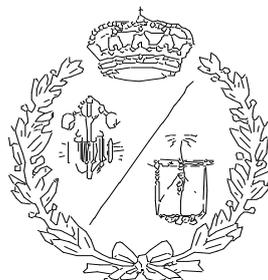


ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS  
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



*Proyecto Fin de Carrera*

**ESTUDIO CINÉTICO DE LA COMBUSTIÓN,  
GASIFICACIÓN Y PIRÓLISIS DEL LODO DE LA  
PLANTA DE SECADO TÉRMICO  
DE REOCÍN**

(KINETIC STUDY OF THE COMBUSTION, GASIFICATION  
AND PYROLYSIS OF THE SEWAGE SLUDGE OF THERMAL  
DRYING PLANT OF REOCÍN)

Para acceder al Título de

**INGENIERO QUÍMICO**

Autor: Misael Manjón Tejero

Marzo-2013

## ÍNDICE

## ÍNDICE

1. PLANTEAMIENTO .....	6
1.1 AGUAS RESIDUALES .....	6
1.1.1 Tipos de aguas residuales .....	6
1.1.2 Constituyentes de las aguas residuales .....	7
1.1.3 Contaminantes a considerar en el tratamiento de aguas residuales .....	8
1.1.4 Tratamiento de aguas residuales .....	10
1.2 LODO DE DEPURADORA EDAR .....	10
1.2.1 Tipos de lodos .....	11
1.2.2 Caracterización de los lodos de EDAR.....	13
1.2.3 Contaminantes .....	15
1.2.4 Tratamientos de lodos de depuradora .....	16
1.2.5 Lodos de depuradora. Necesidad de tratamiento. Producción.....	20
1.3 GESTION DE LODOS .....	23
1.3.1 Eliminación.....	24
1.3.2 Minimización.....	25
1.3.3 Valorización.....	25
1.4 TÉCNICAS BASADAS EN LA VALORIZACIÓN ENERGÉTICA.....	30
1.4.1 Combustión/Incineración.....	32
1.4.2 Pirólisis .....	34
1.4.3 Gasificación .....	36
1.5 LEGISLACIÓN.....	40
1.5.1 Legislación Europea .....	40
1.5.2 Legislación Española .....	43
1.5.3 Legislación Autonómica .....	46
1.6 REGISTRO ESTATAL DE FUENTES DE EMISIONES Y FUENTES DE CONTAMINANTES.....	49
1.7 PLANTA DE SECADO TÉRMICO DE LODOS DE REOCÍN .....	54
1.8 ENFOQUE Y OBJETIVOS .....	58
2. DESARROLLO .....	61
2.1 Material .....	61
2.2 Análisis del equipo experimental .....	61
2.3 Obtención de las curvas TG-DSC. ....	66

2.4 Ensayos termogravimétricos .....	67
3. RESULTADOS.....	71
3.1 Estudio cinético: Modelado de procesos .....	76
3.2 Obtención de los parámetros cinéticos por el método de Coats-Redfern.....	80
3.2.1 Proceso de combustión (100% Aire) .....	80
3.2.2 Proceso de pirólisis (100% Helio) .....	83
3.2.3 Proceso de gasificación (80/20% Helio-Aire) .....	95
3.3 Ensayos de reproducibilidad .....	108
3.3.1 Proceso de combustión (100% Aire) .....	108
3.3.2 Proceso de pirólisis (100% Helio) .....	108
3.3.3 Proceso de gasificación (80/20% Helio-Aire) .....	111
3.4 Comparación entre los métodos .....	114
3.5 Resumen de los parámetros cinéticos. Comparación .....	116
3.5.1 Comparación a igual velocidad de calentamiento .....	116
3.5.2 Comparación a distinta velocidad de calentamiento.....	120
4. CONCLUSIONES .....	131
5. ANEXOS .....	133
5.1 Anexo I: Representaciones para la obtención del orden más adecuado en el proceso de combustión (100% Aire) .....	133
5.2 Anexo II: Representaciones para la obtención del orden más adecuado en el proceso de pirólisis (100% Helio) .....	140
5.3 Anexo III: Representaciones para la obtención del orden más adecuado en el proceso de gasificación (80/20% Helio-Aire) .....	169
6. BIBLIOGRAFÍA .....	199

## **1. PLANTEAMIENTO**

## **1. PLANTEAMIENTO.**

### **1.1 AGUAS RESIDUALES.**

Las aguas residuales son aguas que se producen como resultado de actividades industriales, agrícolas o urbanas. Dichas aguas portan sustancias o materiales indeseables de muy distinta naturaleza. Dependiendo de su origen, estas sustancias pueden ser, compuestos orgánicos, metales pesados, microorganismos, entre otros; lo que plantea un problema en el en el tratamiento y eliminación de los mismos.

#### **1.1.1 Tipos de aguas residuales.**

- ❖ Agua residual urbana o doméstica. Agua utilizada con fines higiénicos. Está formada básicamente por residuos que llegan a las redes de alcantarillado por medio de descargas de zonas residenciales o instalaciones comerciales, públicas y similares.
- ❖ Agua residual industrial. Agua residual procedente de actividades que no están obligadas legalmente a hacer depuración previa, en la cual predominan vertidos industriales. Poseen características específicas, dependiendo del tipo de industria.
- ❖ Infiltraciones y aportaciones incontroladas (I/I). Agua que entra tanto de manera directa como indirecta en la red de alcantarillado. Concretamente hacen referencia al agua que penetra en el sistema a través de juntas defectuosas, fracturas y grietas, o paredes porosas.
- ❖ Aguas pluviales. Aguas resultantes de la escorrentía superficial. El agua transcurre por la superficie, arrastrando arena, tierra, hojas y otros residuos que pueden estar sobre el suelo.
- ❖ Agua procedente de actividades agrícolas.

El conocimiento de la naturaleza del agua residual es fundamental de cara al proyecto y explotación de las infraestructuras tanto de recogida como de tratamiento y evacuación de las aguas residuales, así como para la gestión de la calidad medio ambiental. (Metcalf & Eddy, 1995)

### **1.1.2 Constituyentes de las aguas residuales.**

Las aguas residuales se caracterizan por su composición química, física y biológica. A continuación se citan las principales propiedades físicas de dichas aguas, sus principales constituyentes químicos y biológicos, así como su procedencia.

❖ **Propiedades físicas.**

- Color. Aguas residuales domésticas e industriales y degradación natural de la materia orgánica.
- Olor. Agua residual en descomposición y residuos industriales.
- Sólidos. Agua de suministro, aguas residuales domésticas e industriales, erosión del suelo, infiltración y conexiones incontroladas.
- Temperatura. Aguas residuales domésticas e industriales.

❖ **Constituyentes químicos.**

✓ **Orgánicos.**

- Carbohidratos. Aguas residuales domésticas, industriales y comerciales.
- Grasas animales, aceites y grasa. Aguas residuales domésticas, industriales y comerciales.
- Pesticidas. Residuos agrícolas.
- Fenoles. Vertidos industriales.
- Proteínas. Aguas residuales domésticas, industriales y comerciales.
- Contaminantes prioritarios. Aguas residuales domésticas, industriales y comerciales.
- Agentes tensoactivos. Aguas residuales domésticas, industriales y comerciales.
- Compuestos orgánicos volátiles. Aguas residuales domésticas, industriales y comerciales.
- Otros. Degradación natural de materia orgánica.

✓ **Inorgánicos.**

- Cloruros. Aguas residuales domésticas, aguas de suministro e infiltración de aguas subterráneas.

- Metales pesados. Vertidos industriales.
  - Nitrógeno. Residuos agrícolas y aguas residuales domésticas.
  - Fósforo. Aguas residuales domésticas, industriales y comerciales; aguas de escorrentía.
  - Contaminantes prioritarios. Aguas residuales domésticas, industriales y comerciales.
  - Azufre. Agua de suministro; aguas residuales domésticas, comerciales e industriales.
- ✓ Relacionados con la composición de elementos inorgánicos están:
- Alcalinidad. Aguas residuales domésticas, aguas de suministro e infiltración de aguas subterráneas.
  - pH. Aguas residuales domésticas, industriales y comerciales.
- ✓ Gases.
- Sulfuro de hidrógeno. Descomposición de residuos domésticos
  - Metano. Descomposición de residuos domésticos.
  - Oxígeno. Agua de suministro e infiltración de agua superficial.
- ❖ Constituyentes biológicos.
- Animales. Cursos de agua y plantas de tratamiento.
  - Plantas. Cursos de agua y plantas de tratamiento.
  - Microorganismos (patógenos o no).
  - Virus. Aguas residuales domésticas.

(Metcalf & Eddy, 1995)

### **1.1.3 Contaminantes a considerar en el tratamiento de aguas residuales.**

Los contaminantes de importancia en el tratamiento del agua residual son los siguientes:

1. Sólidos en suspensión. Dichos contaminantes pueden dar lugar al desarrollo de fango y de condiciones anaerobias cuando se vierte agua residual sin tratar al entorno acuático.
2. Materia orgánica biodegradable. Compuesta principalmente por proteínas, carbohidratos y grasas animales. La materia orgánica biodegradable se mide, en la mayoría de las ocasiones en función de la DBO (demanda bioquímica de oxígeno) y de la DQO (demanda química de oxígeno). Si se descarga al entorno sin realizar su correspondiente estabilización biológica, puede llevar al agotamiento de los recursos naturales de oxígeno y al desarrollo de condiciones sépticas.
3. Patógenos. Pueden transmitir enfermedades contagiosas por medio de los organismos patógenos presentes en el agua residual.
4. Nutrientes. Entre los nutrientes esenciales en las aguas residuales, destacan el nitrógeno, el fósforo y el carbono. Cuando se vierten al entorno acuático, estos nutrientes pueden favorecer el crecimiento de una vida acuática no deseada. Cuando se vierten al terreno en cantidades excesivas, también pueden provocar la contaminación del agua subterránea.
5. Contaminantes prioritarios. Son compuestos orgánicos e inorgánicos determinados en base a su carcinogenicidad, mutagenicidad o toxicidad aguda, conocida o sospechosa. Muchos de estos compuestos se hallan presentes en el agua residual.
6. Materia orgánica refractaria. Esta materia orgánica tiende a resistir los métodos convencionales de tratamiento. Ejemplos típicos son los fenoles y los pesticidas agrícolas.
7. Metales pesados. Son frecuentemente añadidos al agua residual en el curso de ciertas actividades comerciales e industriales, y pueden ser necesarios eliminarlos si se pretende reutilizar el agua residual.
8. Sólidos inorgánicos disueltos. Los constituyentes inorgánicos tales como el calcio, sodio y los sulfatos se añaden al agua de suministro como consecuencia del uso del agua, y es posible que se deban eliminar si se va a reutilizar el agua residual.

(Metcalf & Eddy, 1995)

#### **1.1.4 Tratamiento de aguas residuales.**

Las aguas residuales son recogidas en comunidades y municipios y son conducidas a las estaciones de tratamiento (EDAR), donde gracias a procesos físicos, químicos y/o biológicos se elimina la materia orgánica presente en ella; pudiéndose realizar el vertido controlado del agua tratada a mares o ríos, o bien, llevar dicha corriente tratada a una estación potabilizadora de agua.

Se conoce como operaciones unitarias aquellos métodos de tratamiento en los que predominan los fenómenos físicos, mientras que aquellos métodos en los que la eliminación de los contaminantes se realiza en base a procesos químicos o biológicos se conocen como procesos unitarios. En la actualidad, las operaciones y procesos unitarios se agrupan entre sí para construir los llamados tratamiento primario, secundario y terciario (o tratamiento avanzado).

Las etapas de tratamiento se darán en función de los contaminantes presentes, y dependerán de cuál sea la actividad generadora de contaminación; y de las regulaciones de vertido, las cuales son diferentes dependiendo del destino final de dicho vertido.

El tratamiento primario contempla el uso de operaciones físicas, tales como la sedimentación y el desbaste para la eliminación de los sólidos sedimentables y flotables presentes en el agua residual. El tratamiento secundario se basa en procesos biológicos y químicos, los cuales se emplean para eliminar la mayor parte de la materia orgánica. En el tratamiento terciario se emplean combinaciones adicionales de los procesos y operaciones unitarias, con el fin de eliminar otros componentes tales como el nitrógeno y el fósforo, cuya reducción mediante el tratamiento secundario no es significativa.

#### **1.2 LODOS DE DEPURADORA (EDAR).**

Se entiende por lodo o fango, aquel sedimento acuoso en el que se concentran los sólidos sedimentados o decantados de un agua bruta o bien de un reactor biológico, en una Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR), ya sea doméstica o industrial. (Metcalf & Eddy, 1995)

La composición del lodo es heterogénea y varía en función de la composición de las aguas residuales y las condiciones ambientales, así como del tratamiento con el que se genera. Las características más importantes pueden resumirse en la tabla que se muestra a continuación:

CARACTERÍSTICA	LODOS PRIMARIOS	LODOS SECUNDARIOS	LODOS PRIMARIOS + SECUNDARIOS DIGERIDOS
SS <sup>1</sup> (g hab <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	30-36	18-29	31-40
Contenido en agua (%)	92-96	97.5-98	94-97
SSV <sup>2</sup> (% SS)	70-80	80-90	55-65
Grasas (% SS)	12-16	3-5	4-12
Proteínas (% SS)	4-14	20-30	10-20
Carbohidratos (% SS)	8-10	6-8	5-8
pH	5.5-6.5	6.5-7.5	6.8-7.6
Fósforo (% SS)	0.5-1.5	1.5-2.5	0.5-1.5
Nitrógeno (% SS)	2-5	1-6	3-7
Bacterias patógenas (Nº/100 mL)	10 <sup>3</sup> -10 <sup>5</sup>	100-1000	10-100
Organismos parásitos (Nº/100 mL)	8-12	1-3	1-3
Metales pesados (Zn, Pb, Cu) (% SS)	0.2-2	0.2-2	0.2-2

<sup>1</sup> Sólidos en suspensión

<sup>2</sup> Sólidos en suspensión volátiles

Tabla 1.1: Composición característica de lodos de depuradora

### 1.2.1 Tipos de lodos.

Durante el proceso de tratamiento de las aguas residuales se producen distintos tipos de lodos. Para poder explicarlos, se muestra a continuación, un esquema cada una de las etapas de una EDAR:

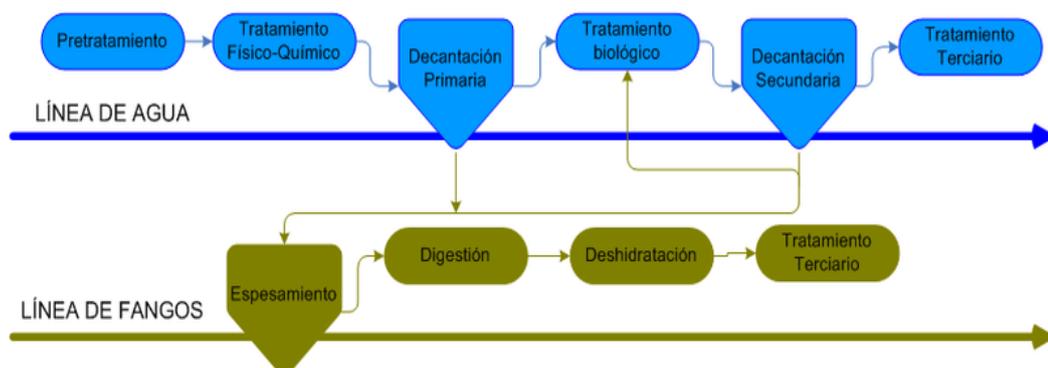


Figura 1.1: Esquema de una EDAR

❖ Lodos primarios.

Se producen en el decantador del tratamiento primario. Este lodo no ha sufrido un tratamiento biológico, no se han descompuesto, con lo que son altamente inestables y putrescibles, producen mal olor. Se considera en ellos un contenido de sólidos en Suspensión (SS) de 90 gramos/habitante/día, de los cuales un 60% se consideran sedimentables. Liberan fácilmente su agua de constitución y se espesan bien. Su contenido en humedad varía entre el 95-99%.

❖ Lodos biológicos o secundarios.

Proceden del decantador secundario, su materia orgánica está parcialmente descompuesta. Tienen un olor a tierra húmeda no desagradable, pero en su descomposición posterior se hacen sépticos y producen olores desagradables. Su contenido en humedad varía entre el 98-99.5% y son difíciles de concentrar. Pueden espesarse directamente o enviarse a la decantación primaria, donde decantan conjuntamente con los fangos primarios, dando lugar a los fangos mixtos.

❖ Lodos terciarios.

Son lodos procedentes del tratamiento terciario. Dichos lodos son de naturaleza fisicoquímica y pueden ser un inconveniente si se mezclan con los lodos biológicos a efectos de la deshidratación. Así mismo, la calidad de estos lodos es muy variable, dependiendo del tratamiento utilizado.

❖ Fangos de naturaleza hidrófoba.

Generalmente de composición mineral (inorgánica) de procedencia industrial, como puede ser una planta de tratamiento de áridos o resultantes de la potabilización de aguas.

❖ Fangos de naturaleza hidrófila.

Procedentes de las EDAR. En ellos, junto al agua ligada mecánicamente (que suelen representar el 70% del total) hay una gran cantidad de agua de hidratación coloidal, agua capilar y agua celular.

Una característica muy importante de los lodos es la fuerza con la que el agua está ligada a la materia seca que contienen. Una parte del agua se presenta como agua libre; pero la mayor cantidad del agua adicional requiere de fuerzas externas para ser eliminada. Los lodos primarios y secundarios suelen mezclarse para su posterior

tratamiento debido a que ambos contienen materia orgánica. De hecho, los lodos primarios ayudan a la deshidratación, debido a su mayor capacidad de perder agua que los lodos secundarios, ya que en estos últimos, la materia orgánica, está en forma de microorganismos y estos retienen más agua.

### **1.2.2 Caracterización de los lodos de EDAR.**

El lodo producido por una EDAR tiene una composición heterogénea que depende fundamentalmente de:

- ❖ Origen de los efluentes, industriales, doméstico, etc. y su proporción.
- ❖ Tratamientos que han recibido las aguas residuales en la EDAR.

Los principales parámetros que caracterizan a los lodos son los siguientes:

- ❖ Concentración de materia seca: Influye en el tratamiento, transportes y utilización.
- ❖ Contenido en materia orgánica y elementos fertilizantes: Condiciona su utilización para fines agrícolas (abono y acondicionamiento de suelos).
- ❖ Poder calorífico: Es un factor muy importante en la incineración o combustión de los lodos.
- ❖ Contenido en elementos tóxicos: Puede limitar su utilización, o bien exigir el empleo de medidas para su eliminación.
- ❖ Contenido en patógenos: También puede condicionar su utilización.
- ❖ pH: Condiciona su uso en agricultura y su caracterización como residuo tóxico y peligroso.

Es fundamental la relación entre la calidad del fango y el posible destino final. En los casos donde no existe un control eficaz de los vertidos industriales a la red de alcantarillado, es previsible la presencia de metales pesados y compuestos orgánicos potencialmente tóxicos en la composición de los fangos.

Como se comentó anteriormente, la naturaleza de los lodos dependerá de las aguas residuales de las que proceden y del tratamiento recibido. De aquí que el contenido de los lodos varíe. Una clasificación general, en función de la masa de los lodos se muestra a continuación:

<b>GRASAS Y LÍPIDOS</b>	10-15%
<b>PROTEÍNAS</b>	30-40% (N y S forman parte de las proteínas )
<b>HIDRATOS DE CARBONO</b>	10-15%
<b>P (EN FORMA DE FOSFATOS)</b>	2-3%
<b>Cl (EN FORMA DE CLORUROS)</b>	0.5-1%
<b>MATERIAS ORGÁNICAS</b>	<50%

**Tabla 1.2: Composición másica de los lodos**

Los lodos se componen de residuo sólido y una gran cantidad de agua, lo que provoca un gran volumen de fango. Los componentes de los lodos se muestran a continuación:

- ❖ Materia orgánica: es el componente principal de los lodos, mayoritariamente proteínas, hidratos de carbono y grasas.
- ❖ Nitrógeno: el mayor porcentaje se encuentra en formas orgánicas, aunque también existe en formas minerales como amonio y, en menor medida, nitratos.
- ❖ Fósforo: también presente principalmente en formas orgánicas, si bien una pequeña fracción del mismo puede encontrarse como ortofosfato.
- ❖ Potasio: en pequeñas cantidades (alrededor de 1%).
- ❖ Organismos patógenos.
- ❖ Metales pesados: en altas concentraciones, pueden ser considerados un residuo tóxico y peligroso, lo que suele ocurrir cuando se tratan residuos de industrias. Sin embargo, el lodo procedente únicamente del tratamiento de aguas residuales urbanas no está considerado como residuo tóxico y peligroso, como contempla la Orden MAM/304/2002, del 8 de febrero, por la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos así como la lista europea de residuos.
- ❖ Compuestos orgánicos contaminantes: aumentan el problema de tratamiento de residuos.

El nitrógeno, el fósforo y el potasio son elementos de los lodos que pueden ser aprovechados como nutrientes para las plantas.

### **1.2.3 Contaminantes.**

La presencia de contaminantes es un parámetro que influirá a la hora del tratamiento y posterior uso de los lodos.

#### ❖ Metales pesados.

Los metales están casi omnipresentes en los fangos de EDAR, en particular en las depuradoras en las que vierten aguas industriales. Por lo general, los metales se hallan en tres formas:

- Fracción precipitada, formando sales: por orden de importancia: cloruros, sulfatos, hidróxidos, fosfatos, carbonatos, etc.
- Fracción disuelta. Cuando el agua se evapora las sales quedan en la parte seca del fango.
- Fracción asociada al complejo orgánico. Los metales analizados son aquellos que de alguna manera interfieren en la etapa de depuración y en consecuencia en los fangos. Se pueden clasificar en:
  - ✓ Metales considerados como indeseables: Al, Fe, Mn, Sn, Ba Cr<sup>+3</sup>.
  - ✓ Metales considerados como tóxicos: As, Cd, Cu, Cr<sup>+6</sup>, Ni, Hg, Pb, Se, Co y Zn.

