor caracterización se separan mediante centrifugación. En este apartado se muestran gráficamente los modelos de algunas propiedades, realizados a partir de los datos experimentales.

Las propiedades, sujetas a estudio en este PFC, del producto líquido obtenidas en cada experimento se recogen en la Tabla 9.

Tabla 9. Propiedades del producto líquido de torrefacción

T (°C)	t <sub>res</sub> (min)	$\eta_{\text{fase orgánica}}$ (%)	$\eta_{\text{fase acuosa}}$ (%)	CA (%)	$\eta_{\text{agua}}$ (%)	$\eta_{\text{orgánicos}}$ (%)	PCS <sub>fase orgánica</sub> (MJ/kg)	CA <sub>fase orgánica</sub> (%)
250	13	1,9	12,85	91	13	1,4	18,8	45,7
300	13	4,3	17,19	75	16	5,3	28,5	25,1
250	35	3,8	16,96	77	16	4,8	28,5	26,1
300	35	8,9	22,53	58	18	13,3	32,4	12,0
275	24	4,8	18,77	66	16	8,0	29,8	21,1
275	24	4,4	18,78	64	15	8,3	29,4	19,7
275	24	4,8	18,83	70	17	7,1	30,0	20,2
250	24	2,7	16,72	85	17	2,8	26,9	32,3
300	24	6,2	20,17	62	17	9,9	32,1	13,7
275	13	2,3	15,79	83	15	3,1	25,1	34,6
275	35	5,6	19,41	67	17	8,3	31,4	17,9
Promedio puntos centrales		4,7	18,79	15,7	67	7,8	29,7	20,3
Desviación estándar		0,2	0,03	0,8	3	0,6	0,3	0,7

Al igual que en los apartados anteriores, se han creado modelos empíricos para todas las propiedades estudiadas. La Tabla 10 recoge los términos significativos de los modelos codificados.

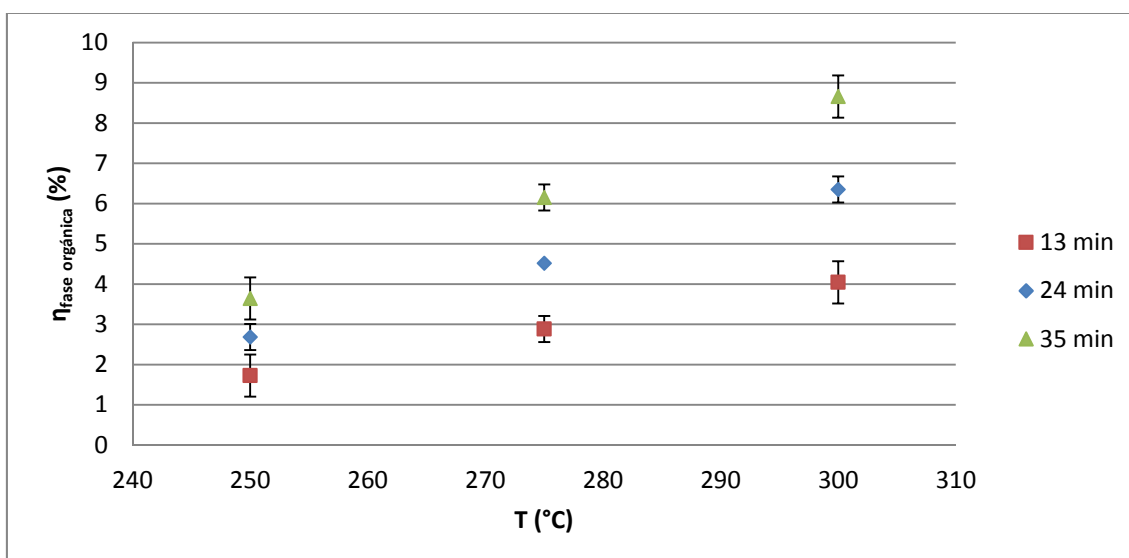
Tabla 10. Coeficientes codificados de los términos significativos de los modelos obtenidos para las propiedades del producto líquido de torrefacción

	Término independiente	T	t <sub>res</sub>	T·t <sub>res</sub>	t <sub>res</sub> <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>
$\eta_{\text{fase orgánica}}$	4,52	1,83	1,63	0,67	-	0,97
$\eta_{\text{fase acuosa}}$	18,65	2,23	2,18	-	-1,20	0,97
CA	69,40	-9,67	-7,83	-	5,77	0,92
$\eta_{\text{agua}}$	15,95	0,83	1,03	-	-	0,69
$\eta_{\text{orgánicos}}$	6,57	3,25	2,77	-	-	0,89
PCS <sub>fase orgánica</sub>	29,64	3,13	3,32	-1,45	-2,19	0,98

### 3.4.1 Rendimiento a la fase orgánica

En la Figura 19 se muestra el rendimiento a la fase orgánica del líquido en función de la temperatura de torrefacción y el tiempo de residencia del sólido.



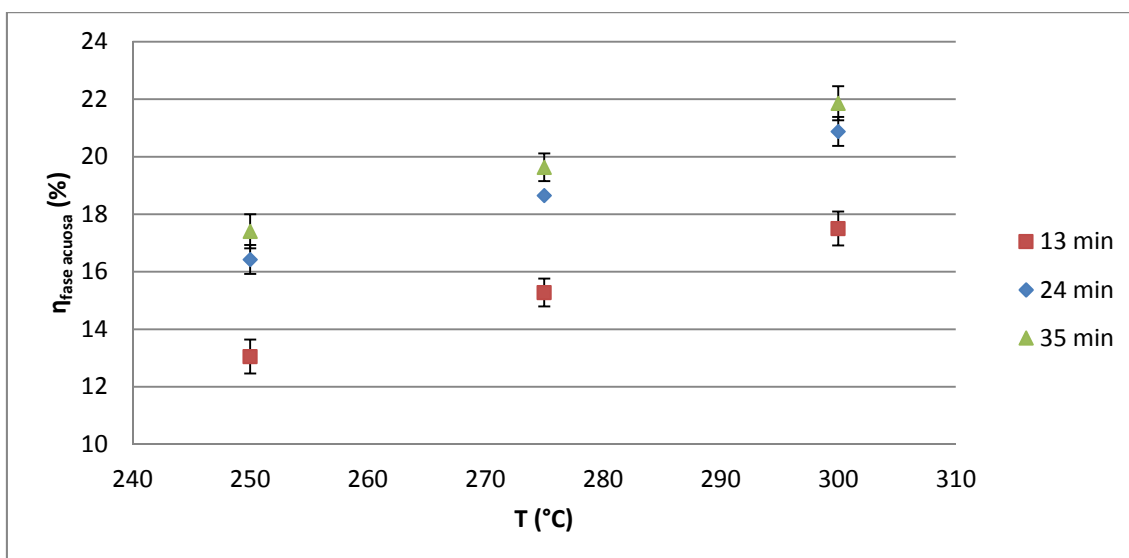


**Figura 19. Rendimiento a la fase orgánica frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.**

El rendimiento a la fase orgánica aumenta conforme aumenta la severidad de la torrefacción, es decir, cuando aumenta la temperatura de torrefacción y más largo es el tiempo de residencia del sólido, ya que tienen lugar más reacciones de devolatilización.

### 3.4.2 Rendimiento a la fase acuosa

En la Figura 20 se muestra el rendimiento a la fase acuosa del líquido en función de la temperatura de torrefacción, para los distintos tiempos de residencia del sólido estudiados.

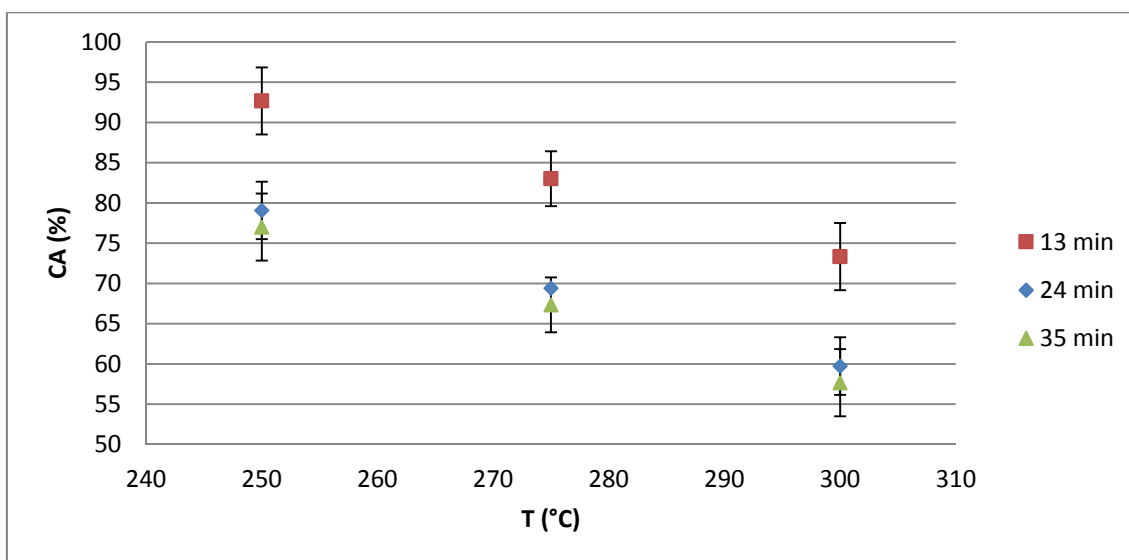


**Figura 20. Rendimiento a la fase acuosa frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.**

El rendimiento a fase acuosa aumenta al aumentar la temperatura de torrefacción para los distintos tiempos de residencia del sólido empleados. El rendimiento a fase acuosa también aumenta cuando se incrementa el tiempo de residencia del sólido desde 13 min hasta 24 min.

### 3.4.3 Contenido en agua del producto líquido

La Figura 21 muestra el efecto de los factores estudiados sobre el contenido en agua del producto líquido de torrefacción.

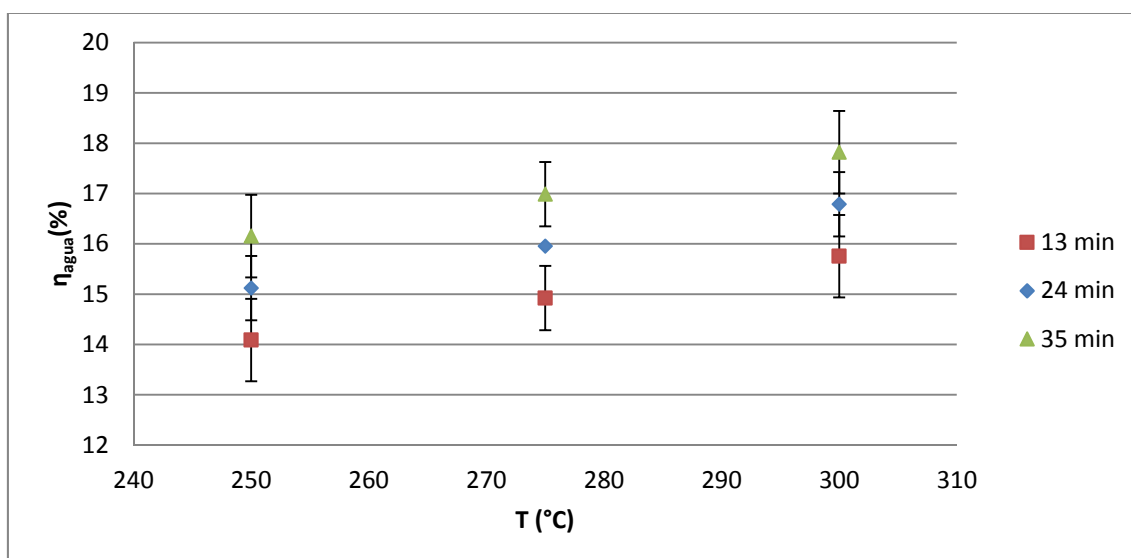


**Figura 21. Contenido en agua del líquido frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.**

El contenido en agua del líquido de torrefacción disminuye conforme aumenta la temperatura de torrefacción, para los tres tiempos de residencia del sólido estudiados. También disminuye al aumentar el tiempo de residencia del sólido desde 13 min hasta 24 min, independientemente de la temperatura de torrefacción. La proporción de agua en el líquido de torrefacción disminuye con la severidad de la torrefacción porque aumenta la cantidad de compuestos orgánicos presentes en este líquido.