Por orden de importancia, los metales más frecuentes son: Fe, Ca, y Mn.

Respecto a los metales presentes en el agua residual urbana con respecto al agua tratada, un dato significativo es que el metal que presenta mejor retención es el Fe (cerca de un 75%), lo que indica que ésta es la cantidad que queda en los fangos. En cambio para el resto de los metales pesados, tan sólo en Zn y el Cu tienen valores significativos: 50% y 25%, respectivamente, lo que significa que en los fangos quedarán retenidos el 50% y el 75% de estos metales. Para el resto: Mn, Pb, Cd, Ni, Cr y Hg, los valores de retención son muy bajos. De lo cual se deduce que se debe tener cuidado con las fuentes que los vierten, habitualmente industrias, ya que al poseer una retención baja, dichos metales podrían estar presentes en las aguas a verter.

#### ❖ Compuestos orgánicos contaminantes.

Los lodos de depuradora presentan compuestos orgánicos diversos, destacando entre ellos los contaminantes orgánicos persistentes (POPs: Persistent Organic Pollutants),

que pueden causar un riesgo para el medio ambiente cuando se desea aprovechar los lodos, por ejemplo, para la agricultura. Los compuestos que la UE considera que hay que controlar sobre todo son: Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), policlorobifenilos (PCBs), haluros orgánicos adsorbibles (AOX), sulfonatos de alquilbenzeno lineales (LAS), compuestos nonilfenólicos (NPEs), di(2-etilhexil) ftalato (DEHP) y policlorodibenzo-p-dioxinas/furanos (PCDD/Fs). (UE, 2000)

#### **1.2.4 Tratamientos de lodos de depuradora.**

El procesamiento y almacenaje de los lodos es posiblemente uno de los problemas medioambientales más acuciantes en la actualidad. Esto es debido a que el lodo resultante de las operaciones de tratamiento de aguas residuales se encuentra en forma de una suspensión muy diluida, la cual contiene normalmente entre un 2-8% de sólidos, dependiendo del proceso utilizado.

Por otro lado, el lodo está compuesto en su mayoría por sustancias responsables de las características nocivas del agua residual. La línea de tratamiento de fangos intenta reducir el olor, la cantidad de los sólidos orgánicos, eliminar bacterias y microorganismos, así como reducir el contenido en agua para facilitar su manejo y disminuir su impacto medioambiental.

Las etapas en las que se puede dividir la línea de tratamiento de fangos son las siguientes: operaciones preliminares, espesamiento, estabilización (por digestión o termoquímica), acondicionamiento, desinfección, deshidratación y secado térmico.

##### **1.2.4.1 Operaciones preliminares.**

Tienen como objetivo principal conseguir un lodo homogéneo para las restantes instalaciones de tratamiento. Dichas operaciones son: Trituración, desarenado, mezcla y almacenamiento de lodos.

##### **1.2.4.2 Espesamiento.**

El espesamiento es empleado principalmente para incrementar el contenido de sólidos del lodo, eliminando una parte de la fracción líquida. Se realiza normalmente

por medios físicos, incluyendo sedimentación, flotación, centrifugación y filtración por gravedad.

La reducción de volumen conseguida en la etapa de concentración de lodos es beneficiosa para tratamientos tales como digestión, deshidratación, secado y combustión. Consiguiendo que influya favorablemente en la capacidad de los tanques y equipo necesario, cantidad de reactivos químicos utilizados en el acondicionamiento del lodo, cantidad de calor necesario para la digestión, y cantidad de combustible auxiliar requerido para el secado térmico o para la incineración.

#### **1.2.4.3 Digestión.**

La digestión de fangos puede llevarse a cabo por vía anaerobia (la principal) o por vía aerobia. Ambas soluciones tienen sus ventajas e inconvenientes, pudiéndose decir que en instalaciones importantes resulta más conveniente utilizar la primera, reservándose la vía aerobia para estaciones de menor importancia.

##### **❖ Digestión anaerobia.**

La digestión anaerobia es uno de los procesos más antiguos empleados en la estabilización de fangos. En este proceso se produce la descomposición de la materia orgánica e inorgánica en ausencia de oxígeno molecular mediante una serie de procesos microbiológicos.

El proceso se lleva a cabo en unos depósitos cerrados de forma cónica denominados digestores, que permiten la realización de las reacciones correspondientes y la decantación de los fangos digeridos en su parte baja. En el proceso se produce un gas, denominado gas biológico (mezcla de metano y CO<sub>2</sub> principalmente) que se evacua del recinto. El fango introducido en el digestor se agita, con el fin de mantener una homogeneidad, mediante un sistema mecánico, o bien por medio de la difusión del propio gas de la mezcla. Para facilitar el proceso de digestión y reducir su duración, los fangos se calientan a temperaturas de alrededor de 30-37°C, siendo conveniente que este calor se aporte utilizando como combustible el propio gas de la digestión.

La digestión anaerobia puede hacerse en una o dos etapas. Generalmente, el hacerlo en dos etapas (digestores primarios y secundarios) produce mejores resultados.

En los primarios, el fango se mezcla constantemente con el propio gas producido para favorecer la digestión, mientras que en el secundario simplemente se deja sedimentar el fango antes de extraerlo. El proceso completo dura aproximadamente 30 días (20 en los digestores primarios y 10 en el secundario).

Las ventajas y desventajas de la digestión anaerobia con respecto a la digestión aerobia son las siguientes:

- **Ventajas:**
  - El aceptor final de electrones suele ser  $\text{CO}_2$ , por lo que no hace falta la constante adición de oxígeno, abaratando el proceso.
  - Produce menor cantidad final de lodos, pues el desarrollo de estas bacterias es más lento y la mayor parte de la energía se deriva hacia la producción del producto final; el metano. Solo un 5% del carbono orgánico se convierte en biomasa, en contraste con las condiciones aerobias (hasta el 50%); de ahí la poca cantidad de carbono en los lodos.
  - El metano tiene un valor calorífico de aproximadamente  $9000 \text{ kcal/m}^3$  pudiéndose utilizar para producir calor para la digestión o como fuente de energía eléctrica mediante motogeneradores.
  - La energía requerida para el tratamiento de las aguas residuales es muy baja.
  - Se puede adaptar a cualquier tipo de residuo industrial.
  - Se pueden cargar los digestores con grandes cantidades de materia.
  
- **Desventajas**
  - Es un proceso más lento que el aerobio.
  - Es más sensible a tóxicos inhibidores.
  - La puesta a punto del sistema requiere también largos periodos.
  - En muchos casos, se requiere mayor cantidad de producto a degradar para el buen funcionamiento.

#### ❖ **Digestión aerobia.**

Es otro procedimiento alternativo de digestión de fangos que, como se ha indicado, suele aplicarse solamente en pequeñas instalaciones. Consiste en estabilizar el fango

por aireación, destruyendo así los sólidos volátiles. El tiempo de aireación suele oscilar entre 10 y 20 días, según la temperatura.

- Ventajas
  - La reducción de sólidos volátiles es aproximadamente igual a la obtenida en el proceso anaerobio.
  - Se consiguen menores concentraciones de DBO en el líquido sobrenadante.
  - Producción de un producto final biológicamente estable, de tipo humus, exento de olores.
  - Mayor recuperación del valor del fango como fertilizante.
  - Funcionamiento y explotación del proceso relativamente sencillos.
  - Menos costes iniciales.
  
- Desventajas
  - Mayor coste energético asociado al suministro del oxígeno necesario.
  - Se produce un fango digerido de pobres características para la deshidratación mecánica.
  - Es un proceso muy sensible a la temperatura, emplazamiento, y tipo de materiales con que se construye el tanque.

#### **1.2.4.4 Estabilización termoquímica.**

La estabilización de los lodos tiene como objetivo la reducción de agentes patógenos, la eliminación de malos olores y la reducción o total eliminación de la putrefacción.

Los procedimientos principalmente empleados en la estabilización del lodo son la digestión, la estabilización con cal, el tratamiento térmico y el compostaje.

En la digestión, se consigue la conversión de la materia orgánica biodegradable en un gas y un residuo estabilizado mediante tratamiento con bacterias, tanto en presencia de oxígeno (aerobia) como en ausencia de él (anaerobia).

En la estabilización con cal, la cal se añade al lodo no tratado en una cantidad suficiente para alcanzar un pH de 12; lo cual asegura un ambiente en el que no es

viabile la vida de microorganismos y por lo tanto no existe riesgo de putrefacción ni peligro para la salud.

Por último el tratamiento térmico, consiste en el calentamiento del lodo bajo presión y durante periodos cortos de tiempo. Consta de dos etapas de calentamiento, una desde 30-75°C y otra desde 75-190°C, a una presión de 26 bares, durante unos segundos. Como resultado el lodo se esteriliza y posteriormente se deshidrata en filtros de vacío o prensas hasta alcanzar un porcentaje de sólidos de entre 35-40%.

#### **1.2.4.5 Acondicionamiento.**

El lodo se acondiciona para mejorar sus características para la deshidratación. Los dos métodos más comúnmente utilizados para el acondicionamiento son la adición de productos químicos, para coagular los sólidos del lodo y liberar el agua que contienen y el tratamiento térmico, que consiste en un calentamiento bajo presión en torno a 200°C durante aproximadamente media hora, obteniéndose así un material con muy buenas características para su posterior deshidratación.

#### **1.2.4.6 Deshidratación.**

El objetivo es reducir el contenido en humedad y consecuentemente el volumen del lodo a tratar. Para ello existen una gran cantidad de métodos o técnicas que se pueden emplear, como pueden ser el secado natural, en el cual el secado depende de la evaporación y filtración naturales, o el uso de la deshidratación mecánica, mediante el uso de filtro de bandas, filtros de vacío, filtros de prensa, entre otros.

#### **1.2.5 Lodos de depuradora. Necesidad de tratamiento. Producción.**

Los aspectos a contemplar en relación con los lodos de las depuradoras son:

- Grandes concentraciones humanas e industriales y, como consecuencia, grandes volúmenes de lodos arrastrados por las aguas negras en los colectores emisarios hacia las estaciones depuradoras.

- Variación en los contenidos orgánicos e inorgánicos de cada vertido, dependiendo del tipo de población, de su nivel de vida, de la época del año, del grado de industrialización, del consumo, etc.
- El nivel de la vida actual, las exigencias de calidad ambiental, y el derecho al disfrute de un bienestar físico y psíquico, marcan sin duda directrices sobre la necesidad de tratamiento y eliminación de lodos.
- La escasez de recursos, como los abonos y recursos energéticos, y su coste permanentemente creciente, obliga a replantearse la necesidad de reutilización de subproductos, buscando la posibilidad de uso como abono y la posibilidad de recuperación energética.
- Los procesos de depuración de aguas residuales dependen de las características de los vertidos, del volumen vertido, de su variación diaria y estaciones. Procesos diferentes dan origen a distintos tipos de lodos.
- La normativa existente, considerando los aspectos sanitarios sobre el hombre, los cultivos, el medio ambiente, condicionará el proceso de tratamiento en sí, su eliminación o reutilización.
- Los aspectos económicos, teniendo en cuenta las obras e instalaciones precisas, los gastos de mantenimiento y explotación, los gastos de gestión y control, sin duda matizarán las soluciones a adoptar.

Para aportar una idea sobre los volúmenes de lodos generados, a continuación se muestran los datos de producción de lodos de aguas residuales:

<b>Países</b>	<b>2009</b>
<b>Austria</b>	65.4
<b>Australia</b>	47
<b>Bélgica</b>	29.7
<b>Brasil</b>	5.4
<b>Canadá</b>	45.5
<b>China</b>	6.2
<b>Republica Checa</b>	53.5
<b>Dinamarca</b>	99.6
<b>Finlandia</b>	78.6
<b>Francia</b>	37.3
<b>Alemania</b>	66.5
<b>Hungría</b>	32.9
<b>Irlanda</b>	65.2
<b>Italia</b>	47.1

<b>Japón</b>	43
<b>Jordania</b>	11.3
<b>Países Bajos</b>	249.2
<b>Noruega</b>	51.4
<b>Portugal</b>	61.1
<b>Rusia</b>	58.4
<b>Eslovaquia</b>	27.7
<b>Eslovenia</b>	77.7
<b>España</b>	70.8
<b>Turquía</b>	22.6
<b>Reino Unido</b>	67.8
<b>Estados Unidos</b>	59.8

**Tabla 1.3: Producción de lodos de aguas residuales a nivel mundial (gramos por habitante y día)**

<b>Comunidades</b>	<b>2009</b>
<b>Andalucía</b>	36.85
<b>Aragón</b>	63.76
<b>Principado de Asturias</b>	6.44
<b>Baleares</b>	167.17
<b>Canarias</b>	34.38
<b>Cantabria</b>	66.41
<b>Castilla y León</b>	66.09
<b>Castilla la Mancha</b>	63.33
<b>Cataluña</b>	49.95
<b>Comunidad Valenciana</b>	157.85
<b>Extremadura</b>	23.49
<b>Galicia</b>	72.06
<b>Madrid</b>	112.08
<b>Murcia</b>	34.62
<b>Navarra</b>	42.62
<b>País Vasco</b>	30.80
<b>La Rioja</b>	140.61
<b>Ceuta y Melilla</b>	26.320
<b>Total España</b>	<b>70.8</b>

**Tabla 1.4: Producción total de lodos de aguas residuales en España (gramos por habitante y día)**

Dentro de los criterios de valoración, deben establecerse todos los condicionantes que permitan contrastar la idoneidad de la solución adoptada. Se establecerán limitaciones tales como: (Hernández Muñoz, A. 1992)

- Limitaciones en la disposición de vertederos controlados.
- Limitaciones de vertido de lodos a cauces superficiales o al mar.
- Limitaciones del vertido y tratamiento, en relación con las condiciones ambientales.
- Condiciones de los lodos para su estabilización aerobia.
- Condiciones de los lodos para la digestión anaerobia.
- Limitaciones en el proceso de deshidratación, según técnicas, según usos y según posibilidades de transporte.
- Limitaciones de lodos para su compostaje con los residuos sólidos urbanos.
- Limitaciones a la combustión del fango.
- Condicionantes del suelo al lodo utilizado como abono, ya sea con utilización esporádica o continua.
- Limitaciones técnicas, sociales y políticas.

### **1.3 GESTIÓN DE LODOS.**

La gestión de lodos de las depuradoras de aguas residuales-EDAR (LD), código CER 190805, tiene con respecto a otros tipos de residuos, la peculiaridad de que ciertos usos y posibilidades de reciclaje están regulados por normas específicas, algunas de carácter agronómico al existir la posibilidad de utilizarlos como abonos y enmiendas orgánicas en los suelos. En este sentido, es importante mencionar la Directiva 86/278/CEE, relativa a la protección del medio ambiente y en particular de los suelos en la utilización de los lodos con fines agrícolas. Esta Directiva regula las condiciones en que podrán ser aplicados los LD a los suelos agrícolas, así como las condiciones para la protección del posible efecto nocivo sobre las aguas, el suelo, la vegetación, los animales y el propio hombre.

La citada Directiva prohíbe el empleo de LD sin tratar, salvo en los casos de inyección directa o enterramiento en el suelo, siempre que lo autoricen los Estados miembros. Asimismo, y con el fin de proteger la salud, prohíbe la aplicación en determinados cultivos, al tiempo que establece plazos para su aplicación en los Estados autorizados. La citada Directiva señala que la utilización de los lodos en la agricultura debe hacerse teniendo en cuenta las necesidades de nutrientes de las plantas. Al mismo tiempo limita los contenidos en metales pesados y exige análisis

periódicos de los suelos y de los LD. Finalmente establece la exigencia de un control estadístico de los LD producidos, cantidades dedicadas a fines agronómicos, composición y características de los LD, tipos de tratamiento, destinatario y lugar de aplicación.

De acuerdo con el II Plan Nacional de lodos de aguas residuales, la gestión de lodos, al igual que ocurre con cualquier otro tipo de residuo, deben seguir las pautas que marcan las directivas comunitarias. El orden de actuación puede resumirse en los siguientes pasos:

- ❖ Eliminación.
- ❖ Minimización.
- ❖ Valorización.
- ❖ Tratamiento y vertido.

### **1.3.1 Eliminación**

Los residuos biodegradables se descomponen en vertederos controlados siguiendo un ciclo ecológico, y la descomposición, produce un gas de vertedero y un lixiviado contaminante.

En este proceso la mayor parte del residuo permanece en el vertedero y los nutrientes que contiene el lodo no son aprovechados para el crecimiento de plantas. Por otra parte, el gas de vertedero, que únicamente puede ser parcialmente capturado, contribuye considerablemente al efecto invernadero. De hecho, el gas de vertedero está compuesto principalmente de metano, que es 21 veces más impactante que el dióxido de carbono en términos de efectos del cambio climático.

Estas motivaciones, condujeron a la adopción de la Directiva 1999/31/CE cerca de los vertederos. La Directiva introduce objetivos para la reducción del vertido de residuos municipales biodegradables, tales como una reducción del 50% del vertido producido en 2006 para el año 2009 y una reducción del 35% entre 2009 y 2016.

### **1.3.2 Minimización.**

El término minimización debe entenderse como una reducción de la cantidad de agua presente en el lodo, con el objetivo de reducir las dimensiones del secado, o la cantidad de materia orgánica presente en el fango seco ya que en su mayoría procede de los tratamientos que se llevan a cabo en la EDAR. Pese a que aparentemente parezca un contrasentido, la generación de fangos seguirá aumentando ya que por imperativo legal es preciso depurar las aguas residuales y ello, obviamente, hará incrementar la producción de fangos. Sin embargo, lo que es deseable, es estudiar la forma y estructura en que el fango debe abandonar la EDAR, que es de la única manera que se puede minimizar la generación de fangos. Cosa diferente es que se pretenda, en un futuro llevar a cabo una gestión del fango atendiendo a su caracterización estándar.

Un tratamiento alternativo por hidrólisis, presenta la ventaja de no ser necesario un secado previo del lodo y así sería posible recuperar las fracciones de grasas y lípidos para ser transformados en biodiesel. El tratamiento hidrolítico transforma las proteínas en aminoácidos y los hidratos de carbono en hidroxialdehidos e hidroxiácidos. Por supuesto todo ello supone abandonar el sistema tradicional de EDAR tal y como se concibe hoy en día.

### **1.3.3 Valorización.**

A la hora de llevar a cabo la valorización de los lodos, se debe tener en cuenta el estado de éstos; es decir, si se tienen unos “lodos limpios”, cuyo destino puede ser:

- La aplicación al suelo.
- El compostaje y posterior aplicación al medio.

Mientras que si lo que se tiene es un “lodo sucio” (con metales pesados), deberá someterse a diversos procesos de valorización, los cuales se puedan agrupar en:

- Procesos cerámicos.
- Procesos energéticos.

Las vías tradicionales como la aplicación al suelo y el compostaje, se centran en la valorización de la fracción orgánica. Mientras que actualmente, la valorización se

está orientando preferentemente hacia la valorización de la fracción inorgánica de los lodos, es decir, hacia los procesos cerámicos y energéticos.

La ventaja de los “lodos limpios” es que además de sus principales aplicaciones, también se pueden tratar energéticamente, mientras que los “lodos sucios”, no pueden ser utilizados ni como compostaje, ni como aplicación al suelo.

### **1.3.3.1 Aplicación al suelo.**

La aplicación del lodo de forma directa al suelo, ha sido un sistema usado tradicionalmente debido a su gran contenido en materia orgánica ya que el lodo proporciona al suelo agrícola materia orgánica y nutrientes. La proporción de materia orgánica en el lodo seco y su contenido en nutrientes depende de la procedencia de los fangos, así como de haber sido previamente estabilizados por digestión aerobia o anaerobia.

Además de nutrientes y materia orgánica, el fango aporta al suelo una gran cantidad de micronutrientes, que pueden ser interesantes desde el punto de vista agrícola, como por ejemplo: Hierro, manganeso, cinc, cobre, boro, selenio y molibdeno.

Los principales elementos tóxicos que pueden ser aportados por los fangos son precisamente los metales pesados: Cromo, níquel, cobre, cinc, arsénico, molibdeno, cadmio, mercurio y plomo. No todos ellos tienen los mismos efectos sobre la producción agrícola, y algunos incluso son beneficiosos en pequeñas dosis como se mencionó anteriormente. La relación entre los metales pesados y el contenido que estos pueden alcanzar en la materia vegetal, depende del tipo de la misma.

Otro problema de los fangos, para su uso en la agricultura, es la presencia de organismos patógenos. En general, los fangos suficientemente tratados poseen un contenido en estos organismos francamente bajo. Concretamente tras la digestión anaerobia y, sobre todo, si se acumulan y se almacenan los fangos durante algún tiempo antes de su aplicación al terreno, las posibilidades de enfermedades inducidas por esta práctica son muy remotas. Los principales patógenos que se pueden encontrar en el fango son bacterias como la salmonella, nematodos como el áscaris, enterovirus y parásitos como la tenia. (Hernández Muñoz, A. 1992)

La legislación actual regula las condiciones en las cuales los lodos pueden ser aplicados a los suelos agrícolas, con el objetivo de impedir la contaminación de las aguas, la vegetación, la fauna, etc. También prohíbe explícitamente, la aplicación a determinados cultivos y señala los tiempos establecidos para ésta. Actualmente se ha hecho un estudio para modificarla, convirtiéndola en una norma mucho más restrictiva; estableciéndose especial atención en el control de los metales pesados, los límites de compuestos orgánicos y el posible control de algunos microorganismos patógenos.

Un estudio realizado, utilizando como fertilizantes los lodos de EDAR en la agricultura, determinó, que a pesar de tener ciertas ventajas, como la aportación al suelo de elementos esenciales en cantidades abundantes y con elevada permanencia incluso en condiciones adversas; presenta un alto riesgo químico y agrícola debido a la acumulación de metales pesados en la planta.

### **1.3.3.2 Compostaje.**

El compostaje consiste en la descomposición biológica y estabilización de un sustrato orgánico, en condiciones que permitan su desarrollo bajo temperaturas en un rango termófilo como resultado del proceso biológico aerobio exotérmico, para producir un producto final estable, libre de patógenos y semillas, el cual pueda ser aplicado al suelo de forma beneficiosa.

Es un proceso ecológico, dinámico y complejo, que hasta ahora ha sido la mejor opción para la eliminación de los lodos, pero la UE esta restringiendo cada vez más los gérmenes patógenos y metales pesados de los lodos destinados al compostaje. Por lo tanto, a medio plazo, se encontraran límites referentes a los contaminantes presentes en los lodos, los cuales serán cada vez más restrictivos; así como un mayor coste económico en la inversión y explotación de las plantas de compostaje debido a las medidas correctoras que hay que aplicar.

### **1.3.3.3 Procesos cerámicos.**

En estos procesos se pone atención tanto a la fracción orgánica como a la inorgánica. La cerámica es una tecnología al alcance de cualquier país y/o industria, y es apta para el reciclaje de innumerables residuos. Los tipos de reacciones más destacadas que tienen lugar durante la cocción de arcillas de interés cerámico son:

- Reacciones de vitrificación. Consiste en la formación de una fase líquida, que a la salida del horno estará en fase amorfa y habrá integrado los metales pesados presentes.
- Destilación de materiales orgánicos. Permite la generación de porosidad a partir de residuos orgánicos.
- Descomposición de minerales arcillosos. Es la fase fundamental, sin ella no existiría el proceso cerámico. Los minerales rompen los enlaces con el agua de constitución y dan lugar a la formación de sustancias amorfas
- Descomposición de minerales no arcillosos.

Dentro de este apartado se encuentra la fabricación de ladrillos y la de áridos expandidos.

#### **✓ Fabricación de ladrillos.**

Los lodos de EDAR son uno de los mejores ejemplos de aplicación de la cerámica a la valorización de residuos. Debido a que el lodo deshidratado ya contiene un 70% de humedad, el uso directo de este en la industria cerámica da ciertos problemas técnicos, por lo que es necesario mezclarlo con residuo forestal. Este absorbe la humedad y hace que la mezcla sea menos plástica y se mezcle bien con la arcilla.

En la cocción, los compuestos orgánicos se destruyen y dan lugar al aislamiento térmico. Mientras que los inorgánicos quedan inertizados; insertados en la matriz vítrea del cuerpo cerámico.

De estos ladrillos cabe destacar dos propiedades importantes, que si bien son contrapuestas, se han conseguido equilibrar en esta fabricación. Estas propiedades son:

- La alta capacidad de aislamiento térmico.
- La resistencia mecánica.

### ✓ **Áridos expandidos.**

Constituyen otra aplicación de la cerámica para la valorización de lodos de EDAR. Consiste en la mezcla del residuo con arcilla, fabricando esferas de distintos tamaños, que pueden variar desde los 5 a los 20 cm. Una vez secas se introducen en el horno. En él, el calor penetra en la masa cerámica y provoca la instantánea pirolización y gasificación de la materia orgánica. Los gases producidos aumentan el volumen e intentan escapar haciendo que una vez que se ha producido la vitrificación de la superficie, proporcionándola impermeabilidad, se hinche.

Estos áridos expandidos, tienen como objetivo la sustitución de los áridos densos que forman parte del hormigón; proporcionándole una disminución de la densidad y un buen aislamiento térmico.

El uso del árido expandido favorece al medio ambiente en varios frentes:

- No se extraen áridos de la naturaleza.
- Se valorizan los residuos fabricando áridos ligeros.
- Se proporciona un ahorro de energía al aislar mejor los edificios.
- Valorización para preparar sólidos desulfurantes una vez incinerados.

#### **1.3.3.4 Valorización energética.**

Existen diversos sistemas de conversión energética que son utilizados en la valorización de residuos. Su principal objetivo es romper las largas cadenas moleculares, en el caso de los combustibles residuales, eliminando la toxicidad y recuperando el calor; siendo el objetivo final de la conversión, reducir la materia orgánica a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, así como aprovechar la energía.

Los agentes responsables de las rupturas se pueden clasificar en:

- Oxidación a alta temperatura. El calor generado rompe las cadenas y excita los átomos hasta que se combinan con oxígeno.
- Pirólisis. Al igual que la oxidación, el agente responsable es el calor, pero no hay presencia de oxígeno. Necesita un aporte de energía externo para desarrollar el proceso.

- Hidrólisis. El agente responsable es el agua, con ayuda del calor, pH o la energía cinética; existiendo una recombinación de sustancias.
- Radiólisis. La energía procedente de la radiación es la responsable de la ruptura.

Aparte de los problemas ambientales y sanitarios, hay que tener en cuenta que los lodos con secado mecánico procedentes de las depuradoras, suelen tener un contenido en agua bastante elevado, próximo al 70-75%, lo cual incrementa los costes de manipulación y transporte y dificulta su incineración.

Fundamentalmente, es importante mencionar, que las formas de valorización son tres:

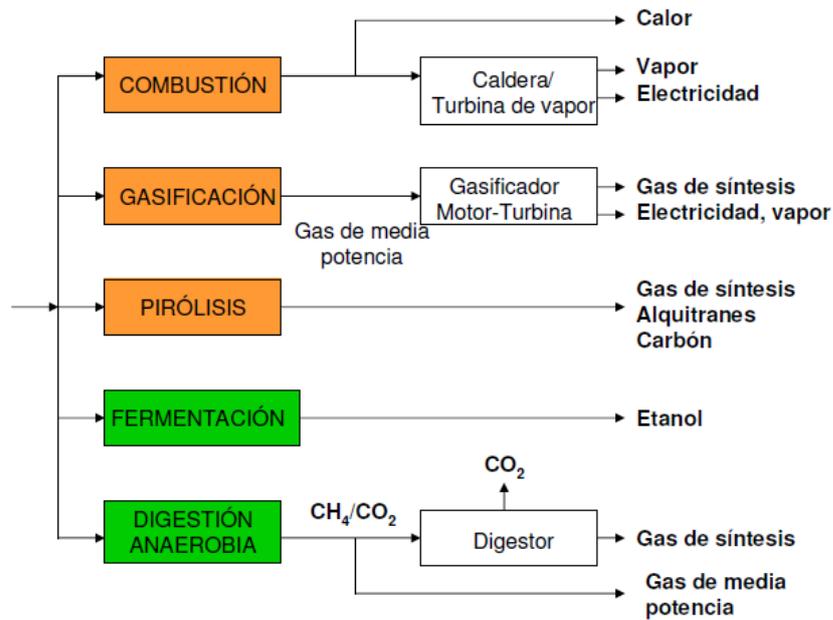
- ✓ Combustión.
- ✓ Gasificación.
- ✓ Pirolisis.

#### **1.4 TÉCNICAS BASADAS EN LA VALORIZACIÓN ENERGÉTICA.**

Como anteriormente se ha mencionado existen técnicas de valorización o minimización de lodos basadas en la descomposición térmica. En ellas, el objetivo es:

- La obtención de los productos de la degradación de los lodos (gas de síntesis y etanol)
- La generación de energía eléctrica debida a las reacciones exotérmicas que se producen en el proceso o a los gases combustibles que se generan.

Si se observa el esquema adjunto, se ve que dichas técnicas pueden ser a baja temperatura, en las cuales el agente responsable son los microorganismos, (por ejemplo los biológicos, las fermentaciones aerobias y anaerobias) o a temperatura media-alta (pirolisis, combustión y gasificación).



**Figura 1.2: Sistemas de conversión energéticos para lodos**

Dentro de los sistemas anteriores, las técnicas que utilizan altas temperaturas son:

Pirólisis	Aplicaciones muy específicas
Gasificación	Tecnología en fase de I+D Ventajas técnicas Dimensionado modular
Incineración	Grandes volúmenes de inversión y alto coste de explotación Tecnología madura Dimensionado mínimo con alta capacidad de tratamiento

**Figura 1.3: Técnicas basadas en la descomposición térmica a altas temperaturas**

La pirolisis, la gasificación y la combustión, se proponen como técnicas de tratamiento térmico para la eliminación de los lodos de depuradora. En la pirolisis, los lodos se convierten en un líquido combustible, alquitrán, gas y agua. En la gasificación, hay una oxidación parcial a alta temperatura para obtener un gas combustible. Durante la combustión, el objetivo es conseguir una oxidación total para reducir el volumen de lodos y obtener energía.

### **1.4.1 Combustión/Incineración.**

Es la forma de valorización energética más común. La principal diferencia entre combustión e incineración radica en el fin que se le da al proceso; si se pretende obtener energía, se habla de combustión, mientras que si el objetivo principal es la eliminación de residuos, se habla de incineración.

La incineración del lodo presenta una serie de ventajas que no se encuentran en otros métodos de tratamiento, tales como la reducción del volumen del lodo hasta un 90%, la estabilización mediante transformación en cenizas y la destrucción térmica de los constituyentes orgánicos contaminantes. Además, el poder calorífico del lodo seco es del mismo orden que el del carbón vegetal y por lo tanto se puede aprovechar esta energía a través de la incineración.

Simplificando el proceso físico; al someter un combustible de naturaleza compleja a altas temperaturas, con o sin oxígeno, se liberan aquellas sustancias que, ya existiendo o formándose nuevas, son volátiles a esas temperaturas. Finalmente se obtiene un sólido rico en carbono en equilibrio con una mezcla de gases formados por  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_5$ ,  $CH_3OH$ , etc.

En los últimos años se está realizando una valorización de lodos como combustible en plantas cementeras como complemento a los combustibles fósiles convencionales, encontrando numerosos aspectos positivos. Los gases permanecen durante más de 3 segundos a una temperatura superior a  $1200\text{ }^{\circ}C$ , destruyéndose en estas condiciones los compuestos orgánicos, incluso los más estables.

Aunque hoy en día la incineración es uno de los sistemas de eliminación de residuos más eficaces, plantea serios problemas medioambientales así como rechazos sociales y altos costes derivados del tratamiento de los efluentes gaseosos inherentes al proceso de incineración, principalmente  $NO_x$ ,  $SO_2$  y dioxinas. La adición de  $CaCO_3$  durante la incineración puede neutralizar en parte los gases ácidos producidos.

Por otro lado, la gestión del residuo sólido resultante plantea inconvenientes ya que contiene metales pesados fácilmente lixiviables, susceptibles de ser traspasados a las aguas subterráneas. También es necesario tener en cuenta que los lodos presentan unos contenidos en humedad que oscilan entre el 60 y el 90%, por lo que se requiere

gran cantidad de energía en el secado. Todo esto justifica el hecho de que se investiguen nuevos procesos de tratamiento, como la pirólisis o la gasificación.

Font y Col. (2001) encontraron dos tipos de comportamiento de diferentes lodos de depuradora durante el proceso de combustión mediante análisis termogravimétrico con rampa de calentamiento. Por una parte, los lodos estabilizados, mediante digestión aerobia, presentaron una combustión idéntica a la pirólisis, hasta temperaturas elevadas, a las cuales se producía realmente la combustión del residuo carbonoso. Por otra parte los lodos no estabilizados, mediante digestión aerobia, presentaron una combustión de los compuestos, al tiempo que se producía la pirólisis (en este caso la combustión se puede denominar pirólisis oxidativa).

El valor de la concentración de oxígeno durante todo el proceso, se convertirá en una variable importante en las reacciones de combustión; ya que la proporción de oxígeno influye en los compuestos formados durante el proceso, como observó Fullana (2001), quien trabajó con diversas proporciones de oxígeno, siempre por debajo del estequiométrico, encontrando diferencias importantes en los rendimientos de los compuestos estudiados.

Como ventajas e inconvenientes del proceso destacan los siguientes:

- Ventajas:
  - ✓ Versatilidad en la valorización del residuo, ya que se puede aprovechar la energía que contiene en forma de calor, electricidad o como gas de síntesis para la obtención de productos químicos.
  - ✓ Tamaño de la planta menor, ya que al ser más reducidas las emisiones, también se reducen los sistemas de tratamiento y por lo tanto el coste.
  - ✓ Buenos rendimientos, ya que parte de la energía química que contiene la materia orgánica pasa al gas.
  - ✓ Posibilidad de aprovechar la energía del syngas para el secado de los propios lodos.
  - ✓ Posibilidad de integración en la propia EDAR al no tratarse de grandes equipamientos.

- Inconvenientes:
  - ✓ Tecnología en desarrollo.
  - ✓ No es la aplicación universal, ya que son necesarios pretratamientos previos del material a tratar.
  - ✓ Complicaciones técnicas sin resolver, ya que se producen alquitranes, con carácter aromático principalmente, por lo que es importante caracterizar y conocer este subproducto con el objetivo de avanzar en el estudio de su eliminación.

Referencia: Manahan Stanley, E. 2007. Introducción a la Química Ambiental. 1ª ed. s.l.: Reverté.

#### **1.4.2 Pirólisis.**

Los inconvenientes anteriormente citados para la incineración, justifican el hecho de que se investiguen nuevos procesos de tratamiento de los fangos; entre ellos la pirólisis. Dicha técnica se basa en la descomposición química de materia orgánica causada por el calentamiento en ausencia de oxígeno u otros reactivos, excepto, posiblemente el vapor de agua, consiguiendo una estabilización del contenido orgánico del lodo.

Otra ventaja relevante de dicha técnica, es que concentra los metales pesados en el seno de una matriz carbonosa (residuo sólido carbonoso), lo cual hace que sean más resistentes a la lixiviación que en el caso de las cenizas de incineración.

El proceso en cuestión ocurre entre 500-1000°C, una temperatura no excesivamente elevada, con lo que se limitan las emisiones gaseosas contaminantes al medio. Dicha temperatura provoca la descomposición de la materia orgánica de los sólidos en tres fracciones: gas de pirólisis, aceite de pirólisis con ácidos orgánicos y agua, y un residuo compuesto por material carbonizado (char) y cenizas.

La pirólisis es un proceso muy complejo en el que intervienen múltiples reacciones químicas y varias etapas; reacciones que se han ido estudiando a lo largo de los años mediante el uso de la termogravimetría, analizando el gas resultante mediante espectrometría de masas.

Existe un gran número de parámetros que influyen en la composición y el rendimiento de los productos pirolíticos. Los más importantes que afectan al resultado son:

- Composición. La composición de la materia prima es lógicamente un factor importante en el espectro de productos pirolíticos. Esta variable tiene sobre todo una gran importancia en la formación de los productos primarios que a su vez derivarán a los secundarios.
- Temperatura. A diferencia de los procesos de combustión, que son altamente exotérmicos, el de pirólisis es altamente endotérmico. Por ello, la temperatura y la velocidad de calentamiento serán variables determinantes en el proceso. La temperatura favorece la ruptura de moléculas complejas para dar lugar a otras más sencillas, lo que parece ser la causa del aumento, con la temperatura, de la producción de gas a costa de la disminución de los rendimientos de líquidos y sólidos.
- Humedad. Afecta a la pirólisis de una forma indirecta variando parámetros como la temperatura, atmósfera, e incluso puede afectar a los tiempos de residencia. Generalmente la pirólisis de partículas húmedas tiene lugar a temperaturas más bajas, ya que parte del calor suministrado se utiliza para evaporar la humedad de la muestra.
- Tiempo de residencia. El tiempo de residencia de los volátiles desprendidos en la zona de reacción, es otro factor a tener en cuenta, ya que tiempos de residencia elevados originan mayores rendimientos de gases, puesto que se favorecen las reacciones de craqueo de los alquitranes.
- Otros. Existen otros parámetros que pueden afectar al proceso pirolítico, como pueden ser el caudal de alimentación, el tamaño de partícula, catalizadores, etc. El caudal de alimentación y el tamaño de partícula, pueden producir variaciones en el fenómeno de transmisión de calor, el cual puede afectar a la temperatura real de los materiales.

La composición de los gases producidos por pirólisis, dentro de un rango de temperaturas elevadas, también muestra variaciones con la temperatura. Debido a que la legislación en materia de emisiones gaseosas generadas es cada vez más restrictiva, es necesario diseñar procesos que restrinjan los parámetros de emisión a estas exigencias.

Varios estudios apuntan a que el residuo sólido resultante de la pirólisis de materiales carbonosos residuales, puede usarse potencialmente para eliminar NOx y otros gases ácidos de las corrientes gaseosas.

Las características de las tres principales fracciones de componentes que se obtienen en el proceso de pirólisis son las siguientes:

- Una corriente de gas que contiene principalmente hidrógeno, metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono y otros gases, dependiendo de las características orgánicas del material sometido a pirólisis. Dicha fracción gaseosa será tanto mayor, cuanto mayor sea la temperatura final, y con unos rendimientos que oscilan entre el 40 y el 50%.
- Una fracción que consiste en una corriente de alquitrán y/o aceite, que es líquida a temperatura ambiente, y que se ha comprobado que contiene productos químicos tales como ácido acético, acetona y metanol. Dicha corriente puede ser utilizada como combustible, ya que el rendimiento oscila entre el 20 y el 36%. Además puede ser almacenada y transportada, no siendo necesario su uso en la propia planta.
- Un carbón, que consiste en carbono casi puro, junto con toda la materia inerte que pueda haber entrado en el proceso.

### **1.4.3 Gasificación.**

La gasificación es otra tecnología con alto atractivo para el aprovechamiento energético de los fangos procedentes de una EDAR. Se trata de un proceso que engloba la descomposición térmica del residuo y la acción de un gas ( $O_2$ , aire o  $H_2O + O_2$ ) que reacciona principalmente con el residuo carbonoso procedente de esa descomposición térmica, con el fin de obtener un gas combustible.

El proceso se lleva a cabo en una atmósfera empobrecida (con déficit de oxígeno). Se basa en una oxidación parcial a alta temperatura con un gasificante que contiene oxígeno, recuperación de energía y/o materia y depuración de los gases producidos.

Normalmente se trabaja con un 25-30% del oxígeno necesario para la oxidación completa. La secuencia del proceso será:

LODO → GASIFICACIÓN → SYNGAS (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>...)

Las principales características se muestran a continuación:

- ✓ La temperatura del proceso es de 850-950°C.
- ✓ El lodo tiene que presentar unas condiciones específicas de un 15% en humedad y 2 mm de tamaño de partícula, por ello es necesario un secado y una posterior molienda previa.
- ✓ Como agente gasificante se suele usar aire, vapor de agua, oxígeno o una mezcla de éstos.

El combustible penetra por la parte inferior/media del gasificador. En la zona inferior tiene lugar una oxidación parcial y diversas reacciones que convierten el combustible en gas de PCI mediano (gas de síntesis).

La siguiente figura muestra un diagrama de flujo del proceso:

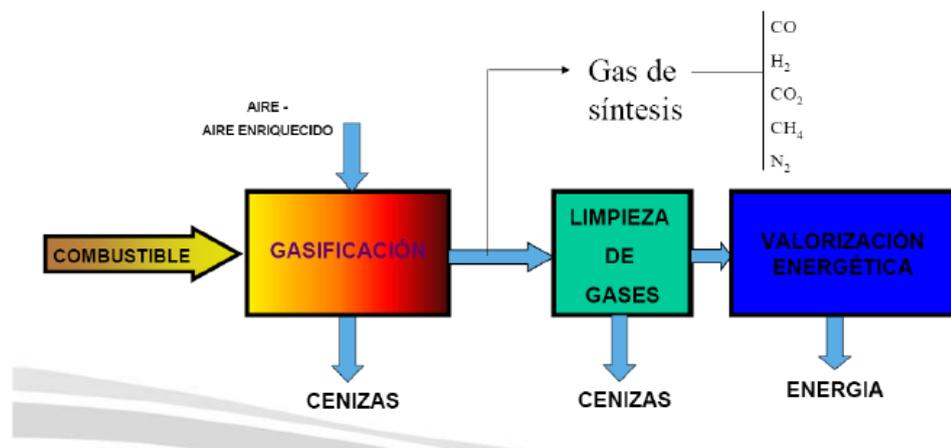


Figura 1.4: Gasificación de lodos

La energía se produce en la combustión de los gases, más que en la propia gasificación, porque el proceso puede ser adiabático.

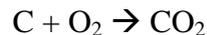
En el caso en el que se den, en el interior del reactor reacciones tanto endotérmicas como exotérmicas, es importante controlar la relación sólido/aire para conseguir así que el calor aportado por unas sea igual al absorbido por las otras, manteniéndose la temperatura de reactor constante.

La combustión, por lo tanto, es el proceso más exotérmico con un aprovechamiento de calor. En la gasificación, en cambio, al haber reacciones exotérmicas y endotérmicas, el poder calorífico es menor e incluso puede ser cero, dándose así un proceso adiabático.

Las reacciones básicas que ocurren en la gasificación son las siguientes:

Combustión: Como el oxígeno introducido en el reactor es insuficiente, se favorece la presencia de CO por combustión incompleta.

- Completa: La materia prima en presencia de oxígeno tenderá a combustionar.



$$\Delta H_r^\circ = -393 \text{ kJ/mol (Exotérmica)}$$

- Incompleta: Como el oxígeno introducido en el reactor es insuficiente, se favorece la presencia de CO por combustión incompleta.



$$\Delta H_r^\circ = -110 \text{ kJ/mol (Exotérmica)}$$

Gasificación: El exceso de materia orgánica reacciona con los gases presentes (principalmente CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Es importante mencionar, que la presencia de vapor de agua favorece la producción de H<sub>2</sub>.



$$\Delta H_r^\circ = 167 \text{ kJ/mol (Endotérmica)}$$



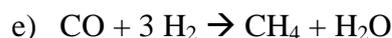
$$\Delta H_r^\circ = 125.4 \text{ kJ/mol (Endotérmica)}$$

Shift:

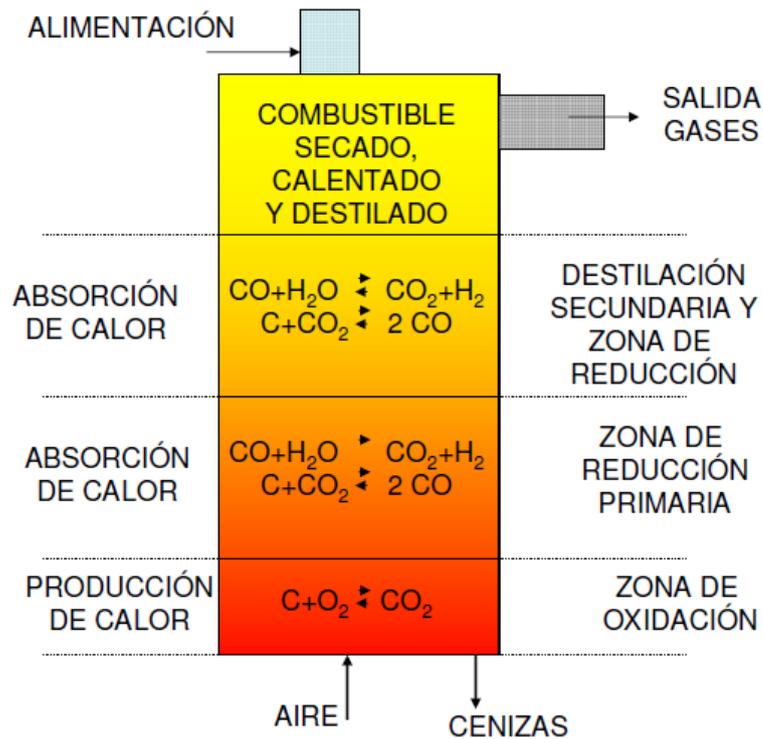


$$\Delta H_r^\circ = -42 \text{ kJ/mol (Exotérmica)}$$

Metanación: La formación de metano está favorecida especialmente por las altas presiones.