### 3.4.4 Rendimiento a agua

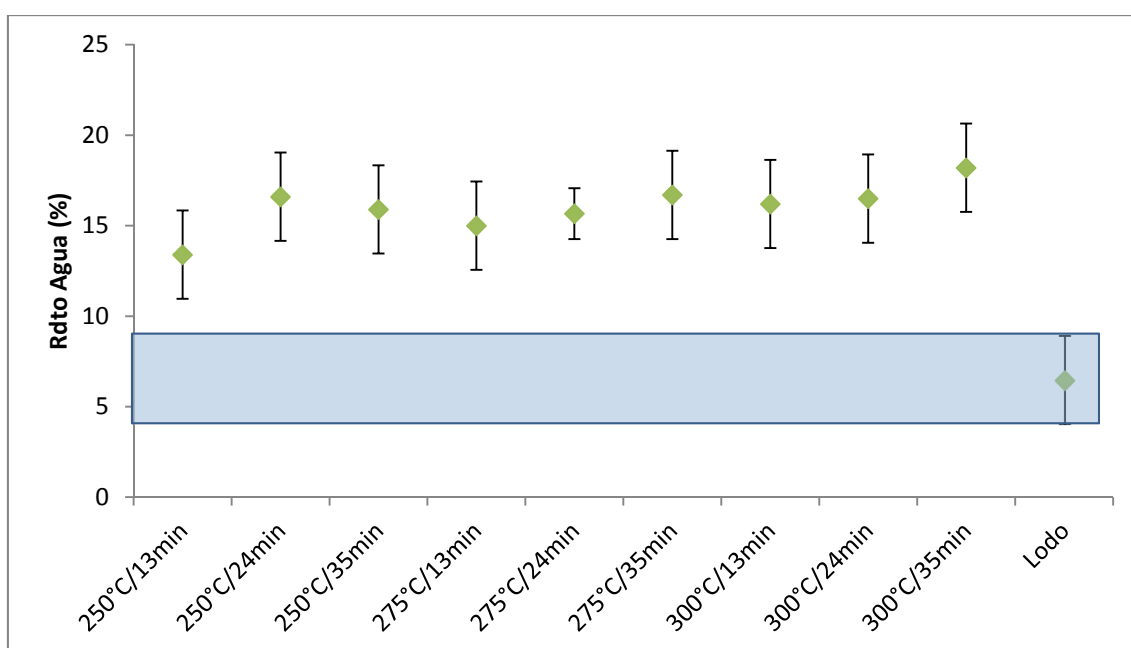
En la Figura 22 se muestra el rendimiento a agua obtenido bajo las diferentes condiciones de torrefacción estudiadas.



**Figura 22. Rendimiento a agua frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.**

El agua es el producto líquido mayoritario. El rendimiento a agua aumenta al aumentar el tiempo de residencia desde 13 min hasta 35 min.

En la Figura 23 se compara el rendimiento a agua de todos los experimentos con la humedad inicial del lodo.

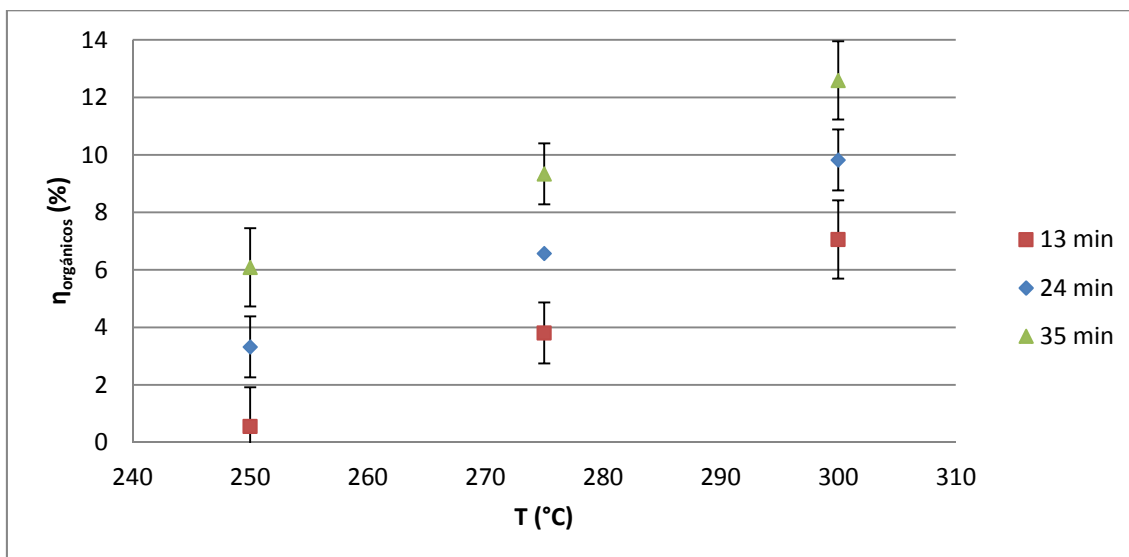


**Figura 23. Comparación del rendimiento a agua con la humedad inicial del lodo.**

Puede observarse que el rendimiento a agua es superior al contenido inicial en humedad del lodo de EDAR, independientemente de las condiciones de operación, por lo que, además de eliminar la humedad del lodo, las reacciones de torrefacción generan agua, probablemente mediante reacciones de deshidratación de compuestos orgánicos, lo que reduce el contenido en oxígeno e hidrógeno del producto sólido.

### 3.4.5 Rendimiento a compuestos orgánicos

La Figura 24 muestra el rendimiento a compuestos orgánicos en función de la temperatura de torrefacción, para distintos tiempos de residencia del sólido. El rendimiento a compuestos orgánicos se ha calculado como la diferencia entre el rendimiento a líquido y a agua.

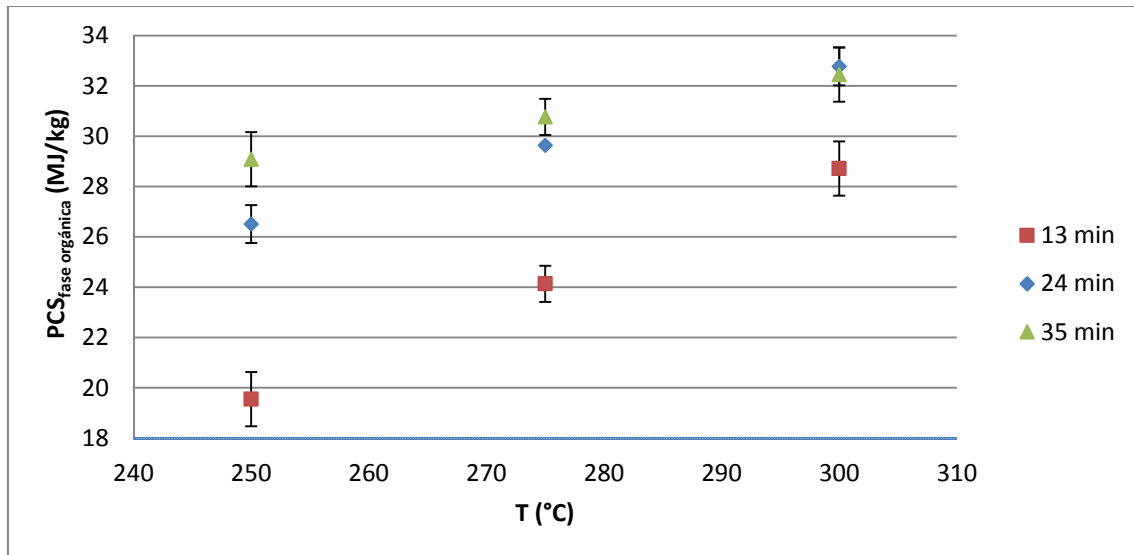


**Figura 24. Rendimiento a compuestos orgánicos frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.**

El rendimiento a compuestos orgánicos aumenta al aumentar la severidad de la torrefacción, es decir, al emplear temperaturas de torrefacción altas y tiempos de residencia del sólido largos.

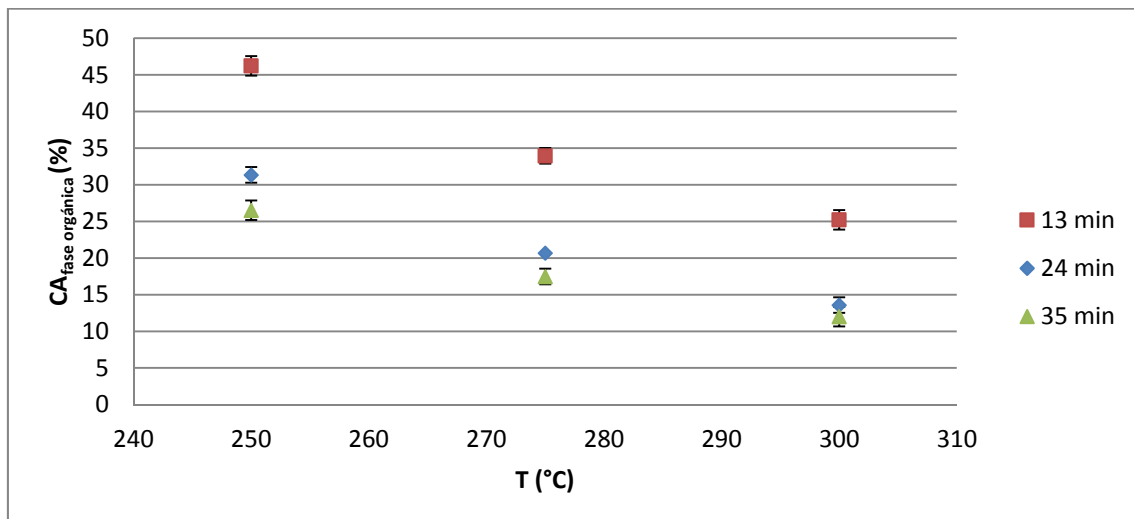
### 3.4.6 Poder calorífico superior y contenido en agua de la fase orgánica del producto líquido

En la Figura 25 se muestra el poder calorífico superior de la fase orgánica del producto líquido.



**Figura 25. PCS de la fase orgánica frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.**

El PCS de la fase orgánica aumenta al aumentar la temperatura de torrefacción desde 250 °C hasta 300 °C, y también al aumentar el tiempo de residencia del sólido, sobre todo de 13 min a 24 min. A pesar de que la fase orgánica de torrefacción tiene un PCS relativamente alto, su elevado contenido en agua (13-46%, como puede verse en la Figura 26) limita su posible aprovechamiento como combustible.



**Figura 26. Contenido en agua de la fase orgánica frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.**

El contenido de agua en la fase orgánica se va reduciendo conforme aumenta la temperatura de torrefacción y el tiempo de residencia del sólido, pero se mantiene por encima del 10%, que es un valor relativamente alto. De ahí que su aprovechamiento como combustible esté muy limitado.

### 3.5 Influencia de los parámetros de operación en las propiedades del producto gaseoso

La composición del producto gaseoso resultante de la torrefacción del lodo se analiza mediante un microcromatógrafo de gases. Las propiedades del producto gaseoso, sujetas a estudio, resultantes en cada experimento se recogen en la Tabla 11.

**Tabla 11. Propiedades del producto gaseoso de torrefacción**

T (°C)	t <sub>res</sub> (min)	η <sub>CO2</sub> (%)	η <sub>H2S</sub> (%)	PCI <sub>Gas</sub> (MJ/m <sup>3</sup> N)
250	13	1,5	0,08	0,43
300	13	3,5	0,23	1,08
250	35	3,7	0,25	0,92
300	35	6,5	0,39	1,89
275	24	4,6	0,32	0,97
275	24	4,2	0,28	1,04
275	24	4,5	0,31	1,03
250	24	3,5	0,21	0,72
300	24	6,5	0,35	1,53
275	13	2,5	0,13	0,69
275	35	5,1	0,34	1,18
Promedio puntos centrales		4,5	0,30	1,01
Desviación estándar		0,2	0,02	0,03

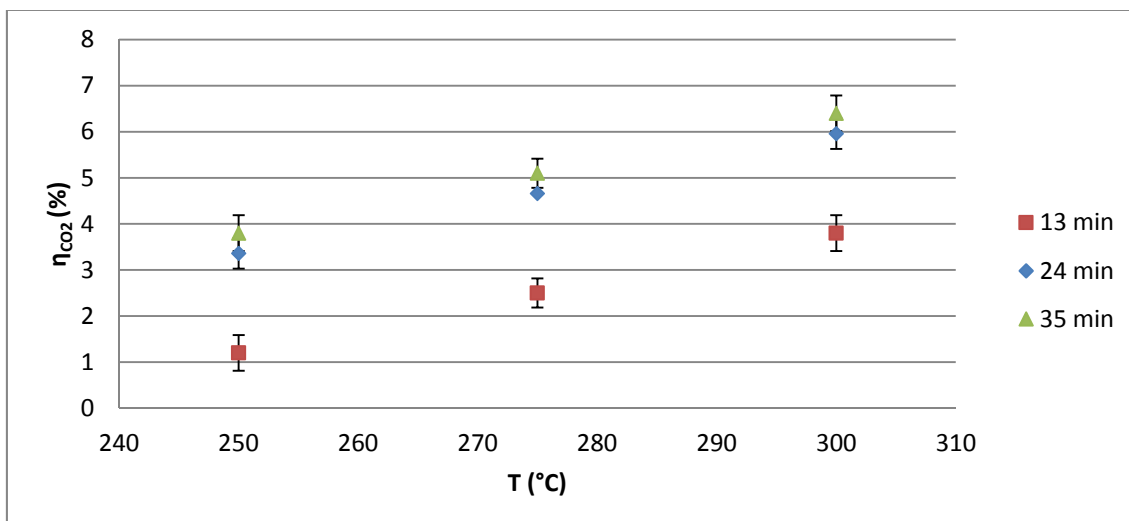
Siguiendo el mismo procedimiento que en el producto sólido y líquido, se han ajustado modelos empíricos para todas las propiedades estudiadas del producto gaseoso. La Tabla 12 recoge los términos significativos de los modelos codificados.