En la siguiente figura podemos observar un diagrama en el que aparecen los principios químicos de la gasificación, con las distintas reacciones más relevantes.



**Figura 1.5: Principio químicos de la gasificación**

A partir de esta tecnología se obtiene un gas de síntesis, es decir, un producto que puede ser empleado para producir combustibles, productos químicos o energía. El gas obtenido contiene principalmente:

- Monóxido de Carbono (CO).
- Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>).
- Hidrógeno (H<sub>2</sub>).
- Metano (CH<sub>4</sub>).
- Pequeñas cantidades de otros hidrocarburos más pesados.
- Agua (H<sub>2</sub>O).
- Nitrógeno (N<sub>2</sub>) → Cuando se usa aire como agente gasificante.
- Diversos contaminantes (pequeñas partículas carbonosas, cenizas, alquitranes y aceites).

El syngas puede ser valorizado energéticamente para la producción de calor, el cual será aprovechable en el secado del propio lodo o en la producción combinada de calor/electricidad.

Como tipos de agentes gasificadores utilizados en el proceso; destacan:

- ✓ Aire. El gas obtenido tendrá un contenido energético bajo debido a que está diluido con el N<sub>2</sub> del aire.
- ✓ Oxígeno. Tiene un contenido energético medio que no se encuentra diluido en N<sub>2</sub> como el caso anterior. Pero tiene el inconveniente de ser caro ya que la generación de O<sub>2</sub> es costosa.
- ✓ Aire/Oxígeno + Vapor de agua. Se obtiene un gas enriquecido en H<sub>2</sub> y CO; por lo que aumenta el contenido energético del gas.
- ✓ Aire / Oxígeno + Catalizadores. Aumentan el rendimiento de la conversión. Es importante mencionar, que se encuentran en fase de experimentación y tienen un tiempo de vida dentro del reactor demasiado corto.

En este proyecto se han ensayado procesos térmicos con los distintos comburentes:

- 100% Aire; simulando las condiciones de Combustión.
- 100% He; simulando las condiciones de Pirólisis.
- 80-20% He-Aire; simulando las condiciones de Gasificación.

## **1.5 LEGISLACIÓN.**

A continuación, se explicarán las regulaciones vigentes a nivel Europeo, Español y Autonómico (Cantabria).

### **1.5.1 Legislación Europea.**

La Unión Europea regula la utilización de los lodos de depuradora en la agricultura mediante la directiva 86/278/CEE con el fin de evitar los efectos nocivos en los suelos, la vegetación, los animales y el ser humano. En particular, fija límites en las concentraciones de determinadas sustancias en dichos lodos, prohibiendo el uso de los mismos en algunos casos y regulando su tratamiento.

Los lodos de depuradora tienen propiedades agronómicas útiles en el ámbito de la agricultura. La utilización de los lodos de depuradora debe tener en cuenta las necesidades de nutrientes en las plantas, pero no debe perjudicar la calidad de los

suelos y de la producción agrícola. En efecto, determinados metales pesados en los lodos pueden ser tóxicos para las plantas y para el ser humano.

La Directiva define los siguientes términos: «lodos», «lodos tratados», «agricultura», «utilización».

Los lodos de depuradora podrán utilizarse en agricultura siempre que los Estados Miembros regulen su utilización. Dichos estados deben prohibir la utilización de los lodos cuando la concentración de uno o varios metales pesados en los suelos supere los valores límites fijados. Así mismo, deben adoptar las medidas necesarias para garantizar que estos valores límite no se superen por el hecho de la utilización de los lodos.

Los lodos deben tratarse antes de utilizarse para la agricultura, aunque los Estados Miembros pueden autorizar en las condiciones que determinen, la utilización de los lodos no tratados cuando se inyecten o se entierren en el suelo.

Los Estados Miembros deben prohibir la utilización de lodos:

- En pastos o en cultivos para pienso, si se procede al pastoreo o a la cosecha de los cultivos para pienso en esas tierras antes de la expiración de un determinado plazo (dicho plazo establecido por los Estados Miembros no podrá en ningún caso ser inferior a tres semanas).
- En cultivos hortícola y frutícolas durante el período de vegetación, con la excepción de los cultivos de árboles frutales.
- En suelos destinados a cultivos hortícolas o frutícolas que estén normalmente en contacto directo con el suelo y que se consuman normalmente en estado crudo, durante un período de diez meses antes de la cosecha y durante la cosecha misma.

Los lodos y los suelos sobre los que se han utilizado los lodos deben ser objeto de un muestreo y un análisis. Por lo tanto, los Estados Miembros deben velar por que se lleven al día unos registros donde se anoten:

- Las cantidades de lodo producidas y las que se dedican a la agricultura.
- La composición y las características de los lodos.
- El tipo de tratamiento realizado.

- Los nombres y direcciones de los destinatarios de los lodos y los lugares de utilización de los lodos.

Los Estados Miembros pueden, si las condiciones lo exigen, adoptar medidas más rigurosas que las previstas en la Directiva. Así mismo, deben establecer cada cuatro años, y por primera vez cinco años después de la notificación de la presente Directiva, un informe de síntesis sobre la utilización de los lodos en la agricultura, precisando las cantidades de lodos utilizados, los criterios seguidos y las dificultades encontradas. Lo transmitirán a la Comisión, la cual publicará las informaciones contenidas en dicho informe. A la luz del mismo, la Comisión presentará, en su caso, propuestas adecuadas con miras a garantizar una mayor protección de los suelos y del medio ambiente.

A continuación se presenta el valor límite de concentración de metales pesados en los lodos destinados a su utilización agraria, que está regulado en el real decreto 1310/1990 y que se incorpora posteriormente a la legislación española.

<b>Parámetros</b>	<b>Valores límites: Suelos con pH menor de 7</b>	<b>Valores límite: Suelos con pH mayor de 7</b>
Cadmio	20	40
Cobre	1000	1750
Níquel	300	400
Plomo	750	1200
Zinc	2500	4000
Mercurio	16	25
Cromo	1000	1500

**Tabla 1.5: Valor límite de concentración de metales pesados en los lodos destinados a su utilización agraria (mg/Kg de materia seca).**

Por regla general, los lodos deberán analizarse *al menos cada seis meses*. Si surgen cambios en la calidad de las aguas tratadas, la frecuencia de tales análisis deberá aumentarse. Si los resultados de los análisis no varían de forma significativa a lo largo de un periodo de un año, los lodos deberán analizarse al menos cada doce

meses. Deberán analizarse los parámetros siguientes: materia seca, materia orgánica, pH, nitrógeno, fósforo, cadmio, cobre, níquel, plomo, zinc, mercurio y cromo.

Las modificaciones y correcciones sucesivas de la directiva 86/278/CEE son las siguientes:

<b>Actos modificativos</b>	<b>Entrada en vigor</b>	<b>Plazo de transposición en los Estados miembros</b>	<b>Diario Oficial</b>
Directiva 91/692/CEE	23/12/1991	01/01/1993	DO L 377 de 31/12/1991
Reglamento (CE) nº 807/2003	05/06/2003	-	DO L 122 de 16/05/2003
Reglamento (CE) nº 219/2009	20/04/2009	-	DO L 87 de 31/03/2009

**Tabla 1.6: Actos modificativos de la directiva 86/278/CEE**

La Unión Europea regula el vertido de residuos (Reglamentos 1882/2003 y 1137/2008), directiva 1999/31/CE. El objetivo de esta, es prevenir o reducir los efectos ambientales negativos del vertido de residuos (necesidad de tratamiento previo, sequedad, limitación de la cantidad de materia orgánica presente y limitaciones relativas a la biodegradabilidad de los componentes orgánicos).

En la Directiva 2007/76/CEE es donde se lleva a cabo la regularización de la incineración de residuos peligrosos y no peligrosos. Para la valorización energética directa es necesario un contenido mínimo de materia seca del 33% en lodos de EDAR.

### **1.5.2 Legislación Española.**

En España la ley vigente para lodos de depuradora de aguas residuales, es el plan nacional integrado de residuos (PNIR) 2007-2015 **II Plan nacional de lodos de depuradoras de aguas residuales – EDAR II PNLD (2007-2015)**, cuya aprobación fue en Diciembre del 2006.

### ❖ **Legislación aplicable.**

Los lodos de depuradoras de aguas residuales urbanas son residuos a los que les es de aplicación las normas en vigor relativas a los residuos, y en particular la Ley 10/1998 de Residuos, que incorpora al derecho interno la Directiva Marco de Residuos, 12/2006 y las Decisiones 2000/532/CEE, 2001/118/CEE, 2001/119/CEE, 2001/573/CEE, en las que se establece la Lista Europea de Residuos (LER), incorporada a nuestro ordenamiento por Orden MAM 304/2002, de 8 de febrero, por la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos así como la Lista Europea de Residuos.

Los lodos de las depuradoras (LD), de código LER 190805, tienen la peculiaridad respecto a otros tipos de residuos, de que su uso en el suelo está regulado por la Directiva 86/278/CEE relativa a la protección del medio ambiente y en particular de los suelos en la utilización de los lodos con fines agrícolas. Esta Directiva regula las condiciones de aplicación de los LD a los suelos agrícolas, condiciones orientadas a evitar el posible efecto nocivo sobre las aguas, el suelo, la vegetación, los animales y la salud humana.

La Directiva 91/271/CEE, sobre tratamiento de aguas residuales urbanas, al establecer que “las vías de evacuación” de los LD se prevean minimizando los efectos nocivos sobre el medio ambiente y que se sometan a normas, registros y/o autorizaciones, apuntaba ya a la necesidad de establecer el control de las distintas opciones de gestión. Dicha Directiva prohibió la evacuación de los LD a las aguas superficiales desde 1999.

### ❖ **Principios básicos de gestión.**

#### **Principio de prevención.**

Siempre que sean tecnológicas y económicamente viables se deberán aplicar las medidas disponibles para evitar o disminuir la generación de lodos, reducir sus contenidos en sustancias peligrosas, facilitar su reciclaje y valorización.

### **Principio de jerarquía.**

Como en todo Plan de Gestión de Residuos es obligatorio respetar el llamado principio de jerarquía, contemplado en el artículo 1 de la Ley 10/1998, de Residuos. Se trata, por tanto, de prevenir en la medida de lo posible, reutilizar lo que se pueda, reciclar lo que no se pueda reutilizar y valorizar energéticamente todo lo que no se pueda reutilizar o reciclar. El depósito final en vertedero es la última opción y la menos satisfactoria.

### **La responsabilidad del productor.**

Corresponde a las depuradoras la responsabilidad básica de la correcta gestión ambiental de los lodos, en aplicación tanto de las Directivas de la UE como del artículo 7 de la Ley 10/1998, de Residuos.

#### **❖ Objetivos ecológicos.**

##### *- Objetivos cualitativos:*

- Clarificar la responsabilidad y la competencia para autorizar y controlar las operaciones de gestión.
- Asegurar una infraestructura adecuada de instalaciones de almacenamiento, tratamiento y eliminación.
- Mejorar la gestión ambiental de los LD, ajustando su calidad al destino final.
- Establecer criterios homogéneos y normalizados para su correcta gestión.
- Prevención de la contaminación los LD en coordinación con las actividades de saneamiento.
- Ampliar y mejorar la coordinación entre las distintas Administraciones y Agentes privados e involucrados, en particular entre los Departamentos de Medio Ambiente, Agricultura y Saneamiento y Calidad de las Aguas.
- Minimización de los LD destinados a depósito en vertedero.
- Mejora del sistema estadístico y de generación de datos.

##### *- Objetivos cuantitativos:*

- Valorización en usos agrícolas de al menos el 70% de los LD antes del 2011.
- Valorización energética de un 15% como máximo de los LD antes de 2011.
- Depósito en vertedero de un máximo de un 15% de los LD antes de 2011.

- Correcta gestión ambiental del 100% de las cenizas de incineración de LD.

La normativa en este ámbito se muestra a continuación:

- \* Real Decreto 1310/90, por el que se regula el uso de lodos en el sector agrario (transposición de la directiva 86/278/CEE)
- \* Orden de 26 de Octubre de 1993 sobre la utilización de lodos de en agricultura, desarrollo del Real Decreto 1310/90.
- \* Real Decreto 1481/2001 a través del cual se regula el depósito en vertedero (transposición de la directiva 99/31/CEE relativa al vertido de residuos), siendo el vertido la última opción en la jerarquía de gestión de residuos.
- \* Real Decreto 653/2003 por el que se establecen las estrictas condiciones de incineración de residuos, ya sea como forma de valorización o de eliminación (transposición de la directiva 2007/76/CEE).

### **1.5.3 Legislación Autonómica**

En Cantabria la normativa vigente para lodos de depuradora de aguas residuales está recogida en el Decreto 15/2010, de 4 de marzo, mediante el que quedan aprobados los Planes Sectoriales de Residuos que desarrollan el Plan de Residuos de Cantabria 2006-2010, en virtud de los cuales se fijan los objetivos del mismo para el período 2010-2014.

En la aprobación de los Planes Sectoriales de Residuos se ha tenido en cuenta la legislación tanto comunitaria como estatal.

El Plan de Residuos de Cantabria agrupa los planes sectoriales en cuatro grandes grupos:

- Plan de Residuos Municipales.
- Plan del Sector Primario, Sanitario y Veterinario.
- Plan de Residuos del Sector Industrial, Construcción y Minería.
- Plan de Residuos Especiales.

Los lodos de depuradoras de aguas residuales se encuentran definidos en el Plan de Residuos Especiales; este Plan únicamente hace referencia a los lodos denominados urbanos, es decir, los generados durante el tratamiento de aguas de uso doméstico. Los lodos de procedencia industrial son tratados en el Plan Sectorial de Residuos Industriales, Peligrosos, RCD y Mineros.

Los lodos de depuradoras presentan una peculiaridad respecto a otro tipo de residuos. Su uso en el suelo está regulado por la Directiva 86/278/CEE, relativa a la protección del medio ambiente y en particular de los suelos en la utilización de los lodos con fines agrícolas. En esta directiva figuran los valores límites relativos a las concentraciones de metales pesados en los suelos, en los lodos, y a las cantidades máximas anuales de estos metales pesados que pueden ser introducidas en los suelos destinados a la agricultura. Todo ello tiene el objetivo de evitar el efecto nocivo sobre las aguas, el suelo, la vegetación, los animales y la salud humana.

En la Directiva 91/271/CEE, del Consejo, de 21 de mayo, sobre tratamiento de aguas residuales urbanas, se establecen los escenarios objetivos respecto a la población que debe ser objeto de la depuración de sus aguas residuales.

La Directiva 91/271/CEE ha sido traspuesta a la legislación española a través del Real Decreto-Ley 11/1995, por el que se obliga a la depuración de aguas urbanas de poblaciones de más de 2000 habitantes-equivalentes que vierten en aguas continentales. Del mismo modo establece la prohibición de vertido de fangos procedentes de las instalaciones de tratamiento de aguas residuales a las aguas marítimas, a partir del día 1 de enero de 1999. Además, queda prohibida su evacuación a aguas continentales a partir del 28 de diciembre de 1995.

El Real Decreto 824/2005, sobre productos fertilizantes, establece varias clases de compostaje según su calidad, lo que constituye un paso adelante en la introducción de criterios de calidad ecológica en las normas agronómicas de fertilización. Este Real Decreto incluye los lodos de depuradora como posible material orgánico para la fabricación de fertilizantes.

## ❖ **Objetivos.**

Los lodos procedentes de las estaciones de depuración de aguas residuales contienen una elevada proporción de materia orgánica, lo que ha hecho que se establezca como prioridad su aprovechamiento para suelo agrícola una vez tratados.

### - Objetivos cualitativos:

- Clarificación de las responsabilidades para autorizar y controlar las operaciones de gestión.
- Asegurar el desarrollo de infraestructuras adecuadas para almacenamiento, tratamiento y eliminación.
- Mejora de la calidad de los lodos en función de su destino final.
- Prevención de la contaminación.
- Coordinación de los agentes implicados.
- Gestión adecuada y reducción al máximo del vertido.
- Aumento de las tasas de valorización.
- La primera opción del uso del lodo debe ser la aplicación en suelo agrícola y valorización energética del resto.

### - Objetivos cuantitativos:

- Aplicación en suelos agrícolas: 67% para el año 2015.
- Valorización en otros suelos u otros tipos de valorización: 18 % para el año 2015.
- Valorización del 95 % de los lodos de depuradora a partir del año 2010.
- Incineración: 3% para el año 2015.
- Depósito en vertedero: 12% para el año 2015.
- Correcta gestión de las cenizas de incineración: 100% de las cenizas generadas para el año 2015.
- Valorización del 100% de los lodos mediante secado térmico.

Este nuevo modelo de gestión apuesta por la valorización agronómica y energética de los lodos, dejando como última opción su depósito controlado en vertedero.

Se llevarán a cabo las siguientes actuaciones para lograr la disminución del vertido de lodos de depuradora:

- Promoción de proyectos de investigación, desarrollo e innovación para la búsqueda de alternativas para los lodos fuera de especificación que no se pueden emplear para fines agrarios.
- Potenciar la utilización de los lodos fuera de especificaciones, para su uso en la fabricación de materiales de construcción.
- Estudio de viabilidad para el tratamiento de lodos industriales de carácter asimilable a urbano para su posible tratamiento en la planta de secado térmico.

## **1.6 REGISTRO ESTATAL DE FUENTES DE EMISIONES Y FUENTES DE CONTAMINANTES.**

El registro PRTR es un instrumento relativamente nuevo utilizado para controlar las emisiones de empresas y complejos industriales. Este registro no es una iniciativa innovadora, sino que es resultado de la evolución del registro EPER.

La integración europea es un proceso que se ha acelerado durante las últimas décadas y que afecta a todos los ámbitos de nuestra vida, por lo que el control de las emisiones al medio ambiente no queda fuera de ella. La Comisión Europea aprobó en el año 1996 la Directiva 96/61/CE (también conocida como Directiva IPPC), que regula el control y la prevención de la contaminación. El Gobierno de España promulgó la Ley 16/2002, que regula la prevención y el control integrados de la contaminación. Esta ley establece que los titulares de los centros, instalaciones o complejos industriales que aparezcan incluidos en el Anexo 1 de esta ley quedarán obligados a informar de las emisiones de agua y de determinadas sustancias a las Comunidades Autónomas donde se realice la actividad con una periodicidad de carácter anual. La Comisión Europea tomó una decisión en el año 2000 (conocida como Decisión EPER) en la que publicó una lista con los 50 contaminantes cuya notificación a las autoridades tenía carácter obligatorio. Son las autoridades ambientales quienes deben validar los datos que reciben, y en el caso de que éstos superen los umbrales establecidos como aceptables, deben publicarlos en Internet en el Inventario Europeo de Emisiones (EPER España). Junto con estas obligaciones,

los Estados Miembros de la UE quedan obligados a informar a la Comisión Europea con una periodicidad de 3 años sobre las emisiones que superen los umbrales establecidos como aceptables.

Pocos años tras el establecimiento del registro EPER, quedó patente que éste debía ser reformado y ampliado dentro del marco de integración de la Unión Europea y de las nuevas exigencias en materia medioambiental. El proceso de desarrollar nuevos instrumentos para el registro de emisiones fue largo y comenzó con la Convención sobre el Acceso a la Información, Participación del Público en las decisiones y el Acceso a la justicia en asuntos medioambientales, celebrada en el año 1998 en Aarhus (Dinamarca). En esta Convención se afirmó la necesidad de utilizar registros de emisiones y transferencias contaminantes como medio para formalizar su seguimiento y se estableció la necesidad de difundir las informaciones resultantes de forma pública.

Para implantar los registros sobre emisiones medioambientales como consecuencia de la Convención de Aarhus se firmó en el año 2003 el Protocolo PRTR (*Pollutant Release and Transfer Registers*). Esta firma permitió la adopción del Reglamento (CE) 166/2006 por parte del Parlamento Europeo como mecanismo para poder aplicar la legislación al respecto, a través del cual se autoriza el establecimiento de un registro europeo de emisiones y transferencia de contaminantes. Este mecanismo es llamado también registro E-PRTR. España, país que ha ratificado el Protocolo, comenzó a aplicarlo el 8 de octubre de 2009, pero de forma paralela ha desarrollado una legislación que complementa lo establecido en el mismo. Concretamente ha adoptado el Real Decreto 508/2007 para regular el suministro de información sobre las emisiones al reglamento E-PRTR y de las autorizaciones ambientales integradas, que ha sido modificado por la Disposición Final Primera del Real Decreto 812/2007.

Tras estos pasos previos necesarios para el desarrollo del registro de emisiones, PRTR-España es, desde del 1 de Enero de 2008, el nuevo registro estatal de emisiones y fuentes contaminantes que sustituye al anterior registro EPER-España. PRTR-España pone al alcance de la ciudadanía información sobre emisiones de contaminantes y transferencias de residuos fuera del emplazamiento de los complejos industriales que realicen alguna de las actividades reflejada en el reglamento europeo y en la legislación española, siempre que éstas superen los

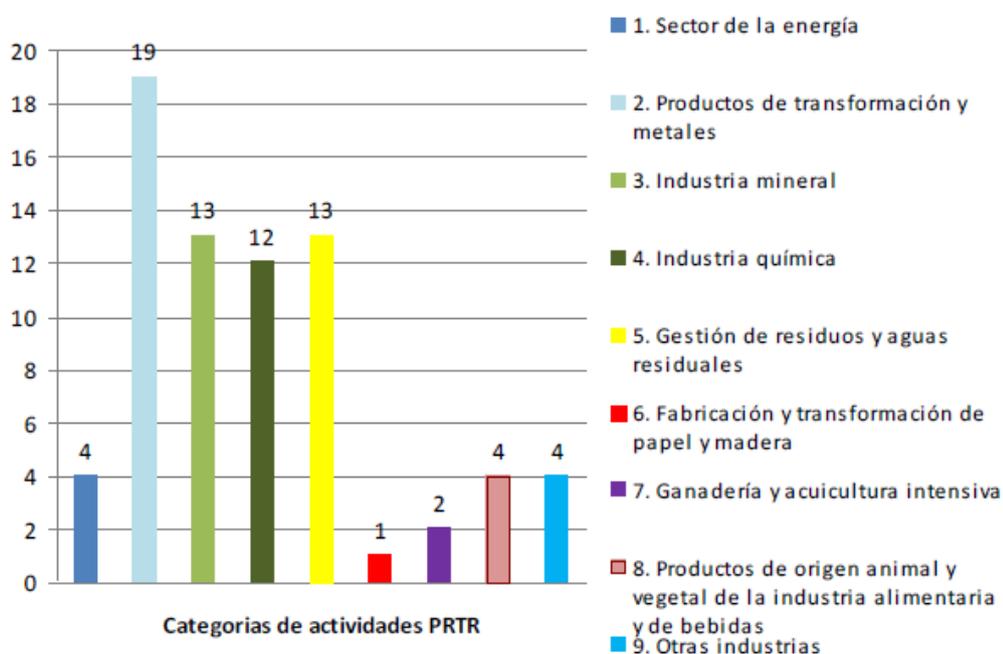
niveles que son considerados como aceptables. Esta legislación afecta a las empresas y complejos industriales, en la medida en que éstos deben informar a las autoridades competentes de la Comunidad Autónoma en la que realizan su actividad de las emisiones del año anterior durante los 3 primeros meses del año siguiente. Una vez que la autoridad autonómica ha validado los datos aportados, los traslada al Ministerio de Medio Ambiente, Rural y Marino antes del 30 de junio para que en el Ministerio los datos sean introducidos en el Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (PRTR España). El Ministerio debe hacer pública esta información y debe enviar los datos que ha recibido a la Comisión Europea, quien asistida por la Agencia Europea de Medio Ambiente, introduce la información transmitida por parte de los países miembros al PRTR Europeo para dar publicidad a las informaciones. El registro PRTR España también recoge y publica el inventario completo de Complejos Industriales afectados por la Ley 16/2002 (IPPC) y todos los complejos PRTR.

Por tanto, podemos afirmar que el registro PRTR consiste en un inventario o base de datos que contiene información de carácter ambiental en el ámbito nacional o regional sobre las sustancias químicas que son consideradas potencialmente peligrosas o contaminantes y que son emitidas a la atmósfera, al agua y al suelo y transferidas fuera del emplazamiento para su posterior tratamiento o eliminación. El registro PRTR trata de dar respuesta a las siguientes preguntas con las informaciones y datos que le son proporcionados por parte de las empresas y complejos industriales:

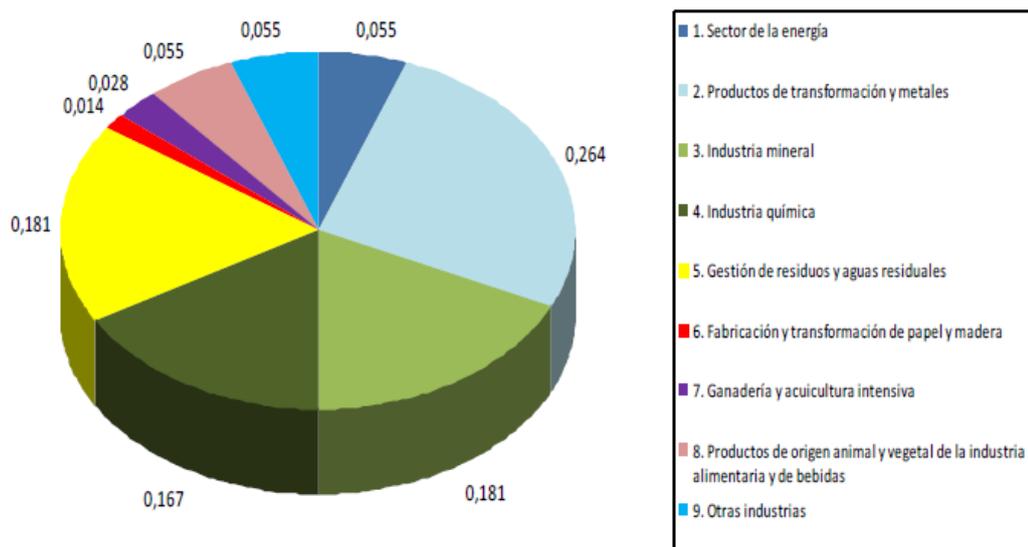
- Quién genera o transfiere emisiones o residuos potencialmente peligrosos a los diferentes medios ambientales.
- Qué tipo de sustancias o contaminantes están siendo emitidos o transferidos.
- Qué cantidad de sustancias es emitida o transferida en un periodo específico de tiempo.
- A qué tipo de medio se están emitiendo o transfiriendo estas sustancias y, cuánta cantidad de esas sustancias va al aire, al agua o al suelo.
- Cuál es la distribución geográfica de estas emisiones o transferencias.

El registro PRTR tiene como una de sus ventajas principales, la capacidad de proporcionar a las autoridades datos e informaciones veraces para que éstas puedan establecer prioridades para la reducción, o si fuese necesario, para la eliminación de las emisiones potencialmente más peligrosas. De hecho, el proceso de notificación al registro PRTR promueve la prevención de la contaminación, lo que ha contribuido al ahorro en los costes y el incremento de la eficiencia de los complejos industriales, lo que significa la reducción del daño medioambiental. Este instrumento también sirve para elegir las instalaciones que pueden ser candidatas, en el caso de que se introduzcan nuevas tecnologías que favorezcan y promuevan la producción más limpia. Dicho registro proporciona informaciones a nivel local, regional, nacional e incluso internacional. Puede ser utilizado, por lo tanto, como fuente de información para desarrollar modelos de dispersión y obtener estimaciones del estado del medio ambiente en función del tiempo y del lugar.

En la Comunidad Autónoma de Cantabria un total de 72 instalaciones están incluidas en el registro PRTR. En la figura 1.6 se muestra el número de instalaciones según los sectores o categorías de actividad del Reglamento E-PRTR. Los datos mencionados se presentan porcentualmente en la figura 1.7.



**Figura 1.6: Número de instalaciones PRTR en Cantabria**



**Figura 1.7: Porcentaje de las instalaciones**

Datos:

1. Sector de la energía (4).
2. Producción y transformación de metales (19).
3. Industria mineral (13).
4. Industria química (12).
5. Gestión de residuos y aguas residuales (13).
6. Fabricación y transformación de papel y madera (1).
7. Ganadería y acuicultura intensiva (2).
8. Productos de origen animal y vegetal en la industria alimentaria y de la bebida (4).
9. Otras actividades (4).

Las autoridades competentes y los Estados Miembros de la Unión Europea deben:

- a) Validar las informaciones que reciben.
- b) Implantar el registro.
- c) Garantizar el acceso del público a las informaciones del registro.

## **1.7 PLANTA DE SECADO TÉRMICO DE LODOS DE REOCÍN.**

La Planta de Secado Térmico de lodos de Reocín trata los fangos generados en las doce depuradoras de aguas residuales urbanas de la Comunidad Autónoma de Cantabria.



**Figura 1.8: Planta de Secado Térmico de Lodos de Reocín (Cantabria)**

El tratamiento para los lodos de depuradora consiste en un proceso de secado. A través de él se extrae el agua contenida en el lodo, aumentando su sequedad hasta un 80-90%, con lo cual el producto resultante puede ser un sólido peletizado. El proceso consta de un sistema de lavado de gases y un sistema de condensación para retirar el agua incorporada en los mismos. Concretamente, la planta tiene una capacidad de unas 52.500 toneladas anuales de lodos, con un máximo de tratamiento diario de 160 t/año.

El tipo de tecnología escogida permite el aprovechamiento térmico de unos motores, que a su vez generan energía eléctrica, la cual es exportada a la red.

El proceso de secado consta de dos líneas independientes pudiéndose intercambiar por si hubiera algún problema. El lodo llega hasta la planta en camiones tipo volquete, que descargan en los fosos de almacenamiento. Dispone de dos depósitos de 240 m<sup>3</sup> cada uno, con dos fosos móviles hidráulicos. Para transportar los lodos desde los fosos de recepción hasta la unidad de secado se emplean unas bombas, las cuales disponen de elementos que permiten regular su velocidad para ajustar el caudal del lodo suministrado a cada línea del proceso según las necesidades de

explotación, en función de la cantidad de lodo disponible y de su humedad. Los fosos disponen de una extracción continua de aire; de esta manera conseguimos que estén a una presión inferior a la atmosférica, asegurando que no se emitan gases peligrosos ni malos olores. Esta corriente de aire se envía a la unidad de desodorización, donde se lleva a cabo un tratamiento con agentes químicos, como el hipoclorito y la sosa (ácido y base) realizándose el lavado en el Scrubber.



**Figura 1.9: Fosos de almacenamiento**

Para eliminar la humedad de los lodos, se emplea una tecnología de secado indirecto mixto sin recirculación, es decir, sin contacto físico entre el fluido calefactor y el lodo, transfiriéndose el calor a través de una superficie metálica. Los secaderos indirectos tiene dos ventajas principales: por un lado, al introducir en el secadero una cantidad limitada de aire, la emisión de aire contaminado y de malos olores es considerablemente más pequeña que en los de contacto directo. Por otro lado, el riesgo de incendio y explosión se reduce considerablemente ya que la cantidad de oxígeno (aire) en el secadero es mucho menor que en el caso de contacto directo.

El aporte de energía se realiza de forma indirecta, por conducción, mediante un circuito cerrado de aceite térmico por la camisa del tambor de secado, y por convección, utilizando una corriente de aire caliente en circuito cerrado.

La planta consta de dos motores de 6MG de gas natural, los cuales producen gases de escape, los cuales se aprovechan para intercambiar energía (calor), calentando de esta manera el aceite térmico que se utilizará para secar el lodo hasta un 85-90 %. Los gases resultantes de esta combustión, que alcanzan unos 400 grados de

temperatura, se dirigen a unos intercambiadores de calor antes de ser expulsados por las chimeneas.

El calor se transmite a un circuito cerrado de aceite térmico que, a su vez, calienta las carcasas de los secadores donde se ha introducido el lodo. El secado se realiza con un intercambiador de aire caliente y aceite caliente. El aceite caliente discurre por dentro de la camisa y por fuera el aire. La temperatura que adquiere el metal, unida a la corriente de aire caliente que recorre los secadores, actúa sobre el lodo líquido provocando la evaporación. Este proceso de secado tiene lugar a unos 240 °C para evitar riesgos de explosión.

A la salida del secador las partículas son llevadas a un ciclón donde tiene lugar la separación de las partículas sólidas del aire húmedo. El circuito cerrado de aire de secado elimina cualquier salida gaseosa libre a la atmósfera, lo que minimiza el impacto ambiental asociado.



**Figura 1.10: Ciclón**

Únicamente se realiza una pequeña purga para retirar los incondensables, que son tratados en la instalación de desodorización del conjunto de la planta. Todos los equipos de la unidad de secado trabajan en vacío, asegurando la ausencia de emisiones de polvo y/o malos olores.

El aire mezclado con vapor de agua que sale del proceso de secado se pasa a través de un ciclón, para la separación del producto seco de los gases. El agua que se extrae de la humedad del lodo durante el proceso de secado es almacenada en fosos para ser llevada a un gestor autorizado para su posterior tratamiento. Se está a la espera de la aprobación del proyecto que permita la construcción de una depuradora en las instalaciones de la planta de secado de Reocín para tratar ellos mismos esta agua, evitando de esta manera los costes de transporte y tratamiento en el gestor autorizado.

Posteriormente se realiza un tratamiento de estos gases, consistente en una eliminación de finos en un scrubber-venturi y posterior descenso de temperatura en una torre de condensación.

El sólido seco recuperado en los ciclones y retirado de la planta a través de las válvulas alveolares, se transporta mediante tornillos a una tolva que lo dosifica a una peletizadora (obteniéndose un producto de granulometría uniforme, lo que facilita la posterior aplicación agrícola), y se realiza una refrigeración hasta 50°C de los pellets obtenidos, para su posterior almacenamiento en los silos, hasta su transporte fuera de la instalación.



**Figura 1.11: Peletizadora**

Para el almacenamiento, se ha definido un silo de 200 m<sup>3</sup> de capacidad, con un sistema de descarga telescópico con aspiración de polvo, para permitir la descarga directa al camión sin emisión de polvo al ambiente, así como con un filtro de mangas

que retiene las partículas que pueda arrastrar el aire que sale del silo al cargarlo. Este silo se descarga cada 4–5 días, ya que la planta no funciona al 100% de su capacidad.



**Figura 1.12: Pellets**

Los gases que se producen en las diferentes etapas del proceso, susceptibles de generar olores o de arrastrar polvo, se hacen pasar por una unidad de desempolvado y desodorizado mediante lavado químico antes de enviarlos a la atmósfera. También se ha insonorizado la nave que alberga los dos motores de cogeneración.

Esta planta de secado genera una energía de 12MW, lo que permitirá vender a la red eléctrica la energía excedente (11MW) mientras que la empresa consume 1MW, amortizando parte del gasto.

### **1.8 ENFOQUE Y OBJETIVOS.**

A escala mundial, los lodos de depuradora han sido eliminados tradicionalmente por vertido al mar, siendo llevados a vertederos o utilizados como fertilizantes. (Fytily y Zabaniotou, 2008)

Sin embargo, la eliminación en vertedero requiere de grandes espacios y del sellado del suelo para evitar la lixiviación de sustancias dañinas para el medio ambiente, además de estar sometida a unas tasas de vertido cada vez mayores. Por otro lado, aparte de restricciones de tipo legal, el uso intensivo de lodos en la agricultura puede producir un aumento en la concentración de metales pesados en el suelo.

Se está produciendo un cambio en la percepción que se tiene de los lodos de depuradora al plantearse que pueden constituir una fuente de energía renovable interesante. Por este motivo, es muy importante investigar sobre nuevas tecnologías

o mejora de las existentes para reducir los problemas ambientales y los costes asociados a su tratamiento.

Es importante mencionar, que es en la planta de secado térmico de Reocín, donde se lleva a cabo el secado de los lodos procedentes de las depuradoras de Cantabria.

Mediante la gasificación de lodos de depuradora, no solo se reducen parte de los problemas asociados a la gestión de residuos por sistemas tradicionales, sino que se pueden obtener productos sólidos, líquidos y gaseosos con valor añadido. Se pueden evitar, además, los costes asociados al secado de los lodos, ya que la energía necesaria se puede obtener a partir de los productos de la gasificación. En general, las técnicas de valorización energética, como la gasificación, pueden tener un papel fundamental en el tratamiento de lodos. De hecho, los procesos de pirólisis y gasificación están generando un creciente interés científico y comercial en el tratamiento de distintos tipos de residuos orgánicos.

El grupo CADEF del Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica de la Universidad de Cantabria, ha llevado a cabo distintos trabajos de caracterización de los lodos de las depuradoras en Cantabria, así como estudios del comportamiento térmico de dichos lodos. De forma conjunta con este trabajo, se llevó a cabo el estudio termogravimétrico de los lodos de la planta de secado térmico de Reocín en distintas atmósferas, en el proyecto de fin de carrera de Laura Hidalgo (2013); simulando las condiciones de combustión, pirólisis y gasificación.

El objetivo de este proyecto será llevar a cabo un estudio cinético de la combustión, gasificación y pirólisis a partir de los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico de los lodos de la planta de secado térmico. Así mismo, se determinarán las cinéticas, tanto de la reacción global como de las zonas de reacción observadas, evaluando los parámetros más significativos y seleccionando el método matemático más adecuado para describir la descomposición térmica de un lodo.

## **2. DESARROLLO**

## **2. DESARROLLO.**

### **2.1 Material.**

El lodo utilizado para este proyecto, procede de la Planta de Secado Térmico de lodos de EDAR situada en Reocín. Los pellets de dichos lodos, han sido triturados y secados en el laboratorio a 110°C, determinándose que el contenido de humedad es del 15.4%.

El lodo que se ha analizado, es una mezcla de 6 muestras recogidas a lo largo de los meses de Marzo y Agosto de 2012; y su caracterización fue llevada a cabo en el PFC de Paloma Cuadrado (Enero 2013). Las fechas se muestran a continuación:

<b>Muestra 1</b>	15/03/2012
<b>Muestra 2</b>	30/03/2012
<b>Muestra 3</b>	16/05/2012
<b>Muestra 4</b>	25/06/2012
<b>Muestra 5</b>	20/07/2012
<b>Muestra 6</b>	03/08/2012

### **2.2 Análisis del equipo experimental.**

#### **❖ Introducción.**

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

Dicho análisis es una técnica de gran utilidad en la caracterización de materiales sólidos, ya que permite determinar y relacionar entre sí la pérdida de peso (análisis termogravimétrico, ATG) con la naturaleza endotérmica y exotérmica de los procesos (análisis térmico diferencial, ATD y calorimetría diferencial de barrido, DSC) que tienen lugar durante el calentamiento de la muestra a una temperatura programada, es decir, mide la variación de masa de un compuesto en función de la temperatura.

Hay que tener en cuenta, que las variaciones de temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra. Sin embargo, existen cambios térmicos que sí se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, la sublimación, la reducción, la deserción, la absorción y la vaporización. Por lo tanto, estos cambios pueden ser medidos a través del análisis termogravimétrico, el cual registra el peso de la muestra en función del tiempo de calentamiento o de la temperatura.

El análisis termogravimétrico (TG, si se mide la masa, y DTG, si se determina su diferencia con respecto al tiempo o a la temperatura) ha sido ampliamente utilizado para el estudio de las reacciones primarias en la descomposición de sólidos, así como para el estudio de la descomposición térmica de carbones y otros materiales. La muestra se introduce en una termobalanza y, bajo una atmósfera de composición conocida, se somete a un aumento de temperatura controlado (dinámico a una velocidad de calefacción establecida, o isoterma). La termobalanza registra la variación del peso de la muestra en función de la temperatura y/o del tiempo. La correcta interpretación de los datos experimentales puede proporcionar información acerca de la composición del material, órdenes de reacción, número de procesos distintos que tienen lugar en la descomposición y las correspondientes constantes cinéticas.

La medida del cambio de masa en una muestra con la temperatura, se realiza en una termobalanza de Platino, la cual es muy sensible (de hasta 5 decimales de gramo). La sensibilidad de pesada de la balanza está relacionada con su tara máxima. Así, para valores máximos de carga de 1 gramo se obtienen sensibilidades de 1 microgramo. Es importante mencionar que, la señal eléctrica de salida se transforma en una curva derivada termogravimétrica.

El equipo utilizado consiste en un TG-DSC conectado en serie con un espectrómetro de masas.

#### ❖ **Descripción del equipo.**

El equipo TG-DSC termogravimétrico utilizado es un Setaram, cuyo rango de temperaturas abarca desde la temperatura ambiente hasta 1500°C. Sus características principales se muestran a continuación:

- Incluye la posibilidad de utilizar simultáneamente diferentes tipos de técnicas basadas en el análisis térmico.
- Velocidad de calentamiento entre 0 y 99.99 °C/min.
- Sensibilidad de 0.1 µg.
- Consta de un sistema de vacío primario.
- Posibilidad de elegir diferentes tipos de atmósferas durante el análisis: atmósferas inertes (N<sub>2</sub>, Ar o He) y atmósferas reactivas (O<sub>2</sub> o Aire).
- Permite realizar medidas en un régimen dinámico de flujo de gases.

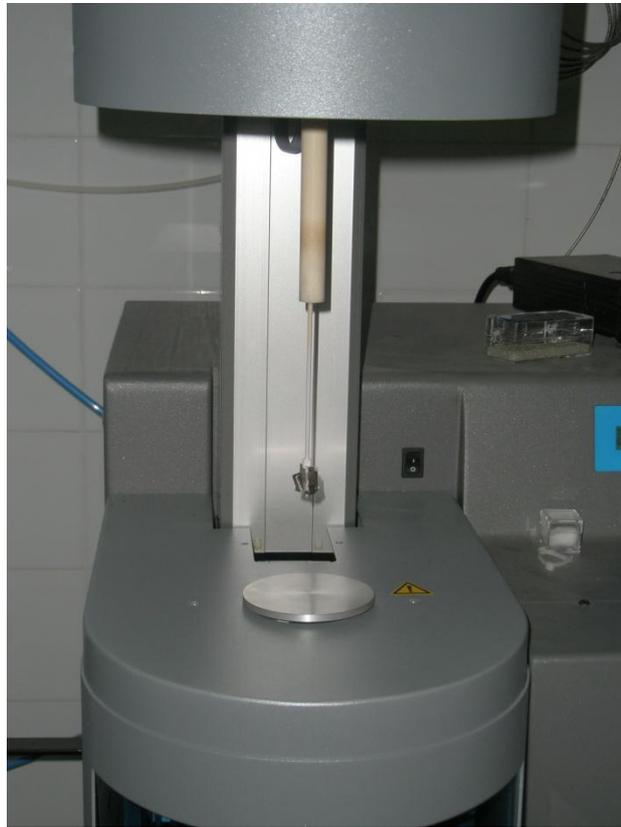
En la siguiente figura se puede observar una imagen del equipo utilizado para la obtención de los resultados:



**Figura 2.1: Equipo termogravimétrico conectado en serie a un espectrómetro de masas**

Como se puede observar en la figura anterior, el equipo termogravimétrico está conectado en serie a un espectrómetro de masas. Dicha técnica, es una técnica microanalítica usada para identificar compuestos desconocidos, para cuantificar compuestos conocidos y para conocer la estructura y propiedades químicas de las moléculas.