**Tabla 12. Coeficientes codificados de los términos significativos de los modelos obtenidos para las propiedades del producto gaseoso de torrefacción**

	Término independiente	T	t <sub>res</sub>	T·t <sub>res</sub>	t <sup>2</sup> <sub>res</sub>	T <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>
η <sub>CO2</sub>	4,66	1,30	1,30	-	-0,86	-	0,97
η <sub>H2S</sub>	0,29	0,07	0,09	-	-0,06	-	0,98
PCI <sub>Gas</sub>	0,98	0,41	0,30	0,08	0,00	0,11	0,99

#### 3.5.1 Rendimiento al CO<sub>2</sub> presente en el producto gaseoso

En la Figura 27 se muestra el rendimiento a CO<sub>2</sub>, que es el producto gaseoso mayoritario, en función de la temperatura de torrefacción y el tiempo de residencia del sólido. Este gas se genera, probablemente, durante las reacciones de descarboxilación.

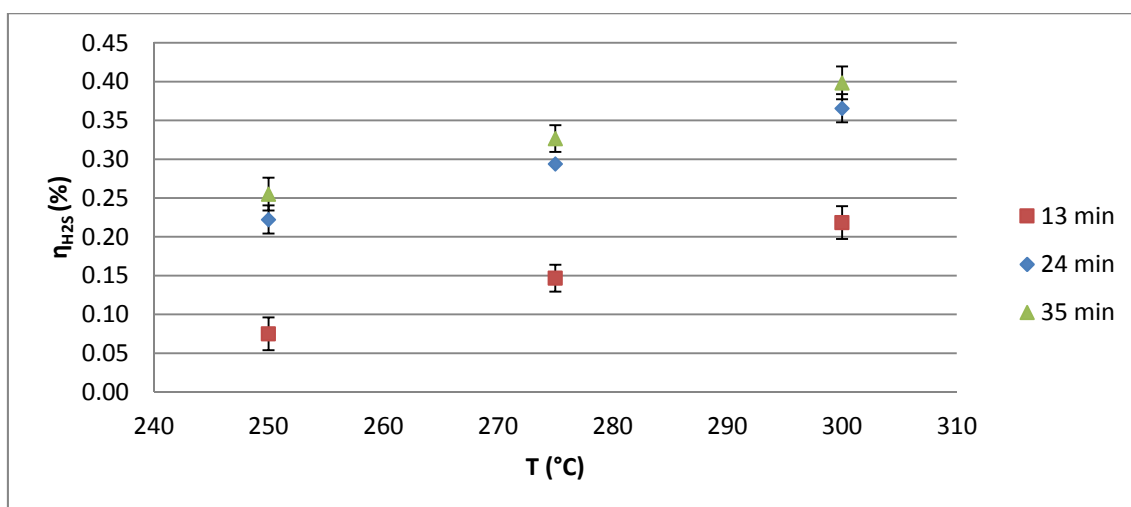


**Figura 27. Rendimiento a CO<sub>2</sub> frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.**

El rendimiento a CO<sub>2</sub> aumenta con la temperatura de torrefacción, independientemente del tiempo de residencia del sólido, y con el tiempo de residencia del sólido desde 13 min a 24 min, para las tres temperaturas estudiadas. De cara a un posible aprovechamiento del lodo torrefactado mediante pirólisis interesa que el rendimiento a CO<sub>2</sub> durante torrefacción sea elevado, para que el sólido a pirolizar tenga un menor contenido en oxígeno y para así obtener un gas de pirólisis con un mayor poder calorífico.

### 3.5.2 Rendimiento al H<sub>2</sub>S presente en el producto gaseoso

El lodo de EDAR tiene un contenido en azufre superior al de otras biomásas debido a la reacción de acidogénesis que ocurre en los tratamientos anaerobios de depuración de aguas residuales (12), por lo que es de esperar que durante el tratamiento termoquímico de este residuo se generen gases que contienen azufre. En la Figura 28 se muestra el rendimiento a H<sub>2</sub>S, que se genera durante la degradación de bacterias u otros compuestos que contengan azufre.

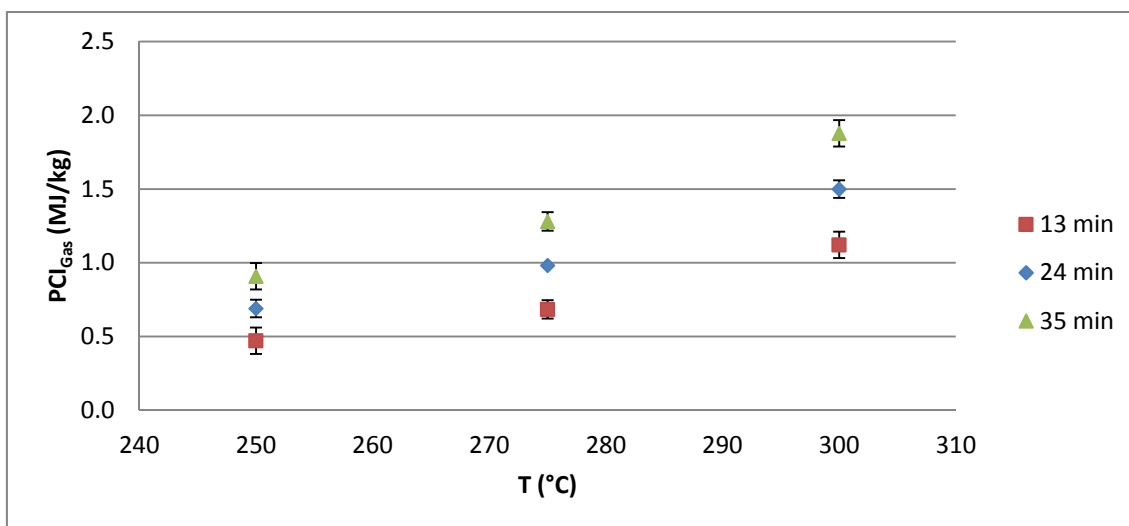


**Figura 28. Rendimiento a H<sub>2</sub>S frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.**

El efecto de las condiciones de torrefacción sobre el rendimiento a  $H_2S$  es el mismo que sobre el rendimiento a  $CO_2$ .

### 3.5.3 Poder calorífico inferior del producto gaseoso

En la Figura 29 se muestra el poder calorífico inferior del producto gaseoso. Se trata de una propiedad interesante si se pretende emplear este producto como combustible.



**Figura 29. PCI del producto gaseoso frente a la temperatura, para distintos tiempos de residencia del sólido.**

Puede observarse que el PCI aumenta linealmente con la temperatura de torrefacción y el tiempo de residencia del sólido. En cualquier caso, este gas tiene un PCI bajo como para que pueda ser empleado como combustible.



## 4 Conclusiones y trabajo futuro

### 4.1 Conclusiones

En el presente Proyecto Fin de Carrera, en primer lugar se ha puesto en marcha una planta experimental de tornillo sinfín nueva en las instalaciones del Grupo de Procesos Termoquímicos de la Universidad de Zaragoza y, en segundo lugar, se ha estudiado el efecto de las condiciones de operación empleadas durante la torrefacción de lodo de EDAR en dicha instalación sobre las propiedades de los productos obtenidos, prestando especial atención al producto sólido.

Para la puesta en marcha de la instalación experimental ha sido necesaria la realización de diferentes pruebas (a temperatura ambiente y a temperatura de torrefacción) y mejoras en la configuración de la misma hasta que, tras diversas modificaciones, tanto de disposición de elementos como de materiales, se ha logrado ponerla en funcionamiento y poder realizar en ella numerosos experimentos de torrefacción de forma satisfactoria. En este caso se ha torrefactado lodo de EDAR, pero cabe esperar que su comportamiento para otros tipos de biomasa sea similar.

El estudio del efecto de las condiciones de torrefacción (temperatura y tiempo de residencia del sólido) se ha centrado en la distribución de productos y en las propiedades de estos. Se han analizado en detalle las propiedades del producto sólido obtenido, dado que la torrefacción se ha planteado como un pretratamiento del sólido para otros procesos termoquímicos. Para el análisis de resultados se han empleado herramientas estadísticas, que han permitido elaborar modelos empíricos para las diferentes variables respuesta estudiadas.

Se ha observado que, dentro de los intervalos de estudio, tanto la temperatura de torrefacción como el tiempo de residencia del sólido tienen efecto sobre la distribución de productos de torrefacción y sobre las propiedades de estos. Una de las principales ventajas que aporta la torrefacción es que no solo se elimina toda la humedad presente en el lodo de partida, sino que se retira también parte del agua que de otro modo se recogería en el líquido de pirólisis. Otro aspecto positivo de este pretratamiento es que se libera una cantidad apreciable de dióxido de carbono, lo que da lugar a un sólido torrefactado con un menor ratio molar O/C y puede favorecer el aprovechamiento energético del gas obtenido en la posterior pirólisis, ya que es de esperar que el gas obtenido en esta segunda etapa tenga un mayor poder calorífico. Por lo tanto, parece que, dentro de los intervalos de estudio empleados en este proyecto, de cara a una posterior pirólisis del lodo torrefactado, interesa emplear condiciones de severidad intermedia, ya que bajo esas condiciones el rendimiento a agua es elevado sin que se pierda una cantidad excesiva de compuestos orgánicos, y el ratio O/C del sólido es inferior al del lodo de partida, lo que hace pensar que se pueda obtener un líquido de pirólisis con un menor contenido en agua y oxígeno.

## 4.2 Trabajo futuro

Puesto que este proyecto se enmarca dentro de una de las líneas de investigación desarrolladas en el propio Grupo de Procesos Termoquímicos del I3A de la Universidad de Zaragoza, los resultados obtenidos en el mismo sirven de punto de partida para posteriores investigaciones.

Como trabajos futuros para continuar con la línea de investigación, se propone buscar posibles alternativas para el aprovechamiento de los subproductos que se generan durante el proceso de torrefacción (líquido y gas), para tratar de minimizar la generación de corrientes residuales. También se propone emplear el lodo torrefactado en procesos de gasificación, ya que en estudios anteriores del GPT se han observado ventajas al gasificar *char* de pirólisis en lugar de emplear directamente lodo de EDAR.

## 5 Nomenclatura

T: temperatura, °C.

$t_{\text{res}}$ : tiempo de residencia del lodo, min.

$\eta_{\text{sólido}}$ : rendimiento másico a fase sólida, %.

$\eta_{\text{líquido}}$ : rendimiento másico a fase líquida, %.

$\eta_{\text{gas}}$ : rendimiento másico a fase gaseosa, %.

$\text{PCS}_{\text{sólido}}$ : poder calorífico superior del sólido, kJ/kg.

$\rho_{\text{sólido}}$ : densidad del sólido, kg/dm<sup>3</sup>.

$\rho_{\text{ener}}$ : densidad energética del sólido, kJ/dm<sup>3</sup>.

$\eta_{\text{agua}}$ : rendimiento másico a agua, %.

$\eta_{\text{orgánicos}}$ : rendimiento másico a orgánicos, %.

$\text{PCS}_{\text{FO}}$ : poder calorífico superior de la fase orgánica, kJ/kg.

FA: fracción másica de fase acuosa, por uno.

FO: fracción másica de fase orgánica, por uno.

$\eta_{\text{CO}_2}$ : rendimiento másico a CO<sub>2</sub>, %.

$\eta_{\text{H}_2\text{S}}$ : rendimiento másico a H<sub>2</sub>S, %.

$\text{PCI}_{\text{gases}}$ : poder calorífico inferior de los gases, kJ/kg.

$\eta_{\text{fase acuosa}}$ : rendimiento másico a fase acuosa del producto líquido, %.

$\eta_{\text{fase orgánica}}$ : rendimiento másico a fase orgánica del producto líquido, %.

CA: contenido másico en agua del producto líquido, %.