A continuación, se muestra un zoom de la zona dónde se sitúa la muestra de lodo para proceder a su posterior análisis:



**Figura 2.2: Balanza del equipo termogravimétrico**

Es importante mencionar, que se usa una técnica termoanalítica, en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia, es medida como una función de la temperatura. Dicha técnica es conocida como Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura a través de un experimento. Generalmente, el programa de temperatura para un análisis DSC es diseñado de tal modo que la temperatura del portador de muestra aumenta linealmente como función del tiempo. La muestra de referencia debería tener una capacidad calorífica bien definida en el intervalo de temperaturas en que vaya a tener lugar el barrido.

El principio básico subyacente a esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya

más (o menos) calor a la muestra que a la referencia, para mantener ambas a la misma temperatura. El que fluya más o menos calor a la muestra, depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico. De tal forma que, determinando la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia, los calorímetros DSC son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o eliminado durante tales transiciones.

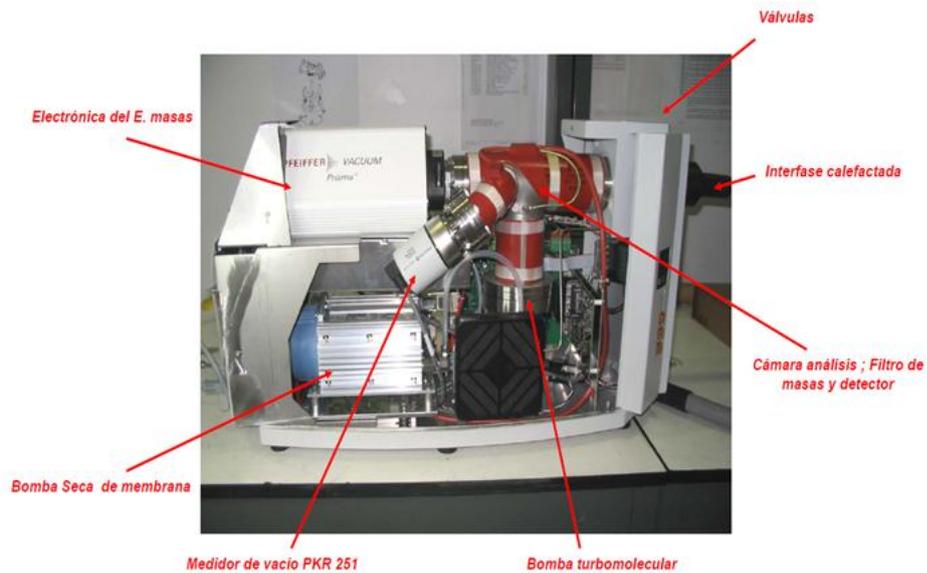
Como se mencionó anteriormente, el equipo, conectado en serie con el TG, es un espectrómetro de masas con nombre técnico ThermoStar/Omnistar Prisma. Dicha técnica, está basada en la posibilidad de separar especies moleculares (y atómicas) según su masa.



**Figura 2.3: Espectrómetro de Masas**

El uso de un Espectrómetro de Masas (EM) conectado en serie con el analizador termogravimétrico (TG) y calorímetro diferencial de barrido (DSC), permite conocer la naturaleza y cantidad de productos volátiles que se desprenden de la calefacción y proporciona información acerca de posibles reacciones químicas que se producen durante la descomposición térmica. Es particularmente útil en el suministro de información química directa, para completar los datos físicos obtenidos de TG o DSC. Las ventajas respecto al uso únicamente del TG, son que una única descomposición se puede seguir en un contexto de procesos concurrentes y que la sensibilidad es mucho mayor que con el TG solo.

En la figura adjunta, se pueden ver las partes más características de este equipo:



**Figura 2.4: Partes diferenciadas del espectrómetro de masas**

El proceso de espectrometría de masas comprende básicamente cuatro etapas:

- Ionización de la muestra.
- Aceleración de los iones por un campo eléctrico.
- Dispersión de los iones según su masa/carga.
- Detección de los iones y producción de la correspondiente señal eléctrica.

El espectrómetro de masas detecta los iones producidos por las diferentes sustancias formadas, en forma de gases emitidos del equipo de análisis térmico, mediante una interfase calefactada a 150°C. Dichos gases se han formado durante el calentamiento progresivo de las muestras a analizar, en el equipo TG-DSC Setaram anteriormente descrito.

### **2.3 Obtención de las curvas de TG-DSC.**

Las curvas fueron obtenidas, tal y como se mencionó anteriormente; mediante el analizador térmico TG-DSC. Los experimentos se realizaron en las siguientes condiciones:

- Masa lodo: 10 mg (error admisible de  $\pm 5\%$ ).

- Atmósferas:

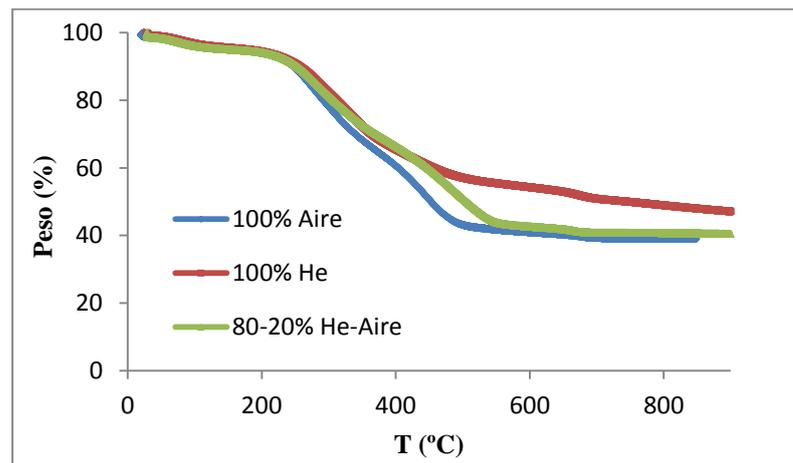
- 100% Aire; simulando condiciones de Combustión.
- 100% He; simulando condiciones de Pirólisis.

- 80-20% He-Aire; simulando condiciones de Gasificación.
- Flujo de gases: 50 ml/min.
  - Velocidad de calentamiento: 10, 50, 80 y 100°C/min. (Combustión a 10°C/min).
  - Temperatura inicial: 30°C.
  - Temperatura final: 900°C.

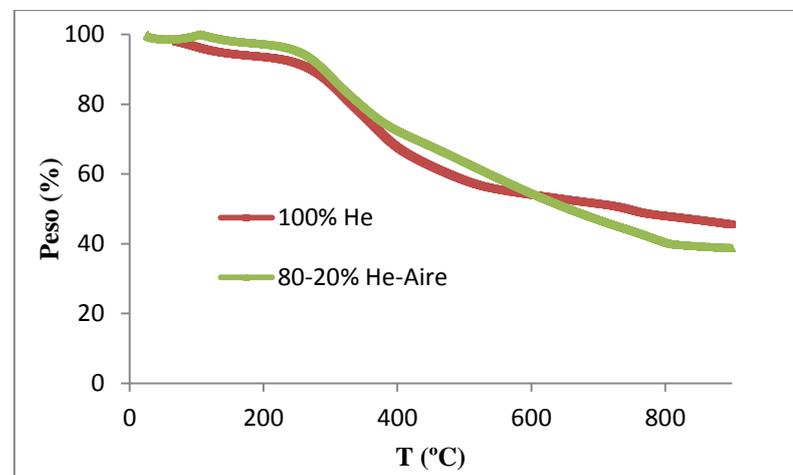
## 2.4 Ensayos termogravimétricos.

A continuación, se muestran los resultados de los ensayos termogravimétricos. Se presenta la evolución del peso de la muestra en función de la temperatura, para los ensayos de pirólisis, gasificación y combustión, y para cada una de las velocidades de calentamiento especificadas.

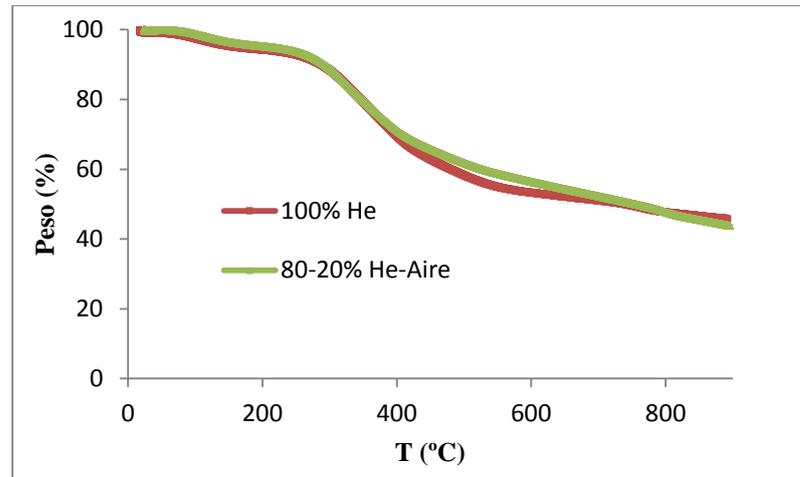
- Velocidad de calentamiento: 10°C/min.



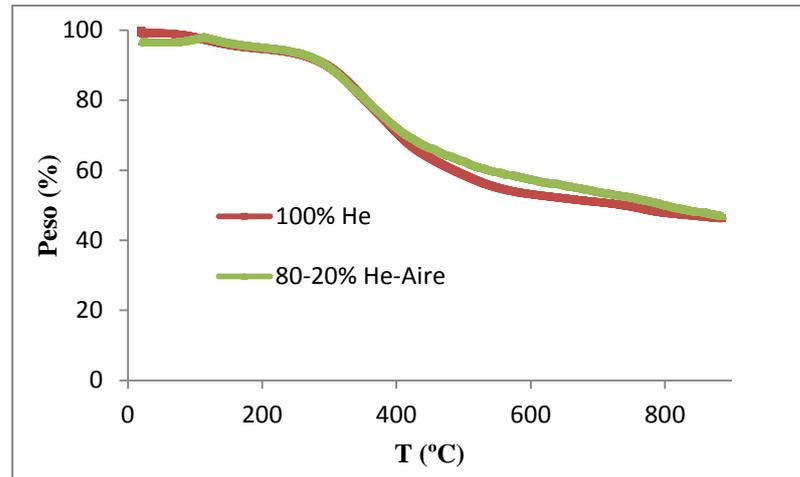
- Velocidad de calentamiento: 50°C/min.



- Velocidad de calentamiento: 80°C/min.



- Velocidad de calentamiento: 100°C/min.

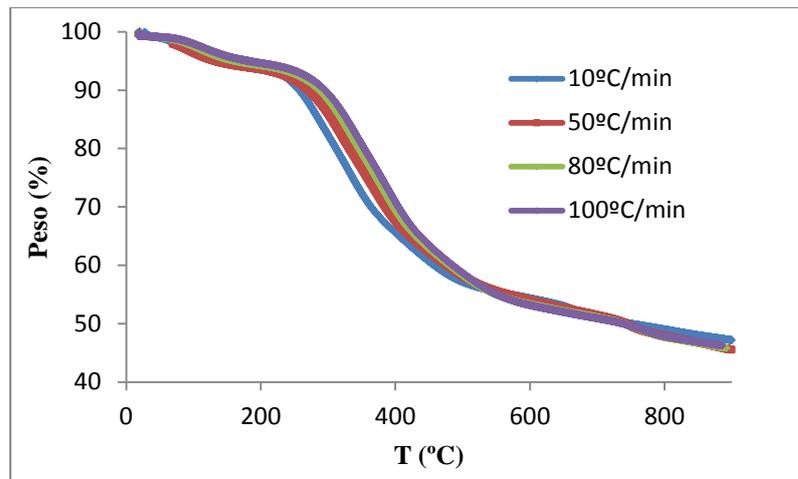


En abscisas se representa la temperatura y en ordenadas el peso de la muestra (% con respecto al peso inicial) para cada temperatura.

Como puede observarse, al ir aumentando la velocidad de calentamiento, se van igualando los comportamientos térmicos en pirólisis y gasificación.

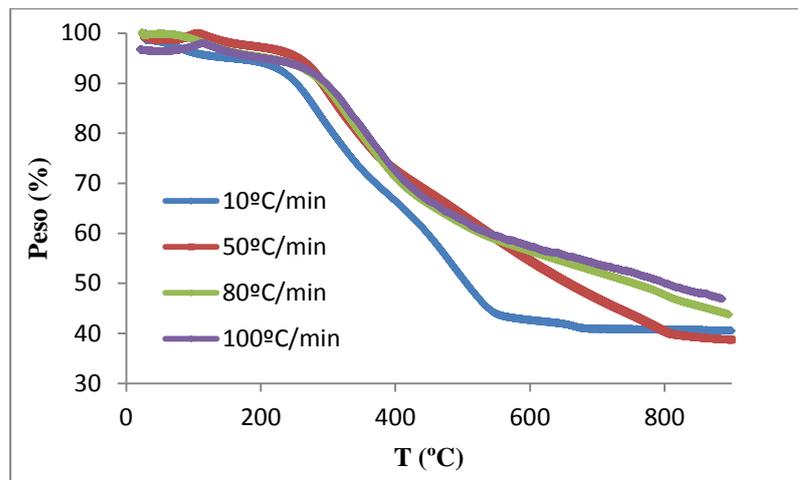
A continuación se muestran estos datos, ordenados, para los experimentos de pirólisis y gasificación, a distintas velocidades de calentamiento.

### Comparación de pirólisis (100% He):



Como puede observarse, para una pérdida de masa dada, al aumentar la velocidad de calentamiento, dicha pérdida se produce a una mayor temperatura.

### Comparación de gasificación (80-20% He-Aire):



Es importante señalar, que en el caso de gasificación, se observan mayores diferencias que en el caso de pirólisis, en lo referente al comportamiento térmico para distintas velocidades de calentamiento. En general, se obtienen menores pérdidas de masa para una mayor temperatura al aumentar la velocidad de calentamiento.

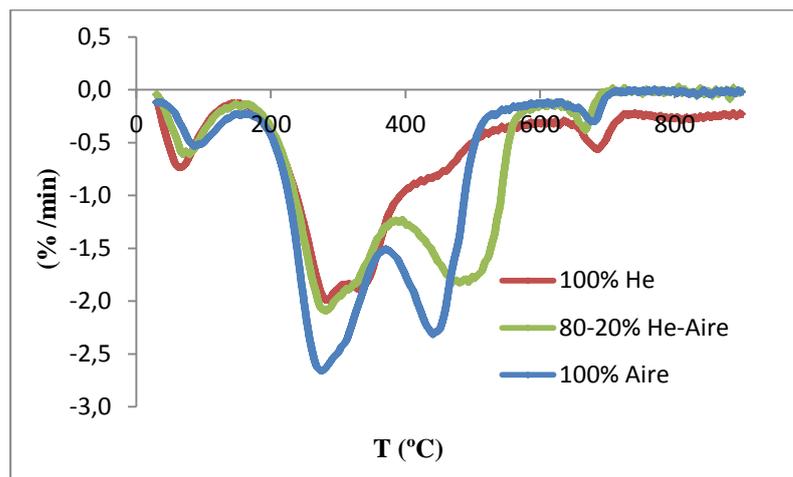
A partir del análisis de los datos termogravimétricos se llevará a cabo el análisis cinético de los mismos.

### **3. RESULTADOS**

### 3. RESULTADOS.

En este apartado se muestran y valoran los resultados obtenidos en los ensayos realizados. Para proceder a la explicación de dichos resultados, se representa la variación porcentual de peso por minuto (DTG) en función de la temperatura, para las mismas condiciones de ensayo.

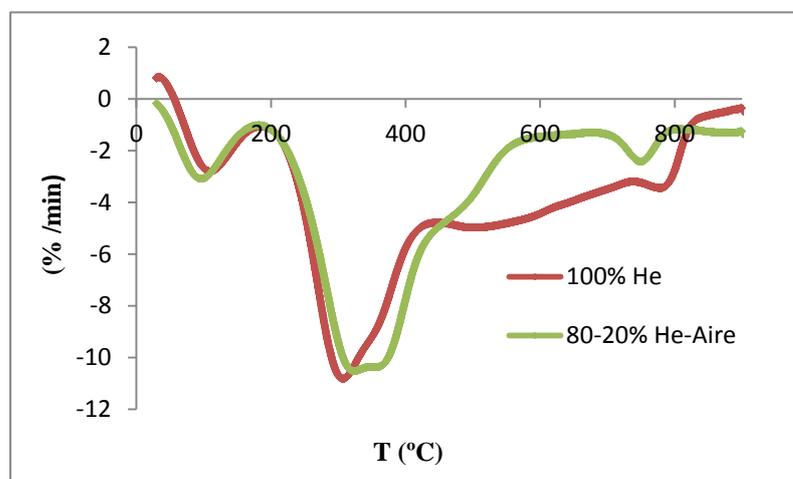
- Velocidad de calentamiento: 10°C/min.



	T (°C)	T (°C) de pérdida máxima
<b>Primer tramo</b>	50-200	100
<b>Segundo tramo</b>	200-400	275
<b>Tercer tramo</b>	400-550	*
<b>Cuarto tramo</b>	> 650	

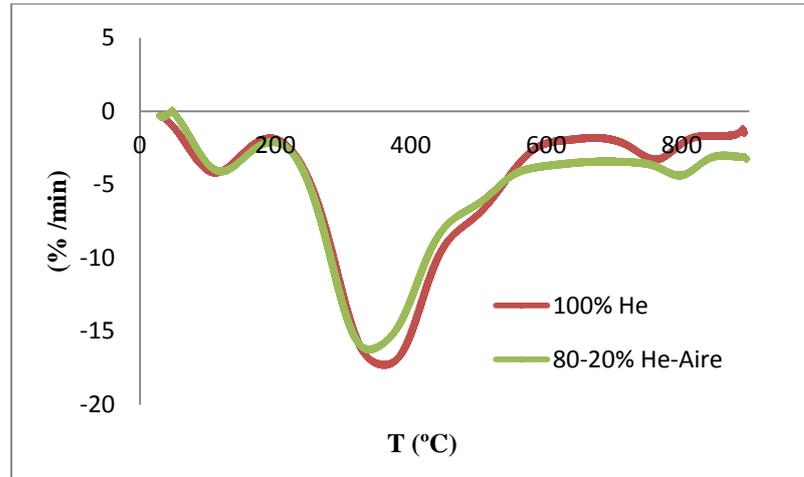
\* Pirólisis y gasificación: 475°C; Combustión: 450°C.

- Velocidad de calentamiento: 50°C/min.



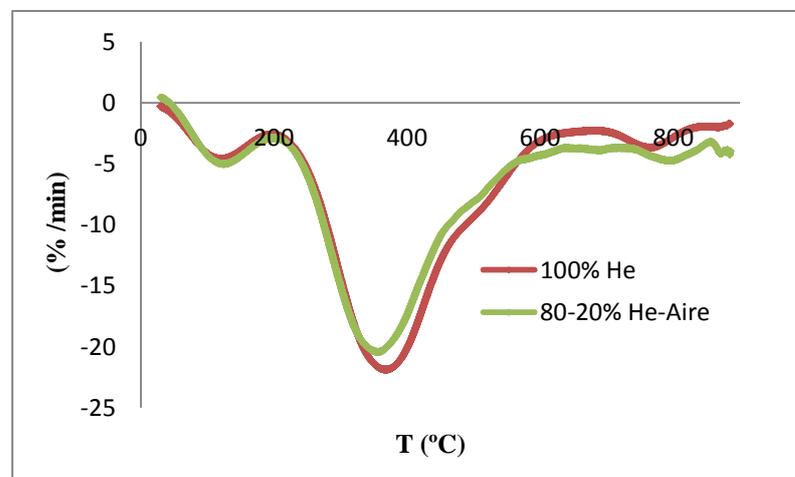
	T (°C)	T (°C) de pérdida máxima
<b>Primer tramo</b>	50-200	100
<b>Segundo tramo</b>	200-350	300
<b>Tercer tramo</b>	350-450	375
<b>Cuarto tramo</b>	450-550	500
<b>Quinto tramo</b>	> 650	

➤ Velocidad de calentamiento: 80°C/min.



	T (°C)	T (°C) de pérdida máxima
<b>Primer tramo</b>	50-200	100
<b>Segundo tramo</b>	200-450	345
<b>Tercer tramo</b>	450-590	525
<b>Cuarto tramo</b>	> 650	

➤ Velocidad de calentamiento: 100°C/min.



	T (°C)	T (°C) de pérdida máxima
<b>Primer tramo</b>	50-200	100
<b>Segundo tramo</b>	200-435	370
<b>Tercer tramo</b>	435-590	525
<b>Cuarto tramo</b>	> 650	

Se observan cuatro zonas principales de pérdida de peso, exceptuando el ensayo de 50°C/min. Puede verse, una pérdida de peso inicial a bajas temperaturas; entre 50 y 200°C; cuyo pico máximo está en 100°C. Dicho pico se debe fundamentalmente a la evaporación de gran parte de la humedad de las muestras.

El siguiente pico se produce en un rango aproximado entre 200 y 400°C, pudiendo llegar hasta los 450°C. Las pérdidas en este intervalo de temperatura están asociadas a la descomposición de materiales biodegradables, orgánicos no digeridos, bacterias muertas y compuestos semivolátiles.