## 6 Bibliografía

1. DIRECTIVA 91/271/CEE SOBRE EL TRATAMIENTO DE LAS AGUAS RESIDUALES URBANAS. Manual de interpretación y elaboración de informes.
2. <http://www.magrama.gob.es/es> [Consultado: Enero 2015]. [En línea]
3. Ministerio de medio ambiente, y medio rural y marino; PNIR (Plan nacional integrado de residuos para el período 2008-2015; Resolución de 20 de enero de 2009.
4. Basu, P. Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction, Practical Design and Theory (2008).
5. M. Atienza-Martínez, I. Fonts, J. Ábrego, J. Ceamanos, G. Gea; Sewage sludge torrefaction in a fluidized bed reactor; Chemical Engineering Journal 222, 534-545 (2013).
6. M.J.C. van der Stelt, H. Gerhauser, J.H.A. Kiel, K.J. Ptasinski; Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review; biomass and bioenergy (2011) 1-15.
7. P. Rousset, C. Aguiar, N. Labbé, J.M. Commandré. Enhancing the Combustible Properties of Bamboo by Torrefaction, Bioresource Technology (2011), doi: 10.1016/j.biortech.2011.05.093.
8. Douglas C; Montgomery; Grupo Editorial Iberoamérica 1991.
9. A. Pimchuai, A. Dutta and P. Basu. Torrefaction of Agriculture Residue To Enhance Combustible Properties; Energy Fuels 2010, 24, 4638–4645.
10. T.G. Bridgeman, J.M. Jones, I. Shield, P.T. Williams. Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties, Fuel 87 844–856 (2008).
11. R.B. Bates, A.F. Ghoniem. Biomass torrefaction: Modeling of reaction thermochemistry; Bioresource Technology 134 (2013) 331–340.
12. Apuntes de asignatura Contaminación de las Aguas; Optativa de Ingeniería Química.
13. E. Pokorna, N. Postelmans, P. Jenicek, S. Schreurs, R. Carleer, J. Yperman. Study of bio-oils and solids from flash pyrolysis of sewage sludges; (2009), Fuel 88 1344–1350.
14. Disposal and recycling routes for sewage sludge; Scientific and technical sub-component report, 23 October, 2001, European Commission.
15. [http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Water\\_statistics](http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Water_statistics). [Consultado: Marzo 2015].
16. M<sup>a</sup> T. Pérez, F. Baeza, P. Garcés, O. Galao, J. Payá. Uso potencial de ceniza de lodo de depuradora como sustitución de árido fino en bloques de hormigón prefabricados (2013).
17. <http://www.daphnia.es/revista/3/articulo/546/Incineracion-de-residuos-peligrosos-en-cementeras.-Un-riesgo-medioambiental>. [Consultado: Diciembre 2014].

18. J. Werthera, T. Ogada. Sewage sludge combustion; 55–116., Progress in Energy and Combustion Science 25 (1999).
19. S. SUZUKI, M. TANAKA, T. KANEKO. Glass-ceramic from sewage sludge ash; JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 32 1775-1779 (1997).
20. S. Aramideh, Q. Xiong, S-C. Kong, R.C. Brown. Numerical simulation of biomass fast pyrolysis in an auger reactor; Fuel 156 234–242 (2015).
21. A.V. Bridgwater, G.V.C. Peacocke. Fast pyrolysis processes for biomass; 1-73., Renewable and Sustainable Energy Reviews 4 (2000).
22. A.V. Bridgwater, D. Meier, D. Radlein. An overview of fast pyrolysis of biomass; Organic Geochemistry 30, 1479-1493 (1999).
23. D. Fytili, A. Zabaniotou. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods- A review; Renewable and Sustainable Energy Reviews 12 (2008) 116–140 .
24. H. Li, X. Liu, R. Legros, X.T. Bi, C.J. Lim, S. Sokhansanj. Torrefaction of sawdust in a fluidized bed reactor; Bioresource Technology 103 453-458 (2012).
25. M.J. Prins, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen. More efficient biomass gasification via torrefaction; , Energy 31 3458–3470 (2006).
26. J.M. Jones, T.G. Bridgeman, L.I. Darvell, B. Gudka, A. Saddawi, A. Williams. Combustion properties of torrefied willow compared with bituminous coals; 1–9., Fuel Processing Technology 101 (2012).
27. M.J.C. van der Stelt, H. Gerhauser, J.H.A. Kiel, K.J. Ptasinski. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review; biomass and bioenergy (2011)1-15.
28. M.J. Prins, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen. Torrefaction of Wood Part 2. Analysis of products; J. Anal. Appl. Pyrolysis 77 35–40 (2006).
29. M.J. Prins, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen.. Torrefaction of Wood Part 1. Weight loss kinetics; J. Anal. Appl. Pyrolysis 77 28–34 (2006).
30. <http://www.madrid.es> (Estación regeneradora de aguas residuales de Butarque). [Consultado: Enero 2013].
31. <http://www.incar.csic.es/analisis-inmediato>. [Consultado: Septiembre 2014].
32. <http://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/analisis-elemental.html>. [Consultado: Febrero 2014].
33. I. Obernberger, T. Brunner, G. Bärntheler. Chemical properties of solid biofuels—significance and impact.
34. J.A. RODRÍGUEZ TRATAMIENTO ANAEROBIO DE AGUAS RESIDUALES; Universidad el Valle. Cali –Colombia.

35. Yin, C-Y. *Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. Fuel, 90 (3). pp. 1128-1132 (2011).*
36. V. Repellin, A. Govin, M. Rolland, R. Guyonnet. *Modelling anhydrous weight loss of wood chips during torrefaction in a pilot kiln; biomass and bioenergy 34 602 –609 (2010).*

## **ANEXO I: ANTECEDENTES**





## I. Anexo I: Antecedentes

En esta sección se estudiará la problemática de los lodos residuales de EDAR, el marco legal encargado de su gestión y las diferentes vías de gestión. Se hará especial hincapié en las vías de valorización de estos residuos mediante procesos termoquímicos y en cómo la torrefacción puede mejorar algunas de ellas.

### I.1 Generación de lodos de EDAR

Toda actividad humana que hace uso del agua contamina la misma, lo que hace necesario su depuración (principalmente la reducción de la carga orgánica) antes de su vertido en vías fluviales o en el mar. Esto se lleva a cabo en estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR). El agua proveniente de núcleos urbanos o complejos industriales se somete a un tratamiento similar al mostrado en la Figura I.1 para que resulte apta para el vertido.

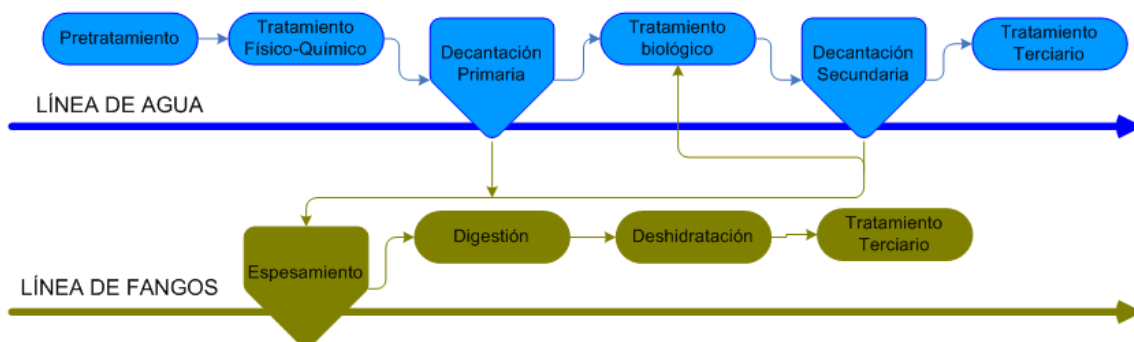


Figura I. 1. Diagrama de bloques de una EDAR

### I.2 Composición de los lodos

Los lodos, o fangos, son uno de los residuos generados en el proceso de depuración de las aguas residuales. Los provenientes de la decantación primaria poseen un contenido de materia orgánica en base seca de 60 – 80%, tras el tratamiento aerobio posterior y la decantación secundaria del 70% mientras que en los que proceden de la digestión aerobia se encuentra en 40 – 50% (13). Este alto contenido en materia orgánica es lo que hace pensar que la vía de valorización energética puede resultar interesante.

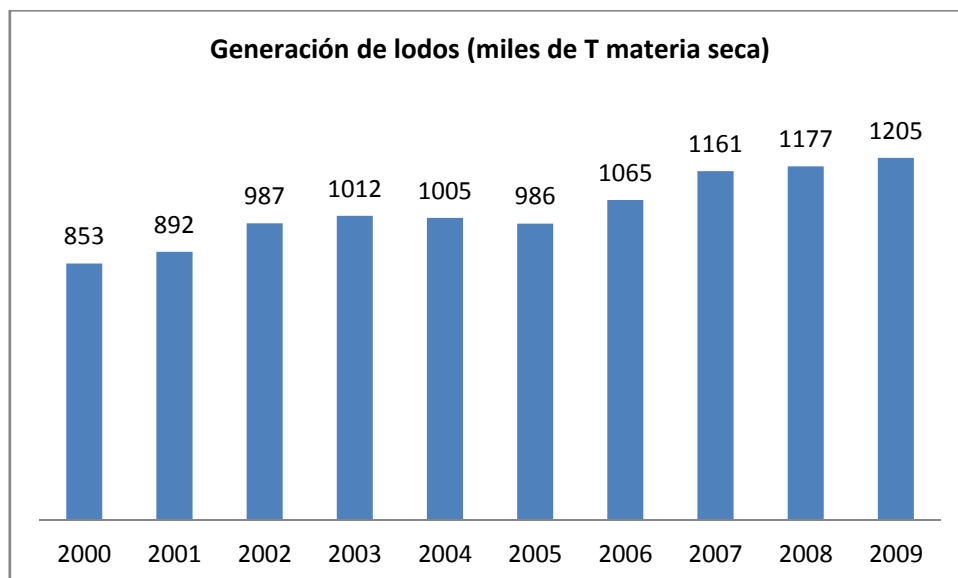
Además los lodos contienen elementos valiosos para la agricultura, como son nitrógeno, fósforo, potasio y, en menor medida, calcio, azufre y magnesio.

Por otro lado, contiene contaminantes que deben ser tenidos en cuenta a la hora de su gestión: metales pesados (cadmio, cloro, níquel, calcio, cobre, plomo, mercurio, zinc, etc.),

contaminantes orgánicos persistentes (hidrocarburos poliaromáticos, bifenilos policlorados, dioxinas y furanos, organohalogenado etc.) y patógenos (hongos, virus, bacterias o protozoos) (14).

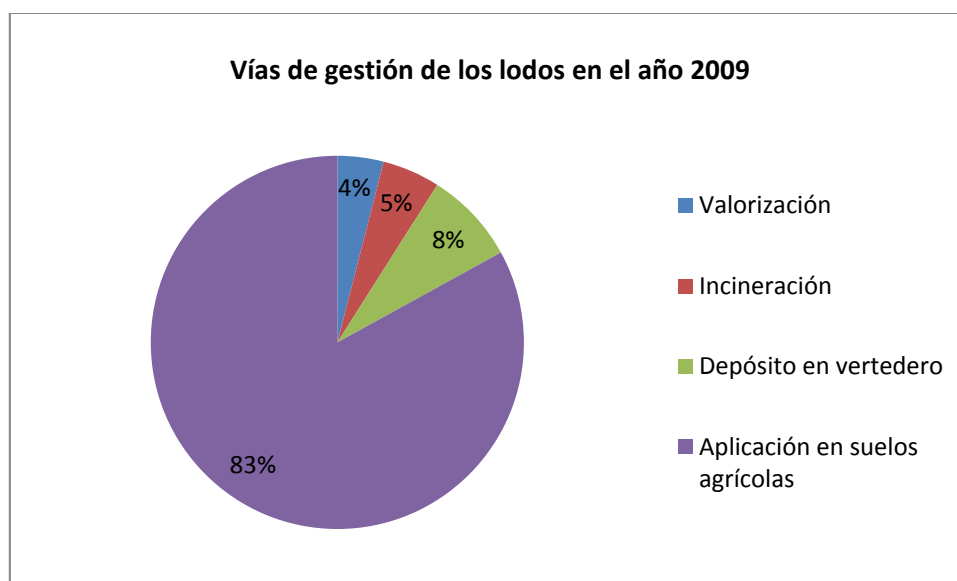
### I.3 Situación actual

La Directiva Europea del Consejo 91/271/CEE (1) establece la instalación de estaciones depuradoras de aguas residuales en poblaciones o complejos industriales con más de 2000 habitantes equivalentes que viertan a vías fluviales o con más de 10000 que lo hagan al mar. Esto supone un incremento considerable de la generación de lodos de EDAR en Europa. En el caso de España, la evolución en la generación de este residuo se observa en la Figura I.2 (2).



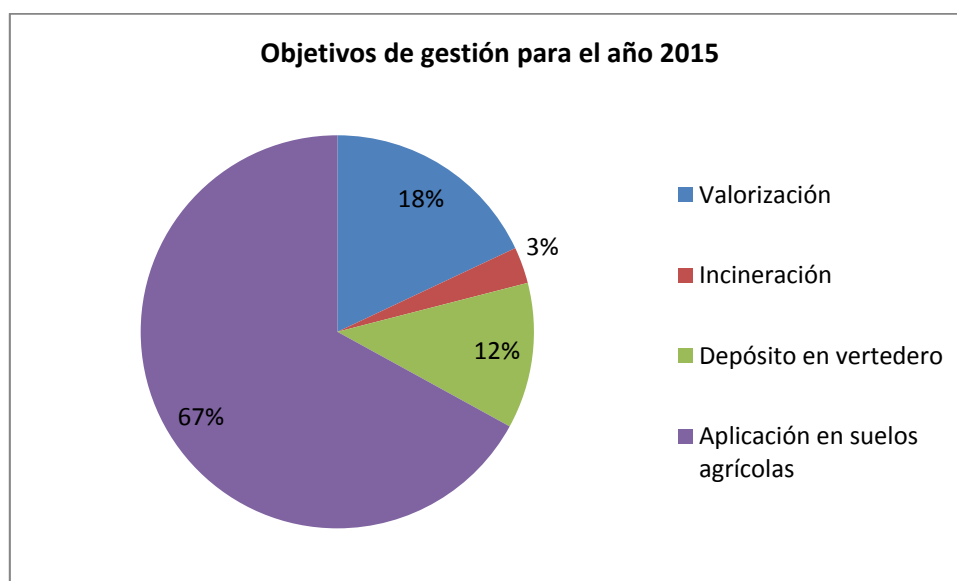
**Figura I. 2. Generación anual de lodos en España (2).**

En el año 2009 el reparto de la gestión se distribuía como muestra la Figura I.3.



**Figura I. 3. Vías de gestión de los lodos en España (2).**

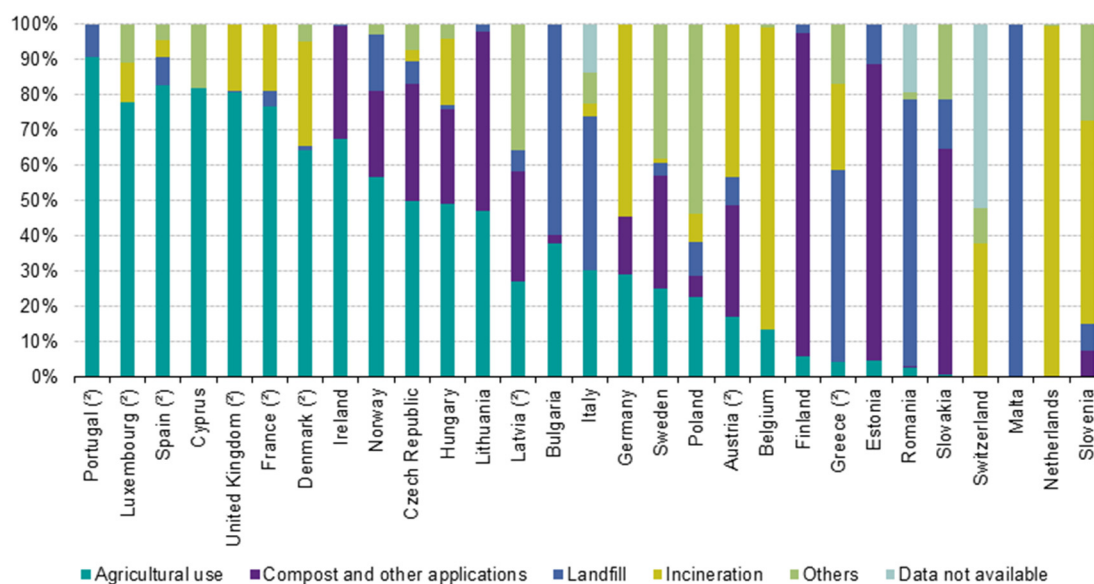
Los objetivos marcados por el Plan Nacional Integrado de Residuos 2008 - 2015 (PNIR) se muestran en la Figura I.4 (3).



**Figura I. 4. Vías de gestión previstas para el año 2015 en el PNIR**

Para cumplir los objetivos en cuanto a valorización es necesario continuar estudiando las diferentes alternativas, y la viabilidad de estas, que permiten valorizar el lodo.

La Figura I.5 muestra las diferentes vías de gestión de lodos en la Comunidad Europea (15).



(\*) Belgium, Denmark, Spain, France, Italy, Cyprus, Luxembourg, Netherlands, Austria, Sweden, the United Kingdom, 2010. Latvia, Portugal, Finland, Switzerland, 2009; Croatia, Iceland, Turkey, Bosnia and Herzegovina, no data.  
 (\*) Based on a total excluding the category of other types of treatment.

**Figura I. 5. Vías de gestión de lodos de EDAR en la CE**

Se observa una gran disparidad en lo que se refiere a las vías gestión de lodos de depuradora dentro de la Comunidad Europea, lo que parece evidenciar la necesidad de realizar una legislación conjunta apostando por vías de valorización de estos residuos, siempre teniendo en cuenta las necesidades particulares de cada país miembro.

En el siguiente apartado se ofrece una visión general de la valorización energética de lodos, ya que la torrefacción es un proceso que beneficia a ésta.

## I.4 Valorización energética de lodos de EDAR

En la actualidad la valorización energética de biomasa está en auge ya que se trata de una energía renovable, que reduce las emisiones de gases de efecto invernadero, además es una fuente de energía local y no está sujeta a las fluctuaciones de precio de los combustibles fósiles (4). A continuación se detallan los procesos más importantes de valorización energética de biomasa.

### I.4.1 Incineración

La humanidad ha usado la combustión de materiales para generar energía desde que tiene la habilidad de controlar el fuego. Se trata de una reacción exotérmica en la cual reacciona oxígeno con los hidrocarburos presentes en la biomasa (4).

En el caso que nos ocupa, el lodo puede ser incinerado en plantas dedicadas exclusivamente a la producción de energía o bien como co-combustible mezclado con carbón, residuos sólidos urbanos, o cualquier otro combustible.

En la actualidad se lleva a cabo en determinados sectores, como por ejemplo la combustión de lodos de EDAR en cementeras donde, además de generar energía, se pueden aprovechar las cenizas para la elaboración de determinados productos, como bloques de cemento Portland (16). La presencia de sustancias peligrosas en cementos y otros materiales de construcción está regulada por La Directiva 98/109/CE de productos de construcción. Actualmente es frecuente la utilización de residuos peligrosos en cementeras como combustible, que sirven de apoyo al combustible tradicional, pero esto representa un riesgo para el medio ambiente ya que suele producirse la emisión de óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, dioxinas y furanos debido a la combustión incompleta, además de la emisión de metales pesados tales como el cromo, níquel, talio, mercurio, plomo y zinc que pueden resultar muy perjudiciales para la salud (17) (18). Así pues, la utilización de lodos de EDAR puede convertirse en una fuente de combustible alternativa a los residuos peligrosos en este sector, siempre y cuando se lleve a cabo un tratamiento adecuado de los mismos que permita su utilización, por ejemplo el secado previo se antoja absolutamente necesario, y se cumplan las leyes europeas de emisiones a la atmósfera.

En cuanto a la generación de cenizas derivadas de la incineración, hay que tener en cuenta que algunos lodos de EDAR tienen en torno al 40% en materia seca de compuestos inorgánicos, deben gestionarse como residuos a todos los efectos, siendo habitual que terminen en vertedero aunque existen trabajos que estudian su aplicación en vitrocerámicas (19).

#### 1.4.2 Pirólisis

La reacción de pirólisis se lleva a cabo en una atmósfera inerte donde tienen lugar reacciones químicas complejas mediante diversos procesos de transferencia de materia y calor. Puede considerarse una etapa previa de la gasificación y de la combustión.

A diferencia de la combustión, no se trata de un proceso exotérmico sino que es generalmente endotérmico, por lo que es necesario añadir energía para llevar a cabo las reacciones de pirólisis (20).

Este proceso termoquímico descompone la biomasa en distintos productos:

- Gaseoso: compuesto en su mayor parte por  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  e hidrocarburos ligeros ( $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  y  $C_2H_6$ ), por lo que puede ser una fuente de energía para el proceso (21).
- Condensado: líquido procedente de los vapores condensables, producidos en las reacciones de pirólisis, compuesto principalmente por agua y compuestos orgánicos. Las moléculas hidrocarbonadas de la biomasa se rompen en otras más pequeñas, el combustible líquido originado mediante este método se denomina bio-oil (4). Entre sus

posibles aplicaciones están: su utilización como materia prima en la producción de fertilizantes y resinas y su uso como combustible en calderas, motores y turbinas (22).

- Sólido: con un poder calorífico medio/bajo, que puede resultar útil para aportar energía al propio proceso de torrefacción.

La distribución de los productos anteriormente citados depende de las condiciones de pirólisis, como pueden ser la temperatura, el tiempo de residencia del sólido y de los vapores, la presión y velocidad de calentamiento (21), aunque suele estar enfocada a la producción de líquido o de producto sólido, ya que para obtener un producto gaseoso se prefieren procesos de gasificación.

Al igual que ocurre en la mayoría de productos líquidos de pirólisis procedentes de distintos tipos de biomasa, en el caso que trata este PFC (lodo de EDAR) el compuesto más abundante en el líquido es el agua, entre un 20 y un 80% (13). Es bien conocido que la influencia del contenido en agua en líquidos combustibles va en detrimento de sus propiedades combustibles, ya que disminuye el poder calorífico y afecta negativamente a las propiedades de ignición. Por ello es importante eliminar en su mayoría el contenido en agua del líquido.

### **I.4.3 Gasificación**

La gasificación es un proceso termoquímico cuyo producto objetivo es el gas. Se realiza a altas temperaturas (500-1300 °C) en una atmósfera reductora, para lo que es necesario un agente gasificante, como por ejemplo el aire (4).

El producto gaseoso obtenido se denomina gas de síntesis y es una mezcla de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y otros hidrocarburos ligeros (23).

Como en el caso de la pirólisis se gestiona un residuo a la vez de que se obtiene un gas útil, tanto para su uso como combustible como para otras actividades químicas.

### **I.4.4 Oxidación húmeda**

Se trata de una tecnología en fase de desarrollo en la que el lodo se trata térmicamente en fase líquida con unas temperaturas entre 150-330 °C y presiones entre 1-30 MPa en una atmósfera oxigenada. Durante el proceso, el contenido orgánico del lodo de aguas residuales es termalmente degradado, hidrolizado, oxidado y convertido en dióxido de carbono, agua y nitrógeno. Este proceso ocurre en dos etapas:

- La primera en condiciones sub-críticas: por debajo de 374°C y una presión de 10 MPa.
- La segunda en condiciones súper-críticas: por debajo de 374°C y una presión de 21,8 MPa.

Existe una planta piloto en Apeeldorn (Holanda) (23) que emplea este proceso. La ventaja principal de este método es que no es necesario el secado previo de la materia prima.

### **I.4.5 Torrefacción**

La torrefacción de biomasa transforma el residuo sólido en un combustible sólido útil. En este proceso la biomasa se calienta a temperaturas de 200 a 300 °C en ausencia de oxígeno. El objetivo es alterar su estructura química, de forma que se elimine contenido en oxígeno, aumentando de esta forma el contenido en carbono. Otra misión importante de la torrefacción es eliminar la humedad del sólido, lo cual también contribuye a aumentar la densidad energética del producto (4).

Por lo tanto se trata de una etapa previa a la cualquiera de las tecnologías termoquímicas descritas anteriormente.

Este PFC está encaminado a estudiar el proceso de torrefacción en para mejorar las propiedades como combustible del lodo de EDAR. En el apartado siguiente se detallan las motivaciones y los objetivos del mismo.

## **I.5 Estudios previos. Motivación del estudio**

El GPT lleva años investigando procesos termoquímicos aplicados a diferentes tipos de biomasa, incluyendo residuos como el lodo de EDAR.