El pico posterior se produce en un rango de temperaturas aproximado entre 400 y 550°C, pudiendo llegar hasta los 590°C. Según la bibliografía, en gasificación y pirólisis, las pérdidas de peso asociadas a este rango de temperatura y hasta unos 600°C aproximadamente, pueden deberse a la volatilización y reacciones que se producen entre los carbones y sustancias volátiles producidas en rangos anteriores, al igual que a materiales celulósicos no degradables o similares. Lo más probable, es que esta pérdida sea debida a estos materiales celulósicos no degradables.

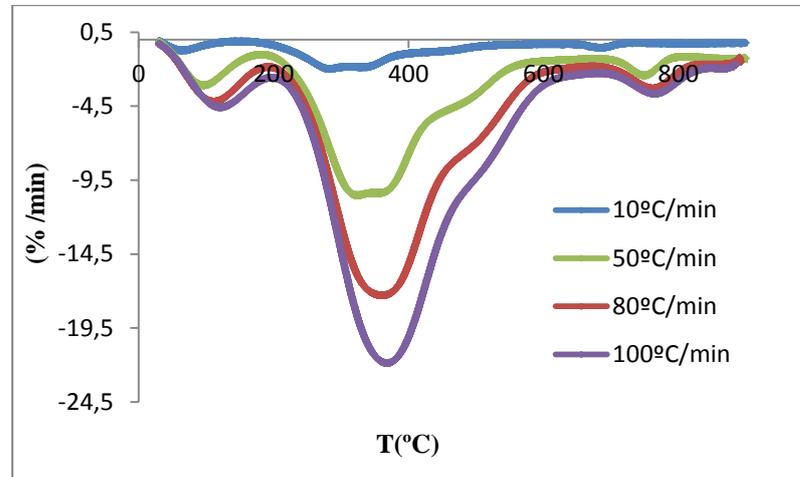
Las pérdidas de peso que se producen en todos los casos a temperaturas superiores a 650°C, están asociadas a la degradación del contenido inorgánico de los lodos (carbonato de calcio).

Es importante señalar, que el caso de 50°C/min, incluye un pico más. Este pico podría haberse incluido en el pico anterior, realizando un único pico, desde 200 hasta 450°C. Pero se hizo de esta manera, debido a que gráficamente se aprecia una tercera pérdida muy próxima a la segunda, la cual se pretende analizar en el estudio cinético.

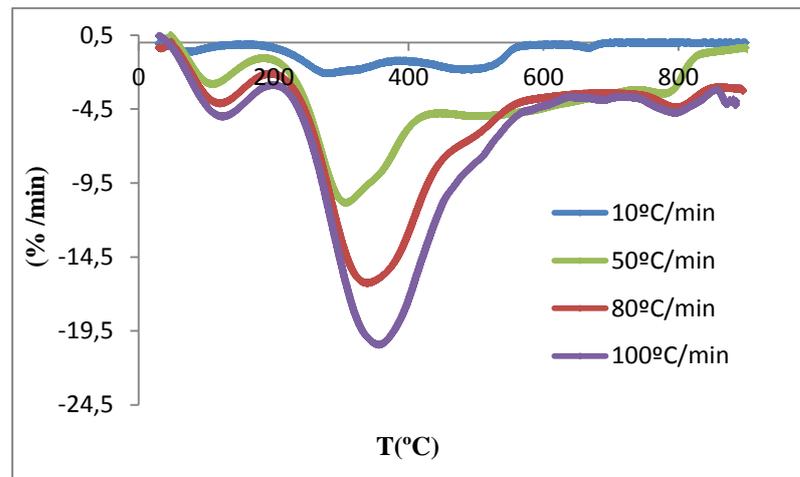
Por otro lado, es necesario mencionar que los intervalos de temperatura de los picos indicados en las tablas, son valores aproximados; lo cuales serán establecidos y acotados para cada ensayo, en el estudio cinético; y así poder obtener mejor ajuste posible.

A continuación se muestran estos datos, ordenados, para los experimentos de pirólisis y gasificación, a distintas velocidades de calentamiento.

Comparación de pirólisis (100% He):



Comparación de gasificación (80-20% He-Aire):



Tanto en pirólisis como en gasificación, la velocidad de pérdida de masa a una temperatura dada, es mayor cuanto mayor es la velocidad de calentamiento. Por otra parte se observa, que el pico que señala la máxima pérdida de masa se va desplazando a más altas temperaturas al aumentar la velocidad de calentamiento. Esto ocurre porque, a una temperatura dada, una menor velocidad de calentamiento, implica que la muestra ha tenido más tiempo para alcanzar dicha temperatura y que se produzcan las pérdidas correspondientes.

Como puede observarse, las velocidades de calentamiento de los experimentos termogravimétricos influyen las características de las curvas. Las velocidades de pirólisis y gasificación, se ven afectadas por la velocidad de calentamiento de las partículas, lo cual lleva a la obtención de parámetros cinéticos distintos. (Mehrabian, R. et al. 2012)

Todos los modelos de conversión térmica (combustión y gasificación) incluyen un submodelo para la pirólisis, ya que esta es una etapa que se da en todos ellos. Los resultados de los ensayos termogravimétricos se usan para determinar las constantes de la ecuación de Arrhenius. Por ello es necesario conocer bajo qué condiciones (alta o baja velocidad de calentamiento) ocurre la pirólisis, y así poder aplicar los parámetros cinéticos apropiados.

Para llevar a cabo el diseño adecuado de las reacciones de pirólisis y gasificación, es esencial conocer las constantes cinéticas de la reacción. Trabajos previos indican que deben tomarse con precaución los datos de las constantes cinéticas obtenidas en la literatura, ya que los factores preexponenciales y por ello las constantes cinéticas dependen de la velocidad de calentamiento. (Van de Velden, M. et al. 2010)

Así mismo, se han llevado a cabo distintos estudios con distintos tipos de biomasa, encontrándose que, para una biomasa determinada, las energías de activación no variaban prácticamente con distintas velocidades de calentamiento, pero sí lo hacían los factores preexponenciales y por ello las constantes cinéticas. Por lo tanto, en este trabajo se llevarán a cabo experimentos, tanto en pirólisis como en gasificación, a distintas velocidades de calentamiento, con objeto de comprobar la variación que experimentan los datos cinéticos.

### **3.1 Estudio cinético: Modelado de procesos.**

A partir de los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico, se han determinado las cinéticas de la reacción global, de la reacción global sin agua y sin carbonato, así como de las principales reacciones observadas durante los procesos térmicos de combustión, gasificación y pirólisis de los lodos estudiados, bajo las condiciones indicadas.

Para llevar a cabo el estudio cinético, será necesario usar un modelo o modelado matemático. A continuación, se muestran dos métodos propuestos.

#### ❖ Método integral de Coats-Redfern.

La velocidad de descomposición de un sólido puede representarse mediante la siguiente expresión:

$$\frac{dX}{dt} = kf(X)^n$$

donde f(X) es la función de dependencia del mecanismo de descomposición particular.

Suponiéndose que:

$$f(X) = (1 - X)$$

la expresión anterior quedará como

$$\frac{dX}{dt} = k(1 - X)^n$$

donde:

X es el grado de conversión; el cual se define como:

$$X = \frac{(w_0 - w)}{(w_0 - w_f)}$$

t es el tiempo de reacción

w<sub>0</sub> es la masa inicial de la muestra

w es la masa real en el tiempo t

w<sub>f</sub> es la masa del residuo final de la reacción

n es el orden de reacción

k es la constante cinética definida por la ecuación de Arrhenius

Dicha constante cinética, vendrá dada por la siguiente expresión (ecuación de Arrhenius):

$$k = k_0 \exp \frac{-E_a}{RT}$$

donde:

$k_0$  es el factor preexponencial

$E_a$  es la energía de activación aparente de la reacción de descomposición ( $\text{J mol}^{-1}$ )

$R$  es la constante universal de gases ( $8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )

$T$  es la temperatura (K)

Combinando las dos últimas expresiones, se obtiene:

$$\frac{dX}{dt} = k_0 \exp \frac{-E_a}{RT} f(X)^n$$

La variación en el grado de conversión puede ser analizada como función de la temperatura; y por lo tanto, se puede describir la ecuación de velocidad de la siguiente forma:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{dX}{dT} \frac{dT}{dt} = \beta \frac{dX}{dT}$$

Es importante mencionar, que si se trabaja en régimen dinámico, la temperatura varía con una velocidad de calentamiento constante y controlada denominada  $\beta$ .

De esta forma, se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{dX}{dT} = \frac{1}{\beta} k_0 \exp \frac{-E_a}{RT} f(X)^n$$

Separando variables e integrando esta última ecuación desde una temperatura inicial  $T_0$ , que corresponde con un grado de conversión  $X_0$ , hasta la temperatura  $T_f$ , que corresponde a un grado de conversión  $X_f$ , se obtiene la siguiente expresión:

$$\int_{X_0}^{X_f} \frac{dX}{(1-X)^n} = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^{T_f} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT = g(X)$$

donde  $g(X)$  es la función integral de la conversión.

Mediante el método de Coats-Redfern la ecuación integral se transforma en:

$$g(X) = \frac{k_0 R}{\beta E_a} \left( 1 - \frac{2RT}{E_a} \right) e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Tomando logaritmos:

$$\ln g(X) = \ln \frac{k_0 R}{\beta E_a} + \ln \left( 1 - \frac{2RT}{E_a} \right) - \frac{E_a}{RT}$$

Puesto que  $2RT/E_a$  es mucho menor que la unidad para temperaturas moderadas y altas energías de activación, el  $\ln(1-2RT/E_a)$  tiende a cero; pudiéndose escribir la ecuación anterior de la siguiente forma:

$$\ln \frac{g(X)}{T^2} = \ln \frac{k_0 R}{\beta E_a} - \frac{E_a}{RT} \quad [y = b + ax]$$

Existen dos versiones de la ecuación en función del orden de reacción:

$$n = 1 \quad \ln \frac{-\ln(1-X)}{T^2} = \ln \frac{k_0 R}{\beta E_a} - \frac{E_a}{RT}$$

$$n \neq 1 \quad \ln \frac{1 - (1-X)^{1-n}}{T^2(1-n)} = \ln \frac{k_0 R}{\beta E_a} - \frac{E_a}{RT}$$

La representación de los distintos valores del término de la izquierda para ambas ecuaciones frente a  $1000/T$ , da lugar a una nube de puntos que puede ajustarse a una línea recta, cuya pendiente ( $-E_a/R$ ) permite determinar la energía de activación aparente y la intersección con el eje de ordenadas permite obtener el factor preexponencial ( $k_0$ ).

❖ Método directo de Arrhenius.

El segundo método parte de la expresión deducida anteriormente:

$$\frac{dX}{dT} = \frac{1}{\beta} k_0 \exp \frac{-E_a}{RT} (1-X)^n$$

Operando y tomando logaritmos se obtiene:

$$\frac{1}{(1-X)^n} \frac{dX}{dT} = \frac{k_0}{\beta} \exp \frac{-E_a}{RT} \rightarrow \ln \frac{1}{(1-X)^n} \frac{dX}{dT} = \ln \frac{k_0}{\beta} - \frac{E_a}{RT}$$

donde:

$$\frac{dX}{dT} = \frac{X_{T_2} - X_{T_1}}{T_2 - T_1}$$

Existen dos versiones de la ecuación en función del orden de reacción:

$$n = 1 \quad \text{Ln} \frac{1}{1-X} \frac{X_{T_2} - X_{T_1}}{T_2 - T_1} = \text{Ln} \frac{k_0}{\beta} - \frac{E_a}{RT}$$

$$n \neq 1 \quad \text{Ln} \frac{1}{(1-X)^n} \frac{X_{T_2} - X_{T_1}}{T_2 - T_1} = \text{Ln} \frac{k_0}{\beta} - \frac{E_a}{RT}$$

De forma análoga al método integral, la representación de los distintos valores del término de la izquierda para ambas ecuaciones frente a  $1000/T$ , da lugar a una nube de puntos que puede ajustarse a una línea recta, cuya pendiente ( $-E_a/R$ ) permite determinar la energía de activación aparente y la intersección con el eje de ordenadas permite obtener el factor preexponencial ( $k_0$ ).

Tras el estudio de los resultados obtenidos con ambos métodos y de la bibliografía, se ha seguido el método integral de Coats-Redfern como método más adecuado para correlacionar los valores experimentales obtenidos. Más adelante se mostrará porque se ha tomado esta decisión. Igualando las dos últimas ecuaciones del método elegido, se obtiene la expresión que permite la obtención de la conversión para los distintos órdenes de reacción:

$$n = 1 \quad X = 1 - e^{-e^{\frac{1000}{T}+b} T^2}$$

$$n \neq 1 \quad X = 1 - \frac{1 - e^{\frac{1000}{T}+b} T^2}{1-n}$$

Es importante mencionar, que, como puede verse en las expresiones, la conversión varía con la temperatura. Con estos datos, se realiza una representación en Excel y se observa en cada caso, cuál de los órdenes de reacción se ajusta mejor a los datos experimentales.

### **3.2 Obtención de los parámetros cinéticos por el método de Coats-Redfern.**

#### **3.2.1 Proceso de combustión (100% Aire).**

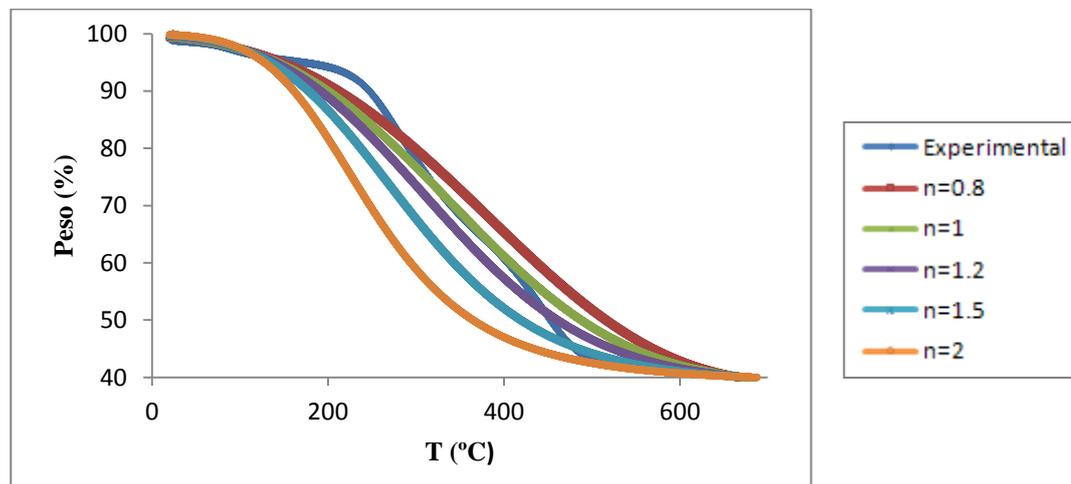
A continuación, se muestran los valores de energía de activación aparente calculados para los distintos órdenes de reacción en el proceso de combustión.

- **10°C/min**

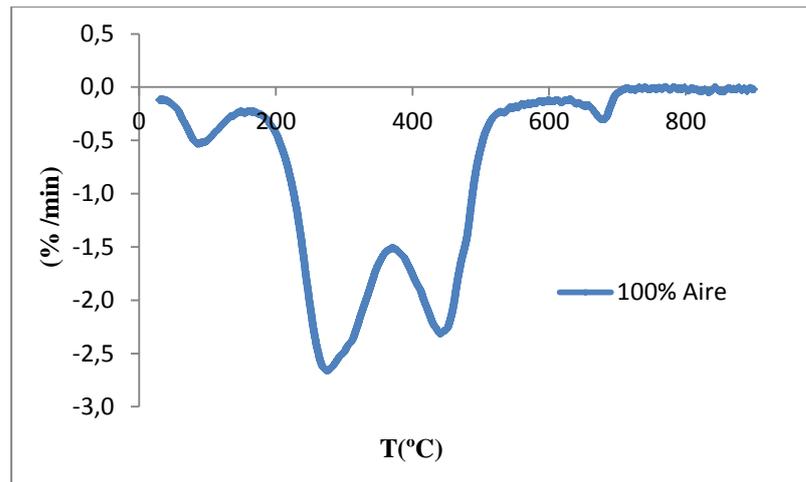
**Tabla 3.1: Ajuste global**

<b>n</b>	<b>Ea (KJ/mol)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
0.8	11.91	0.917
1	13.68	0.941
1.2	15.78	0.944
1.5	19.51	0.916
2	26.83	0.842

En este caso se observa que el ajuste para la reacción global es de 0.944, y el orden de reacción es de 1.2. A continuación, se muestra una simulación de los datos obtenidos experimentalmente frente a los datos obtenidos para cada uno de los distintos órdenes de reacción:



Para realizar un mejor ajuste de los datos, se representa la velocidad de pérdida de masa del lodo en función de la temperatura; tratándose de individualizar los picos que aparezcan.



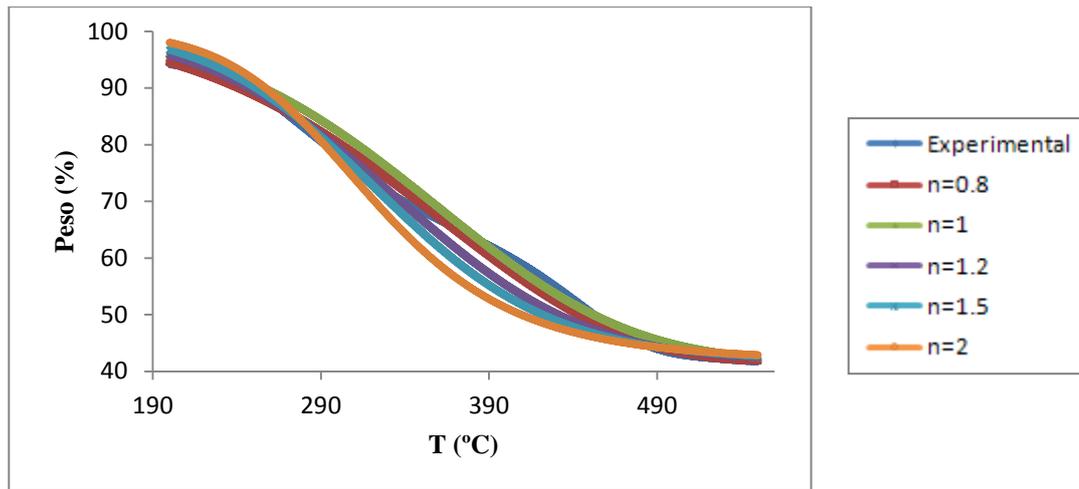
Sin tener en cuenta el primer pico, asociado a las pérdidas de humedad, así como el último pico, asociado a la descomposición del carbonato; se distinguen de forma visual dos zonas o tramos, donde se producen pérdidas de masa que corresponderán a distintos procesos de reacción. Se puede suponer, por tanto, que la degradación de los lodos de depuradora obedece a expresiones cinéticas distintas, en el rango de temperatura de trabajo.

Primeramente, se realiza el ajuste sin incluir las pérdidas debidas a la presencia de humedad y  $\text{CO}_2$ .

**Tabla 3.2: Ajuste global sin humedad y  $\text{CO}_2$  (200-550°C)**

<b>n</b>	<b>Ea (KJ/mol)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
0.8	22.85	0.987
1	27.83	0.975
1.2	31.83	0.947
1.5	40.25	0.891
2	56.69	0.808

En este caso se observa que el ajuste ahora es de 0.987, mejorándose el ajuste obtenido incluyendo todos los datos del ensayo. A continuación, se muestra la simulación de los datos obtenidos experimentalmente frente a los datos obtenidos para cada uno de los distintos órdenes de reacción. Dicha simulación se realizará para los casos del ajuste global y ajuste global sin las pérdidas debidas a la humedad y a la descomposición del carbonato.



### Ajustes parciales

Tabla 3.3: Primer tramo: (200-375°C)

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	33.69	0.987
1	38.10	0.975
1.2	43.01	0.956
1.5	51.28	0.921
2	67.12	0.860

En este caso se observa que el orden de reacción que mejor se ajusta para este rango de temperatura es el de 0.8.

Tabla 3.4: Segundo tramo: (375-550°C)

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	27.82	0.984
1	39.92	0.970
1.2	54.84	0.946
1.5	82.09	0.909
2	136.79	0.874

Como se puede apreciar, el orden de reacción más adecuado para el intervalo de temperaturas dado es el de 0.8.

A continuación, se muestra un resumen de los datos obtenidos para el ensayo realizado en condiciones de combustión, detallando el orden de reacción elegido para cada uno de los intervalos de temperatura.

**Tabla 3.5: Proceso de combustión a 10°C/min**

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (200-375°C)	Segundo tramo (375-550°C)
n	1.2	0.8	0.8	0.8
R <sup>2</sup>	0.944	0.987	0.987	0.984
Ea (KJ/mol)	15.78	22.85	33.69	27.82

### 3.2.2 Proceso de pirólisis (100% Helio).

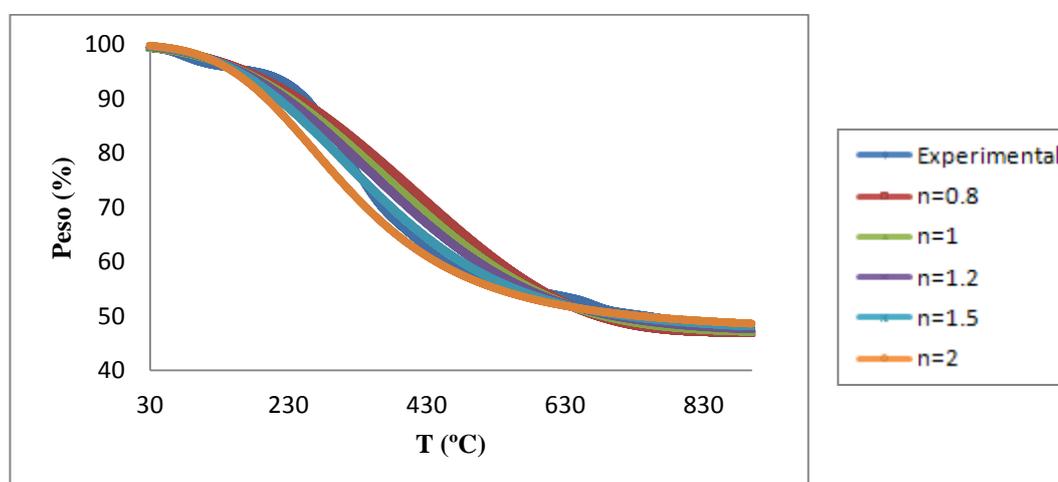
En este caso, el desarrollo se hace de la misma forma que con la atmósfera de aire, pero con una atmósfera del 100% de Helio. A continuación, se muestran los valores de energía de activación aparente obtenidos.