Previamente se realizó en el GPT un estudio sobre el efecto de la torrefacción de lodo de EDAR en la distribución de productos (y las propiedades de estos) obtenido en la posterior pirólisis. Este primer estudio de torrefacción se llevó a cabo en un reactor de lecho fluidizado. Los factores estudiados fueron la temperatura (220-320 °C) y el tiempo de residencia del sólido (3,6-10,2 min). Este intervalo de tiempo de residencia se conseguía para una alimentación de sólido de 6-16 g/min. Tras realizar los pertinentes experimentos y analizar los resultados obtenidos se llegó a la conclusión de que en dicho reactor el punto óptimo de operación, en el que el producto tenía, a priori, las mejores propiedades para su posterior pirólisis era 320 °C y con una alimentación de sólido en torno a los 14 g/min (tiempo de residencia en torno a 9 min). Como puede observarse el intervalo estudiado de tiempos de residencia y caudales de alimentación de lodo son relativamente pequeños, es por ello que el grupo decidió construir otro tipo de reactor en el que poder trabajar con tiempos más largos, para así poder emplear temperaturas de torrefacción menores. Se llevó a cabo el diseño y fabricación de un reactor de tornillo sinfín que, además de permitir tiempos de residencia del sólido más largos, permite alimentar el sólido tal y como se recibe de la EDAR (sin molienda y tamizado previos) y requiere un menor caudal de agente inerte (los gases generados salen menos diluidos). Este es el punto de partida de este proyecto, ya que antes de realizar los experimentos de torrefacción hubo que poner en marcha la instalación.

Hasta el momento no existen muchos estudios de torrefacción de lodos de depuradora pero sí existen bastantes en los que se usan otros tipos de biomasa como materia prima, en los que se ha conseguido mejorar las propiedades como combustible de la biomasa y se ha conseguido mejorar también las propiedades de los productos obtenido en procesos posteriores como la

pirólisis. A continuación se presentan un resumen de algunos estudios de torrefacción que se han tomado como referencia para establecer los factores y sus intervalos de estudio.

- Torrefacción de serrín en reactor de lecho fluidizado (24).
  - Autores: H. Li, X. Liu, R. Legros, X.T. Bi, C.J. Lim, S. Sokhansanj.
  - Materia prima: serrín: mezcla de pino y abeto.
  - Tamaño de partícula: 250-355  $\mu\text{m}$ .
  - Reactor: lecho fluidizado.
  - Temperaturas: 240-300  $^{\circ}\text{C}$ .
  - Tiempo de residencia: 15-60 min.
  - Objetivo: estudiar las condiciones óptimas para la producción de pellets de serrín torrefactado de alta calidad.
  - Resultados más relevantes:
    - Aumento del poder calorífico.
    - Mejora de la hidrofobicidad.
  
- Torrefacción de residuos agrarios para mejorar sus propiedades combustibles. (9).
  - Autores: A. Pumchuai, A. Dutta, P. Basu.
  - Materia prima: residuos agrarios (cáscara de arroz, de cacahuete, serrín, Jacinto).
  - Se trata 1 kg de materia prima en cada experimento.
  - Reactor: horno de mufla programable.
  - Temperaturas: 250-300  $^{\circ}\text{C}$ .
  - Tiempo de residencia: 60-120 min.
  - Objetivo: mejorar las propiedades combustibles.
  - Resultados más relevantes:
    - Mejora de las propiedades termofísicas y de combustión.
    - Aumento significativo de la densidad energética.
  
- Mejora de la gasificación de biomasa a través de la torrefacción (25).
  - Autores: M.J. Prins, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen.
  - Materia prima: madera de haya, sauce, alerce y conífera, paja.
  - Muestras de 5-10 g.
  - Tamaño de partícula: pocos cm de diámetro, posteriormente 100  $\mu\text{m}$  para gasificación.
  - Reactor: reactor de lecho fijo.
  - Temperaturas: 250-300  $^{\circ}\text{C}$ .
  - Tiempo de residencia: 10-30 min.
  - Objetivo: mejorar la gasificación de biomasa añadiendo la torrefacción como etapa previa.
  - Resultados más relevantes:
    - Reducción de la relación O/C
    - Reducción de la humedad.



- Comparación de las propiedades combustibles de madera de sauce torrefactada con las de carbón bituminoso (26).
  - Autores: J.M. Jones, T.G. Bridgeman, L.I. Darvell, B. Gudka, A. Saddawi, A. Williams.
  - Materia prima: madera de sauce.
  - Muestras entre 50 y 100 g.
  - Tamaño de partícula: dos diámetros: <10mm y <20mm, para comparar con el carbón se reducen a diámetro <90 µm.
  - Reactor: reactor de lecho fijo.
  - Temperaturas: rampa de temperatura (ratio de calentamiento 10 °C/min), primero hasta 150 °C, manteniendo la muestra 50 min. Y posteriormente hasta la temperatura final de 290 °C.
  - Tiempo de residencia: dos tiempos: 10 y 60 min.
  - Objetivo: comparar las propiedades combustibles del sauce torrefactado con carbón bituminoso.
  - Resultados más relevantes:
    - Disminución del contenido en nitrógeno.
- Torrefacción de alpiste, paja de trigo y madera de sauce para mejorar sus propiedades de combustión (10).
  - Autores: T.G. Bridgeman, J.M. Jones, I. Shield, P.T. Williams.
  - Materia prima: alpiste, paja de trigo y madera de sauce.
  - Muestras entre 25-35 g.
  - Reactor: equipo termogravimétrico Stanton Redcroft simultaneous analyzer STA-780.
  - Temperaturas: rampa de temperatura hasta 230-290 °C (velocidad de calentamiento 10 °C/min) en una primera etapa hasta 105 °C para eliminar la humedad, y en una segunda etapa hasta alcanzar la temperatura del experimento.
  - Tiempo de residencia: 30 min.
  - Objetivo: mejorar las propiedades combustibles.
  - Resultados más relevantes:
    - Aumento del contenido en carbono.
    - Reducción del contenido en oxígeno.
    - Aumento de la densidad energética.

En cuanto a la materia prima protagonista de este proyecto, lodo de depuradora, no se han publicado muchos trabajos, siendo la principal referencia los trabajos mencionados anteriormente llevados a cabo por el propio GPT. En ellos se observa que el lodo presenta algunas similitudes con otras biomásas lignocelulósicas y por eso se van a estudiar los mismos parámetros de operación, es decir temperatura y tiempo de residencia.

Lo que sí es novedoso en el GPT es la utilización, en el campo de la torrefacción del lodo de EDAR, de un reactor de lecho móvil por medio de tornillo sinfín.

Algunas consideraciones generales sobre la torrefacción de biomasa (27) (28) (29):

## Antecedentes

- Es un proceso que destruye la estructura fibrosa y la tenacidad de la biomasa.
- Aumenta las características hidrófobas por lo que es más fácil de almacenar.
- Un balance de masa y energía típico en la torrefacción de biomasa leñosa es que el 70 % de la masa se conserva como sólido, y éste contiene el 90 % de la energía inicial.
- Se puede alcanzar una densificación energética con un factor en torno a 1,3, siendo esta una de sus principales ventajas.
- Otra ventaja es la mayor uniformidad del producto manteniendo características físicas y químicas similares.
- Los primeros estudios de torrefacción fueron llevados a cabo en Francia en 1930 pero las publicaciones acerca de ello son muy limitadas.

## **ANEXO II: MATERIALES Y MÉTODOS**



## II. Anexo II: materiales y métodos

En este apartado se detallará tanto la materia prima como el método experimental realizado en este Proyecto Fin de Carrera, así como todos los equipos utilizados.

### II.1 Materia prima

Como materia prima para los experimentos de este Proyecto Fin de Carrera se usa fango seco procedente de la estación depuradora de aguas residuales (EDAR) de Butarque, sita en Madrid. Se encuentra en la margen derecha del río Manzanares y recibe las aguas residuales de los distritos de Villaverde, Usera, Latina, Carabanchel y Moncloa-Aravaca.

Las características generales de dicha EDAR se detallan a continuación (Datos del año 2012) (30):

- Caudal medio de diseño: 3.2 m<sup>3</sup>/s.
- Caudal medio de entrada a la planta (tratado): 38.887.032 m<sup>3</sup>/año.
- DBO5 SALIDA: 12,1 mg/l.
- SS SALIDA: 13,7 mg/l.
- Producción anual de fangos: 30.908 t/año.
- Producción de biogás : 4.706.821 m<sup>3</sup>/año
- Producción anual de energía: 8.996.880 kWh/año.

Los fangos provienen de tratamiento biológico de fangos activos que posee la EDAR para depurar las aguas residuales. Dicho lodo se estabiliza usando para ello un digestor anaerobio y tras esto se le elimina gran parte de la humedad calentándolo hasta los 110 °C. Este lodo digerido anaeróbicamente y secado térmicamente es el que recibe el GPT.

A continuación se muestran los análisis del lodo de Butarque realizados por el Instituto de Carboquímica de Zaragoza (CSIC) y también en el laboratorio del, ya que se trata de una materia prima usada en Proyectos y Tesis anteriores, todos ellos relacionados con el tratamiento termoquímico del lodo de EDAR.

#### a) Análisis inmediato:

El análisis inmediato es el conjunto de ensayos mediante los cuales se determinan los porcentajes de humedad, cenizas, materia volátil y carbono fijo. El laboratorio de análisis dispone de una serie de estufas para determinar la humedad y diferentes hornos de mufla para la materia volátil y las cenizas (31). La Tabla II.1 muestra la información del análisis inmediato del lodo de Butarque y presenta, además, las respectivas normas analíticas empleadas en su determinación.

**Tabla II. 1. Análisis inmediato del lodo de Butarque**

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

Las cenizas representan casi un 40 % en peso, lo que supone una parte muy importante y afecta negativamente a las propiedades combustibles del lodo, así como a las posibles propiedades del resultado de su torrefacción. Este valor se debe principalmente a que durante el proceso de digestión anaerobia en la EDAR se consume una gran parte de la materia orgánica presente. Ya que se trata de una parte importante se incluye la composición de dichas cenizas en la Tabla II.2.

**Tabla II. 2. Composición de las cenizas presentes en el lodo de Butarque.**

<b>Óxido metálico</b>	<b>(% en peso)</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,68
CaO	9,09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,62
K <sub>2</sub> O	1,68
MgO	2,8
Na <sub>2</sub> O	0,6
SiO <sub>2</sub>	26,07
TiO <sub>2</sub>	0,67

b) Análisis elemental:

El análisis elemental proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente. La técnica consiste en una oxidación completa de la muestra con oxígeno puro a temperaturas en torno a los 1000 °C, lo que da lugar a los siguientes productos: nitrógeno, dióxido de carbono, agua y dióxido de azufre. Estos se separan usando diversas técnicas, y se cuantifican por comparación con una muestra patrón (32). La Tabla II.3 y la Tabla II.4 muestran el análisis elemental del lodo de Butarque y algunos ratios molares de interés. Se incluye también el contenido en peso de oxígeno del lodo, ya que es el elemento que completa el 100 % tras hacer la suma de los elementos presentes en esta tabla con el porcentaje en peso de las cenizas del lodo, mostrado en la Tabla II.1. Una vez determinada la composición elemental se pueden calcular unos ratios relevantes para los combustibles. Dichos ratios aparecen en la Tabla II.4.

**Tabla II. 3. Análisis elemental del lodo de Butarque**

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

**Tabla II. 4. Ratios molares de interés**

Ratios	mol/mol
H/C	1,90
O/C	0,51
N/C	0,15

Además de lo comentado anteriormente sobre el gran porcentaje en peso de las cenizas, cabe destacar que el lodo de Butarque posee un gran contenido en azufre (1,31%), esto no es para nada deseable ya que puede dar lugar a emisiones de  $\text{SO}_x$  y provocar corrosión en los equipos (33). Esto puede deberse a la adición de bacterias sulfato reductoras (BSR) durante la degradación anaerobia de la materia orgánica (34). También destaca el elevado contenido en nitrógeno, superior al de otras biomasas, que se encuentra principalmente en las proteínas.

c) Poder calorífico:

La Tabla II.5 muestra tanto el poder calorífico superior como el inferior.

**Tabla II. 5. Poder calorífico superior e inferior del lodo de Butarque.**

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

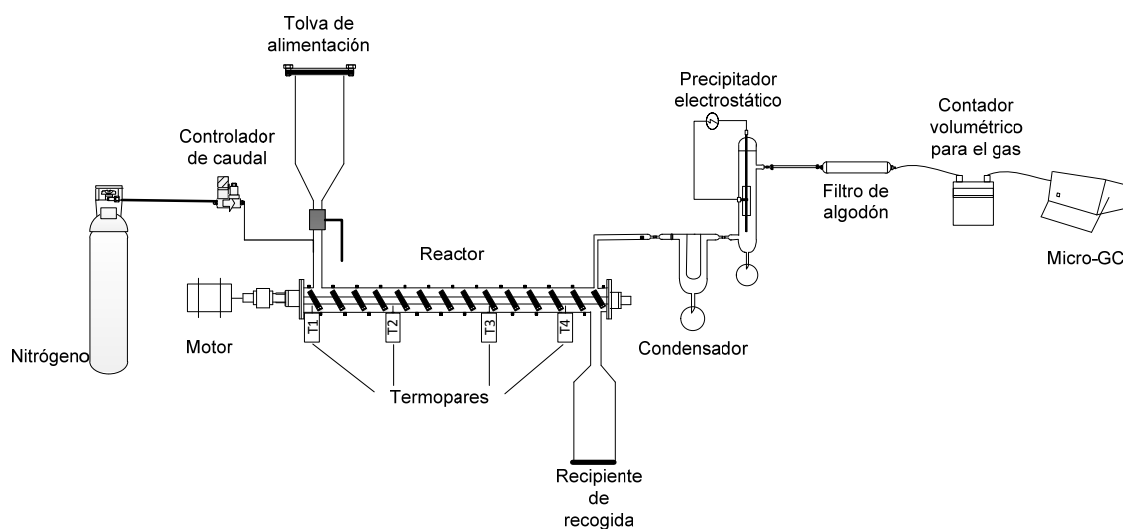
Se trata de un valor de poder calorífico bajo en comparación con otras biomasas, que se sitúan en torno a los 20 MJ/kg. Por ejemplo, el bambú tiene un PCS de unos 20 MJ/kg, la cascara de cacahuete de más de 18 MJ/kg, y el hueso de aceituna en torno a 22 MJ/kg (35). Esto es debido al elevado contenido en cenizas del lodo, las cuales son contraproducentes para dicho parámetro.

## II.2 Sistema experimental

A continuación se describe en detalle la planta experimental puesta en marcha y usada en este Proyecto Fin de Carrera.

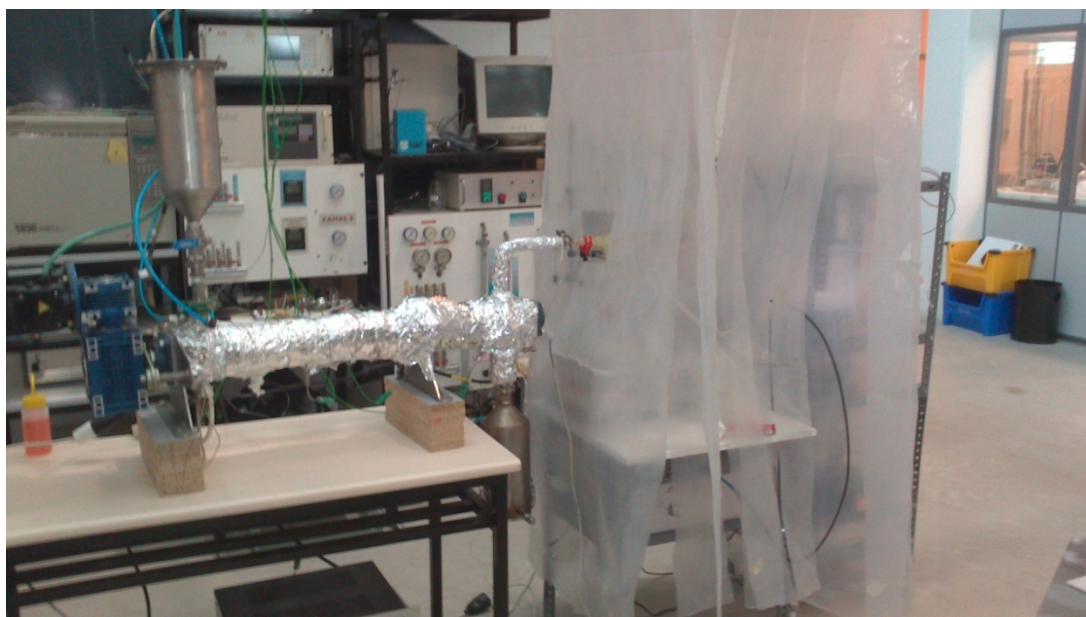
Se trata de una planta a escala de laboratorio con una capacidad máxima aproximada de 2 kg/h situada en las instalaciones del GPT. Consta de un reactor de tornillo donde se llevan a cabo las reacciones de torrefacción de los lodos de Butarque y una serie de elementos que sirven para recoger y cuantificar los productos de la misma.

En la Figura II.1 se muestra el esquema de la planta detallando cada uno de sus componentes.



**Figura II. 1. Esquema de la instalación de torrefacción.**

En la Figura II.2 y la Figura II.3 se observa la instalación al completo:



**Figura II. 2. Reactor y extracción de gases.**





Figura II. 3. Reactor, extracción de gases, equipos de control.

### II.2.1 Elementos de la planta experimental

- **Controlador de caudal:** se trata de un dispositivo electrónico que, conectado a la toma de nitrógeno (botella que alimenta a todas las instalaciones de la nave), alimenta al reactor a través de la entrada de gas del mismo. Su función es la de controlar el caudal del gas inerte ( $N_2$ ) que sirve para arrastrar los productos gaseosos formados en la torrefacción. Se realizó un calibrado del mismo gracias al cual se puede suministrar un caudal constante y conocido.
- **Motor:** se encarga de hacer girar el tornillo sinfín a unas determinadas revoluciones por minuto. Para ello está equipado con un variador de frecuencia, debidamente calibrado para conocer el caudal másico de sólido alimentado al reactor y su tiempo de residencia en el mismo.
- **Panel de control:** desde donde se controla la velocidad de giro del motor y el caudal de alimentación de nitrógeno, además lleva incorporado uno de los 4 controladores de temperatura. La Figura II.4 muestra el panel de control.



Figura II. 4. Panel de control.

- **Controladores de temperatura:** se dispone de 5 controladores proporcionales integrales derivativos (PID) que permiten conseguir y mantener la temperatura deseada en los distintos puntos de control. Son 5 en total, y cada uno de ellos está conectado a una de las 5 resistencias presentes en el reactor, las cuales son las encargadas de proporcionar la energía necesaria demandada por su respectivo controlador, y a sus

respectivos termopares de medición de temperatura. El responsable de la resistencia metálica se encuentra en el panel de control mientras que los otros 4 se encuentran en cajas separadas.

- **Tolva de alimentación:** es un recipiente cilíndrico-cónico (capacidad para 3 kg de lodo) de acero inoxidable con una tapa superior, sujeta con 6 tornillos y sus tuercas al cuerpo de la tolva con una junta de goma que asegura la estanqueidad del mismo. Por la parte inferior cuenta con una válvula de bola, que deja caer el sólido por gravedad, y que una vez cerrada asegura la estanqueidad tanto de la tolva como del propio reactor, al estar unida a éste por medio de otros seis tornillos con sus respectivas tuercas y una junta toroidal de vitón. En la Figura II.5 se puede apreciar la tolva, separada del reactor:



Figura II. 5. Tolva de alimentación.

- **Reactor:** el reactor es la parte más importante de la instalación, es un cilindro de acero inoxidable de 120 cm de longitud y un diámetro de 10 cm en cuyo interior se llevan a cabo las reacciones de torrefacción. Está atravesado de longitudinalmente por un tornillo sinfín de acero inoxidable con las siguientes características:
  - Diámetro de eje: 22 mm



- Diámetro de espiral: 37 mm
- Distancia entre espirales: 34 mm

El cuerpo posee dos entradas y dos salidas, tanto para sólidos como para gases. Inicialmente la salida de gases estaba colocada de forma que éstos condensaban en el tubo debido a que hacía una U descendente. Para atajar el problema se añadió una salida de gases en la parte superior del cilindro. En cuanto a la unión con la tolva de recogida de sólido, se realiza de forma similar a la de alimentación por medio de 6 tornillos con sus correspondientes tuercas y una junta toroidal de vitón.

Mención aparte merece el cómo se consigue la estanqueidad en el interior al tener que introducir un elemento móvil, el tornillo sinfín, externo. Las tapas del cilindro son dos asientos de rodamientos unidas por 4 tornillos y sus tuercas cada una con una junta de goma toroidal. Para aislar la parte móvil, es decir el eje del tornillo sinfín se utilizaron dos juntas rotativas de vitón que resultan ser útiles para pocos experimentos, ya que se desgastan rápidamente debido a la elevada temperatura en algunos de ellos.

- **Resistencias eléctricas:** son otros elementos fundamentales del reactor, pues suministran la energía necesaria para que se lleven a cabo las reacciones de torrefacción. A tal efecto se dispone de una resistencia principal metálica que rodea el cilindro de 2000 W de potencia y otras dos resistencias de cinta de 300 W cada una que aportan energía adicional tanto en la entrada al reactor como en la salida para conseguir y mantener la temperatura deseada. También se enrollan alrededor del mismo. Por otro lado, hay una resistencia de hilo (150 W) que se enrolla en el tubo de salida de gases para evitar la condensación de éstos en su interior, lo que podría provocar la obturación del tubo.

En la Figura II.6 se puede observar la resistencia principal metálica y la de cinta de la entrada:



Figura II. 6. Resistencias rodeando el reactor.

Por otro lado se encuentran los termopares, encargados de registrar la temperatura del interior del reactor en cada momento del experimento. Además, dichas mediciones, son las variables de entrada para los sistemas de control de temperatura.

En la Figura II.7 se observa el termopar que controla la temperatura de la parte final del reactor:

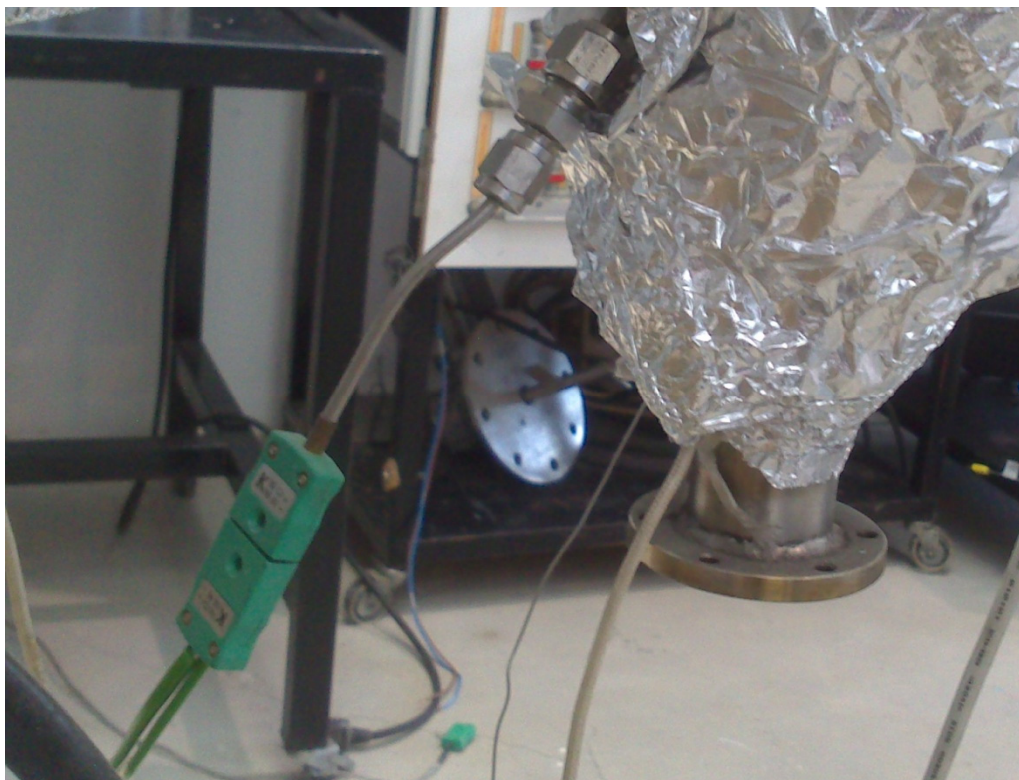


Figura II. 7. Termopar que controla la temperatura en la parte final del reactor.

- **Recipiente de recogida del sólido:** se trata de un contenedor cilíndrico de acero similar a la tolva de alimentación. En él se recoge el producto sólido de los experimentos y su estanqueidad con el reactor se consigue, como en el caso de la alimentación, por medio de seis tornillos con sus tuercas y una junta toroidal de vitón.
- **Sistema de condensación:** para enfriar los gases a la salida del reactor se utiliza un condensador de vidrio unido a un balón de vidrio de 500 ml de capacidad para recoger el líquido condensado. El refrigerante es hielo y agua. Para mantener el agua en ese estado hay que añadir hielos asiduamente, siendo la frecuencia mayor en los experimentos a mayores temperaturas. Los aerosoles se recogen en el precipitador electrostático.

En la Figura II.8 se aprecia el sistema de condensación en su conjunto, condensador seguido de precipitador electrostático:



Figura II. 8. Sistema de condensación.

- **Filtro de algodón:** se trata de un sistema para prevenir la entrada de un posible gas condensable, que no lo haya hecho en el sistema de condensación, o cualquier otra impureza al microcromatógrafo de gases para evitar averías en el mismo (Figura II.9).



Figura II. 9. Filtro de algodón.

- **Contador volumétrico para gases:** aparato de medida de volumen de gases comercial como el utilizado a nivel doméstico para la lectura de gas natural. En el caso que nos ocupa permite conocer el caudal de gases no condensable de salida del reactor, basta con dividir la variación del volumen entre el tiempo transcurrido en la misma.
- **Microcromatógrafo de gases: Microcromatógrafo de gases (Micro-GC):** el micro-CG utilizado en esta planta es el modelo 3000A de la marca Agilent. Su función es analizar cualitativa y cuantitativamente, en continuo, los gases no condensables procedentes del contador volumétrico. El cromatograma que genera contiene los siguientes compuestos:  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$  y  $H_2S$ . En su calibrado se usa una botella normalizada con cantidades conocidas de los mismos. Para tener una idea, con antelación, de la composición de dichos gases se recurrió a bibliografía y trabajos anteriores del grupo (13) (5). El almacenamiento y procesamiento de los datos obtenidos corren a cargo de un ordenador conectado al equipo que dispone del software Agilent Cerity QA/QC.

## II.3 Procedimiento experimental

En este apartado se describe la metodología seguida en los experimentos de torrefacción, así como la obtención de los resultados obtenidos.

### II.3.1 Procedimiento seguido en los experimentos de torrefacción

1. Se introduce una cantidad conocida de lodo en la tolva de alimentación.
2. Montaje del reactor:
  - Se monta la tolva de alimentación, con el lodo pesado en su interior.
  - Se monta el recipiente de recogida.
3. Montaje del sistema de condensación:
  - Se montan los distintos elementos por separado (bola-condensador, bola-precipitador electrostático), engrasando las uniones vidrio-vidrio, y se pesan.
  - Se pesan las boquillas de unión condensador-precipitador y condensador-reactor.
  - Se pesa el filtro de algodón situado antes del Micro-GC.
  - Se unen todos los elementos y se conectan al reactor y al Micro-GC.
4. Antes de comenzar el experimento:

- Se calibra el Micro-GC, empleando para ello una botella de gas patrón de composición similar a la de la corriente de gases esperados.
  - Se hace pasar el caudal de nitrógeno (1 LN/min) a través del reactor y se comprueba que no existen fugas. De este modo también se asegura la atmósfera inerte, ya que en el transcurso hasta el inicio del experimento, todo el aire es arrastrado fuera del reactor.
  - Con el nitrógeno circulando, se calienta el reactor hasta la temperatura del experimento planificado. Una vez alcanzada en todos los puntos de control puede dar comienzo el mismo.
  - Se introduce agua y hielo en el condensador.
  - Se enciende el precipitador.
  - Se enciende el motor con la frecuencia de giro adecuada.
5. Comienzo del experimento: para ello se abre la llave de la tolva de alimentación y, simultáneamente, se inicia la adquisición de datos de temperatura y del Micro-GC.
6. Durante el experimento:
- Cada dos minutos se toman los datos de la temperatura del punto de control de la resistencia metálica ("Pto. Control 2") y de la posible sobrepresión de gases en el interior del reactor, esto puede ocurrir en caso de obturación de la salida de gases, y de hacerlo invalidaría el experimento.
  - Se debe renovar el hielo del condensador constantemente, con mayor rapidez cuando se alcanza el punto de máximo caudal de sólido. Para ello el agua rebosada se recoge en un recipiente colocado debajo del condensador.
7. Transcurrido el tiempo en el que se ha alimentado el lodo deseado se cierra la alimentación y se hace girar el eje el tiempo suficiente para que se vacíe el reactor. Estos datos son obtenidos en las pruebas en frío. Tras esto se apagan las resistencias, el motor, la alimentación de nitrógeno y la toma de datos.
8. Finalización del experimento (es necesaria una máscara de protección):
- Se pesan, cuidadosamente, los elementos bola-condensador y bola-precipitador.
  - Se pesa el filtro de algodón.
  - Se recoge el líquido obtenido en botes de vidrio debidamente etiquetados y se almacenan en la nevera.
  - Se deja pasar el tiempo necesario de enfriamiento.
  - Se desmonta la tolva de alimentación y se pesa su contenido.
  - Se desmonta el recipiente de recogida y se pesa su contenido. Para ello es necesario rascar las paredes con una varilla, para poder recuperar todo el sólido.
  - Se vuelca el reactor para vaciar su interior de los restos que el tornillo no puede arrastrar y se pesan.
  - Se limpian los distintos elementos con acetona para su uso en siguientes experimentos.



### II.3.2 Propiedades estudiadas y análisis post-experimental

En este apartado se describe el procedimiento usado para la determinar las propiedades de los distintos productos de torrefacción analizadas.

#### a) Propiedades del producto sólido de torrefacción

##### Rendimiento másico a lodo torrefactado

El rendimiento a lodo torrefactado se ha calculado como el cociente entre la masa de lodo torrefactado y la de lodo alimentado.

$$\eta_{\text{sólido}} = 100 \cdot \frac{\text{Masa lodo torrefactado}}{\text{Masa lodo alimentado}}$$

**Ecuación 1**

Donde:

- $\eta_{\text{sólido}}$ : es el rendimiento a sólido expresado en %.
- Masa lodo torrefactado: expresado en kg.
- Masa lodo alimentado: expresado en kg.

##### Análisis elemental del sólido

El análisis elemental del lodo torrefactado se ha realizado con el analizador elemental de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre Leco TruSpec Micro que tiene el GPT en el laboratorio (Figura II.10).



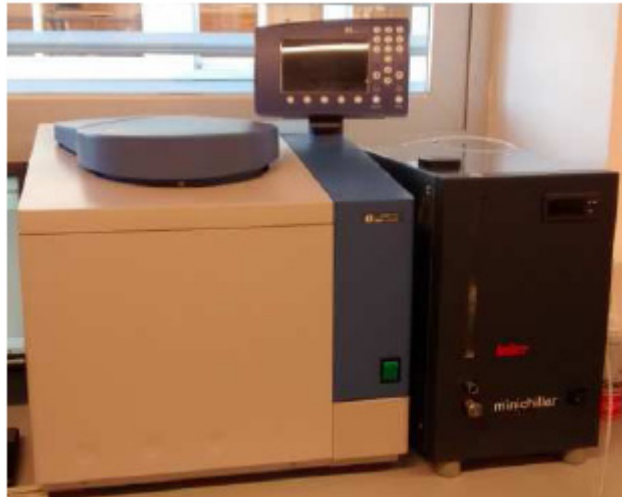
**Figura II. 10. Analizador elemental**

### Poder calorífico superior del sólido

Se define poder calorífico (PC) como la máxima cantidad de energía desprendida por unidad de masa en una combustión completa. Da información directa de las propiedades combustibles del producto.

El equipo utilizado para determinar el PCS del lodo torrefactado es una bomba calorimétrica modelo IKA C 2000 Basic Calorimeter del GPT (Figura II.11).

Los análisis del PCS<sub>sólido</sub> se hacen por duplicado para comprobar su repetitividad.



**Figura II. 11. Bomba calorimétrica**

### Densidad del sólido

La densidad es la relación entre la masa y el volumen. Para determinarla se introduce lodo torrefactado en un matraz de 25 mL y se compacta mediante golpes hasta alcanzar dicho volumen. Tras esto se pesa el lodo. Esto se realiza por triplicado.

$$\rho_{\text{sólido}} = \frac{\text{Masa lodo torrefactado}}{\text{Volumen}}$$

**Ecuación 2**

Donde:

- $\rho_{\text{sólido}}$ : densidad del sólido, expresada en kg/dm<sup>3</sup>.
- Masa lodo torrefactado: expresado en kg.
- Volumen: expresado en dm<sup>3</sup>.

### Densidad energética

La densidad energética se calcula como el producto entre el PCS y la densidad.

$$\rho_{\text{ener}} = \rho_{\text{sólido}} \cdot \text{PCS}_{\text{sólido}}$$

**Ecuación 3**

Donde:

- $\rho_{\text{ener}}$ : densidad energética, expresada en kJ/dm<sup>3</sup>.
- $\rho_{\text{sólido}}$ : densidad, expresada en kg/dm<sup>3</sup>.
- PCS<sub>sólido</sub>: poder calorífico superior, expresado en kJ/kg.

## b) Propiedades del producto condensado de torrefacción

### Rendimiento másico a líquido

Este líquido es el recogido en el condensador, en el precipitador electrostático y, en mucha menor medida, en el filtro de algodón.

$$\eta_{\text{líquido}} = \frac{\Delta\text{Masa condensador} + \Delta\text{Masa precipitador} + \Delta\text{Masa filtro algodón}}{\text{Masa lodo alimentado}}$$

### **Ecuación 4**

Donde:

- $\eta_{\text{líquido}}$ : rendimiento másico a líquido, expresado en %.
- $\Delta\text{Masa condensador}$ : masa contenida en el condensador, expresado en kg.
- $\Delta\text{Masa precipitador}$ : masa contenida en el precipitador, expresado en kg.
- $\Delta\text{Masa filtro algodón}$ : masa contenida en el filtro de algodón, expresado en kg.

### Rendimiento másico a fases orgánica y acuosa

El líquido obtenido se separa en dos fases bien diferenciadas. Para separarlas completamente se emplea una centrífuga, modelo Heraeus Megafuge 16 (Figura II. 12) que trabaja a 4500 rpm durante 30 min.



**Figura II. 12. Centrífuga**

Rendimiento másico a fase acuosa:

$$\eta_{\text{FA}} = \eta_{\text{líquido}} \cdot \text{FA}$$

### **Ecuación 5**

Donde:

- $\eta_{\text{FA}}$ : rendimiento a fase acuosa, expresado en %.
- $\eta_{\text{líquido}}$ : rendimiento a líquido, expresado en %.
- FA es la fracción másica de fase acuosa, expresado en tanto por uno:

$$\text{FA} = \frac{\text{Masa fase acuosa}}{\text{Masa total de líquido}}$$

### **Ecuación 6**

## Materiales y métodos

Donde:

- Masa fase acuosa: expresado en kg.
- Masa total de líquido: expresado en kg.

Rendimiento másico a fase orgánica:

$$\eta_{FO} = \eta_{líquido} \cdot FO$$

**Ecuación 7**

Donde:

- $\eta_{FO}$ : rendimiento a fase orgánica, expresado en %.
- $\eta_{líquido}$ : rendimiento a líquido, expresado en %.
- FO es la fracción másica de fase org, expresado en tanto por uno:

$$FO = \frac{\text{Masa fase orgánica}}{\text{Masa total de líquido}}$$

**Ecuación 8**

Donde:

- Masa fase orgánica: expresado en kg.
- Masa total de líquido: expresado en kg.

### Contenido en agua y rendimiento másico a agua

Para determinar el contenido de agua de cada una de las fases se utiliza el método de Karl Fischer. El equipo usado en el laboratorio es un Mettler Toledo V-20 (Figura II. 13).



**Figura II. 13. Analizador Karl-Fischer**

Una vez el equipo se estabiliza, se introduce con una jeringa una cantidad conocida de muestra en el vaso del equipo. Una vez finalizado el proceso el equipo te devuelve el valor del porcentaje de agua en peso, es decir del contenido en agua de la fase introducida (CA).

Con eso se calcula el rendimiento a agua:

$$\eta_{\text{agua}} = \frac{\eta_{\text{líquido}} \cdot \text{CA}}{100}$$

Ecuación 9

Donde:

- $\eta_{\text{agua}}$ : es el rendimiento a agua, expresado en %.
- $\eta_{\text{líquido}}$ : rendimiento a líquido, expresado en %.
- CA: es el contenido en agua de cada fase, expresado en %.

### c) Propiedades del producto gaseoso de torrefacción

#### Rendimiento másico a gas

$$\eta_{\text{gas}} = 100 \cdot \frac{\text{Masa de gases}}{\text{Masa lodo alimentado}}$$

Ecuación 10

Donde:

- $\eta_{\text{gas}}$ : es el rendimiento a gas, expresado en %.
- Masa de gases: expresado en kg.
- Masa lodo alimentado: expresado en kg.

#### Rendimiento másico a CO<sub>2</sub>

$$\eta_{\text{CO}_2} = 100 \cdot \frac{\text{Masa de CO}_2}{\text{Masa lodo alimentado}}$$

Ecuación 11

Donde:

- Masa de CO<sub>2</sub>: expresado en kg.
- $\eta_{\text{CO}_2}$ : es el rendimiento a CO<sub>2</sub>, expresado en %.

#### Rendimiento másico a H<sub>2</sub>S

$$\eta_{\text{H}_2\text{S}} = 100 \cdot \frac{\text{Masa de H}_2\text{S}}{\text{Masa lodo alimentado}}$$

Ecuación 12

Donde:

- Masa de H<sub>2</sub>S: expresado en kg.
- $\eta_{\text{H}_2\text{S}}$ : es el rendimiento a H<sub>2</sub>S, expresado en %.