- 10°C/min

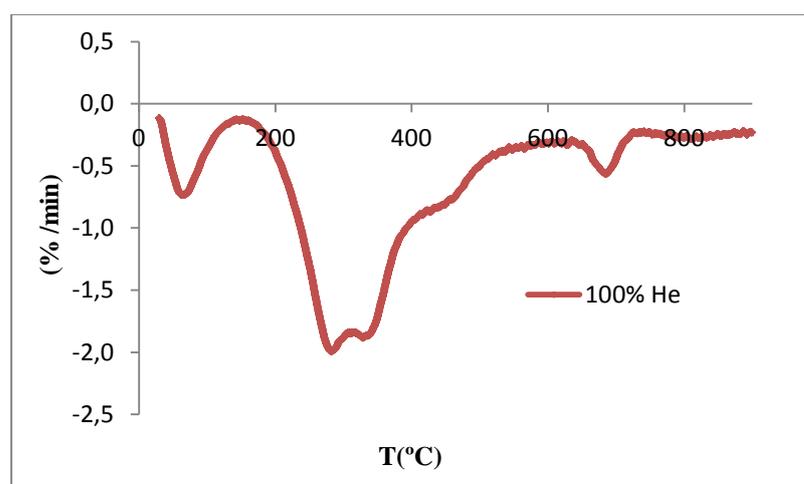
**Tabla 3.6: Ajuste global**

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	10.76	0.904
1	11.97	0.935
1.2	13.32	0.952
1.5	15.60	0.949
2	19.98	0.902

En este caso se observa que el ajuste para la reacción global es de 0.952, y el orden de reacción es de 1.2. A continuación, se muestra la simulación de los datos obtenidos:



Posteriormente, se representa la velocidad de pérdida de masa del lodo:



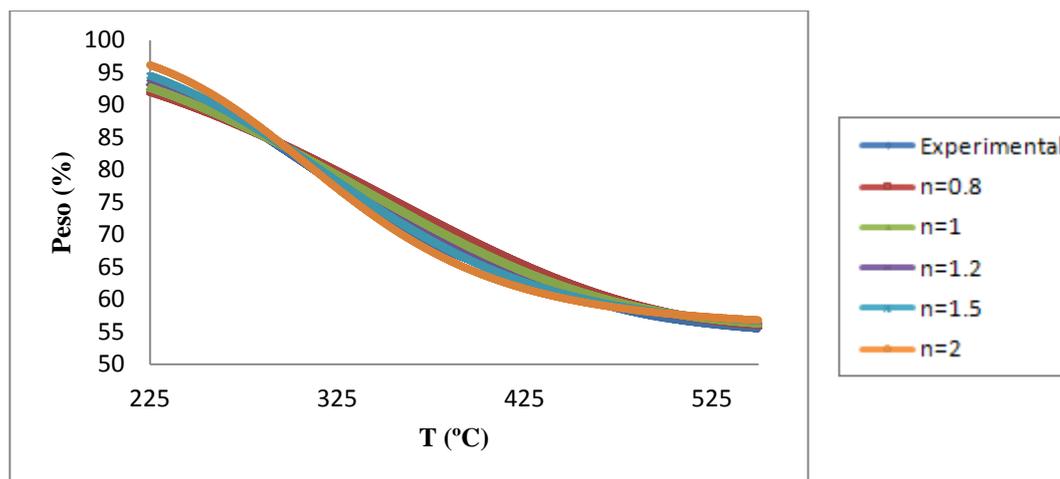
Sin tener en cuenta el primer pico, asociado a las pérdidas de humedad, así como el último pico, asociado a la descomposición del carbonato; se distinguen de forma visual dos zonas o tramos, donde se producen pérdidas de masa que corresponderán a distintos procesos de reacción. La primera zona o tramo podría haber sido analizada como dos pérdidas diferentes, pero por motivos de reproducibilidad se ha supuesto como una sola.

Primeramente, se realiza el ajuste sin incluir las pérdidas debidas a la presencia de humedad y  $\text{CO}_2$ .

**Tabla 3.7: Ajuste global sin humedad y  $\text{CO}_2$  (225-550°C)**

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	20.76	0.981
1	25.19	0.989
1.2	30.29	0.978
1.5	39.16	0.942
2	56.50	0.878

En este caso se observa que el ajuste ahora es de 0.989, mejorándose el ajuste anterior. A continuación, se muestra la simulación de los datos obtenidos experimentalmente frente a los datos obtenidos para cada uno de los distintos órdenes.



### Ajustes parciales

Tabla 3.8: Primer tramo: (225-390°C)

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	33.87	0.986
1	39.12	0.969
1.2	45.03	0.945
1.5	55.09	0.903
2	74.51	0.839

En este caso se observa que el orden de reacción que mejor se ajusta para este rango de temperatura es el de 0.8.

Tabla 3.9: Segundo tramo: (390-550°C)

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	16.09	0.979
1	24.18	0.946
1.2	34.01	0.911
1.5	51.79	0.868
2	87.48	0.830

Como se puede apreciar, el orden de reacción más adecuado para el intervalo de temperaturas dado es el de 0.8.

A continuación, se muestra un resumen de los datos obtenidos para el ensayo realizado en condiciones de pirólisis, detallando los resultados obtenidos para cada intervalo.

**Tabla 3.10: Proceso de pirólisis a 10°C/min**

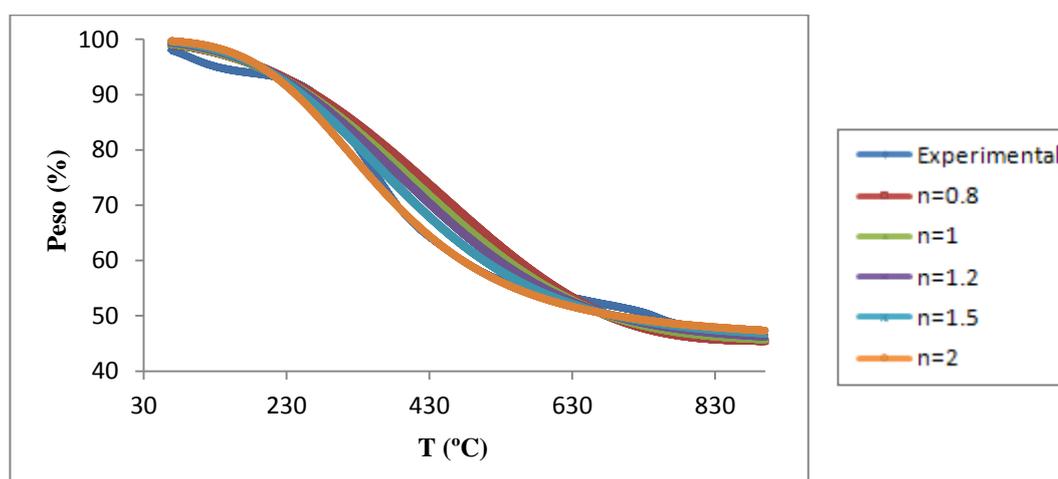
Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (225-390°C)	Segundo tramo (390-550°C)
n	1.2	1	0.8	0.8
R <sup>2</sup>	0.952	0.989	0.986	0.979
Ea (KJ/mol)	13.32	25.19	33.87	16.09

- 50°C/min

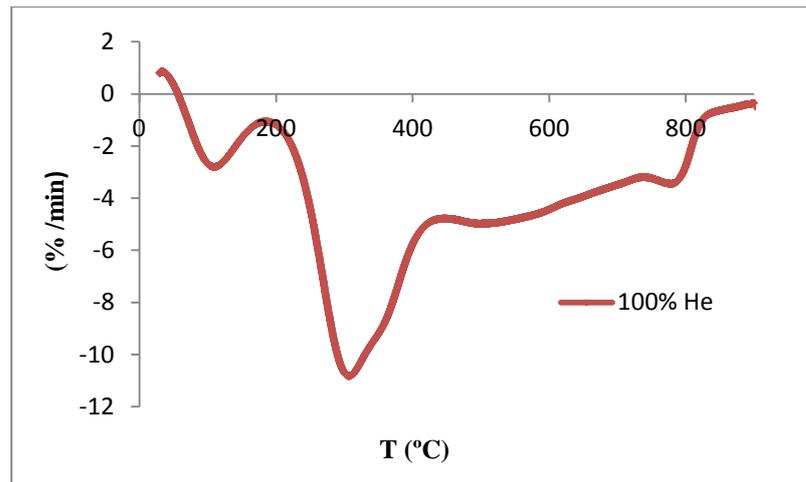
**Tabla 3.11: Ajuste global**

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	12.02	0.868
1	13.64	0.909
1.2	15.44	0.930
1.5	18.49	0.931
2	24.32	0.887

En este caso se observa que el ajuste para la reacción global es de 0.931, y el orden de reacción es de 1.5. A continuación, se muestra la simulación de los datos obtenidos:



Posteriormente, se representa la velocidad de pérdida de masa del lodo:



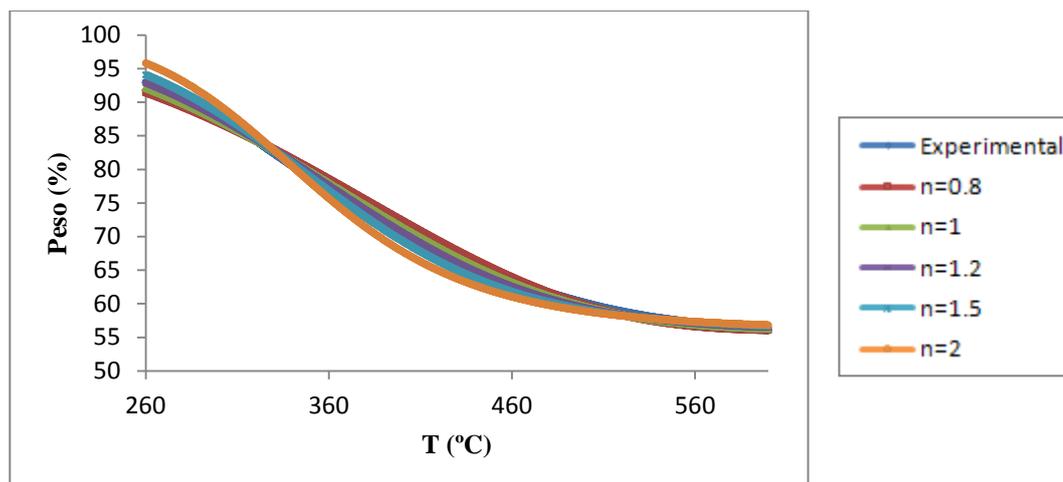
Sin tener en cuenta el primer pico, asociado a las pérdidas de humedad, así como el último pico, asociado a la descomposición del carbonato; se distinguen de forma visual tres zonas o tramos, donde se producen pérdidas de masa que corresponderán a distintos procesos de reacción. El primer tramo y el segundo; al estar muy próximos, podrían considerarse como uno solo; pero se consideran de forma independiente para compararse con el ensayo de gasificación a la misma velocidad de calentamiento.

Primeramente, se realiza el ajuste sin incluir las pérdidas debidas a la presencia de humedad y CO<sub>2</sub>.

**Tabla 3.12: Ajuste global sin humedad y CO<sub>2</sub> (260-600°C)**

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	21.11	0.966
1	25.86	0.984
1.2	31.34	0.980
1.5	40.87	0.952
2	59.51	0.896

En este caso se observa que el ajuste ahora es de 0.984, mejorándose el ajuste anterior. A continuación, se muestra la simulación de los datos obtenidos experimentalmente frente a los datos obtenidos para cada uno de los distintos órdenes de reacción.



### Ajustes parciales

Tabla 3.13: Primer tramo: (260-340°C)

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	52.05	0.956
1	60.82	0.932
1.2	70.68	0.906
1.5	87.43	0.864
2	119.87	0.806

En este caso se observa que el orden de reacción que mejor se ajusta para este rango de temperatura es el de 0.8.

Tabla 3.14: Segundo tramo: (340-425°C)

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	44.04	0.977
1	57.14	0.952
1.2	72.61	0.923
1.5	99.99	0.882
2	154.54	0.836

Como se puede apreciar, el orden de reacción más adecuado para el intervalo de temperaturas dado es el de 0.8.

Tabla 3.15: Tercer tramo: (425-600°C)

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	15.67	0.961
1	25.54	0.927
1.2	37.77	0.894
1.5	60.19	0.856
2	105.47	0.827

Como se puede apreciar, el orden de reacción más adecuado para el intervalo de temperaturas dado es el de 0.8.

A continuación, se muestra un resumen de los datos obtenidos para el ensayo realizado en condiciones de pirólisis, detallando los resultados obtenidos para cada intervalo.

Tabla 3.16: Proceso de pirólisis a 50°C/min

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (260-340°C)
n	1.5	1	0.8
R <sup>2</sup>	0.931	0.984	0.956
Ea (KJ/mol)	18.49	25.86	52.05

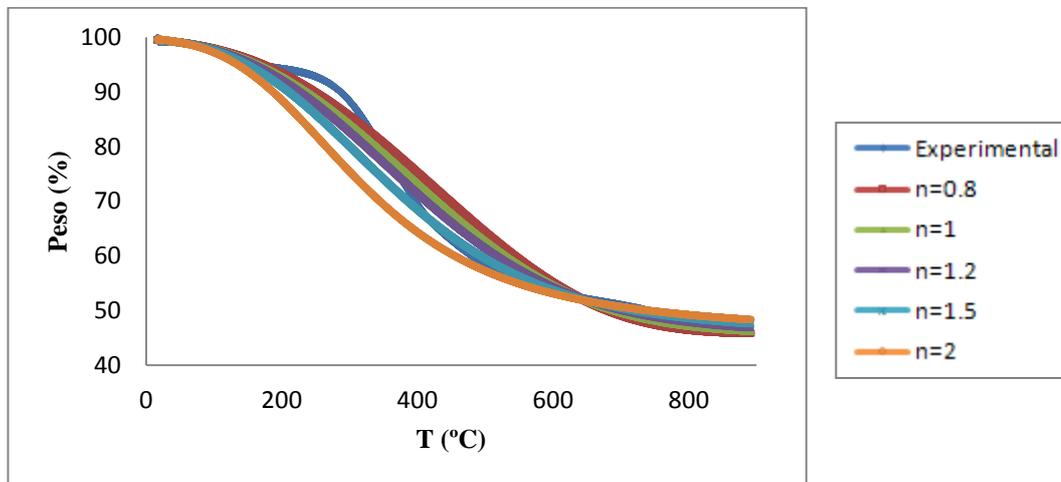
Parámetros cinéticos	Segundo tramo (340-425°C)	Tercer tramo (425-600°C)
n	0.8	0.8
R <sup>2</sup>	0.977	0.961
Ea (KJ/mol)	44.04	15.67

- 80°C/min

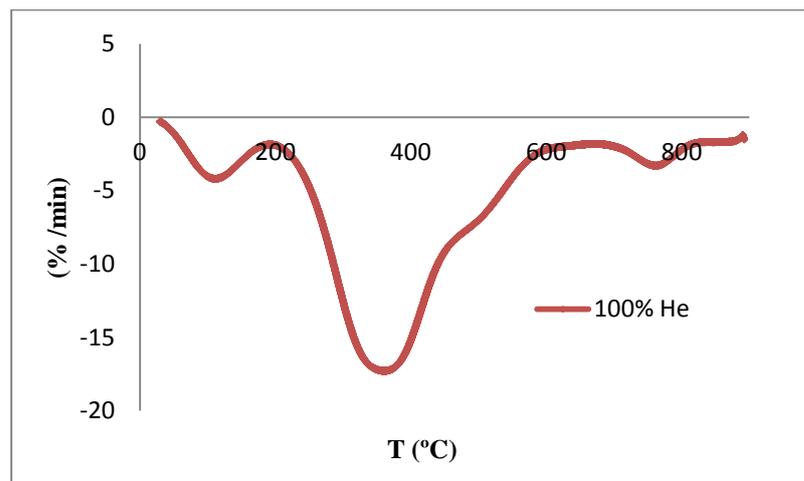
Tabla 3.17: Ajuste global

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	10.49	0.962
1	11.32	0.968
1.2	12.23	0.966
1.5	13.77	0.951
2	16.699	0.905

En este caso se observa que el ajuste para la reacción global es de 0.968, y el orden de reacción es de 1. A continuación, se muestra la simulación de los datos obtenidos:



Posteriormente, se representa la velocidad de pérdida de masa del lodo:



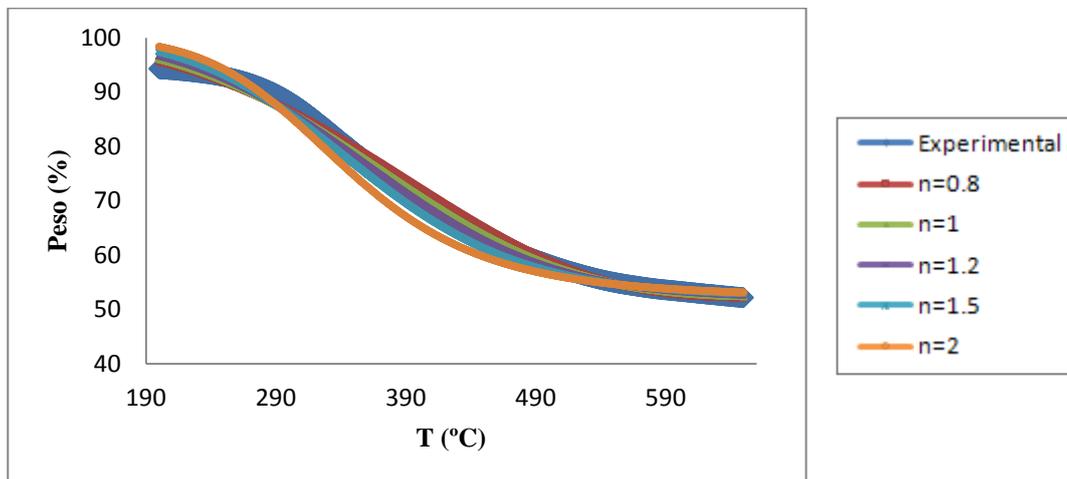
Sin tener en cuenta el primer pico, asociado a las pérdidas de humedad, así como el último pico, asociado a la descomposición del carbonato; se distinguen de forma visual dos zonas o tramos, donde se producen pérdidas de masa que corresponderán a distintos procesos de reacción.

Primeramente se realiza el ajuste sin incluir las pérdidas debidas a la presencia de humedad y CO<sub>2</sub>.

**Tabla 3.18: Ajuste global sin humedad y CO<sub>2</sub> (200-650°C)**

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	18.86	0.973
1	22.41	0.981
1.2	26.48	0.972
1.5	33.50	0.940
2	47.17	0.879

En este caso se observa que el ajuste ahora es de 0.981, mejorándose el ajuste anterior. A continuación, se muestra la simulación de los datos obtenidos experimentalmente frente a los datos obtenidos para cada uno de los distintos órdenes de reacción.



### Ajustes parciales

**Tabla 3.19: Primer tramo: (200-450°C)**

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	25.35	0.923
1	28.64	0.902
1.2	32.29	0.878
1.5	38.43	0.836
2	50.15	0.772

En este caso se observa que el orden de reacción que mejor se ajusta para este rango de temperatura es el de 0.8.

Tabla 3.20: Segundo tramo: (450-650°C)

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	12.30	0.983
1	21.29	0.970
1.2	32.35	0.952
1.5	52.59	0.930
2	93.60	0.912

Como se puede apreciar, el orden de reacción más adecuado para el intervalo de temperaturas dado es el de 0.8.

A continuación, se muestra un resumen de los datos obtenidos para el ensayo realizado en condiciones de pirólisis, detallando los resultados obtenidos para cada intervalo.

Tabla 3.21: Proceso de pirólisis a 80°C/min

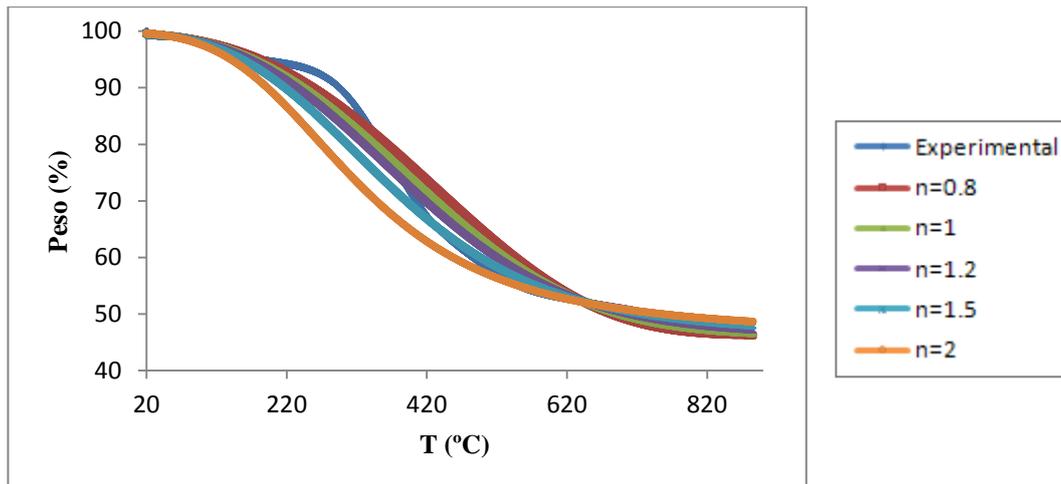
Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (200-450°C)	Segundo tramo (450-650°C)
n	1	1	0.8	0.8
R <sup>2</sup>	0.968	0.981	0.923	0.983
Ea (KJ/mol)	11.32	22.41	25.35	12.30

- 100°C/min

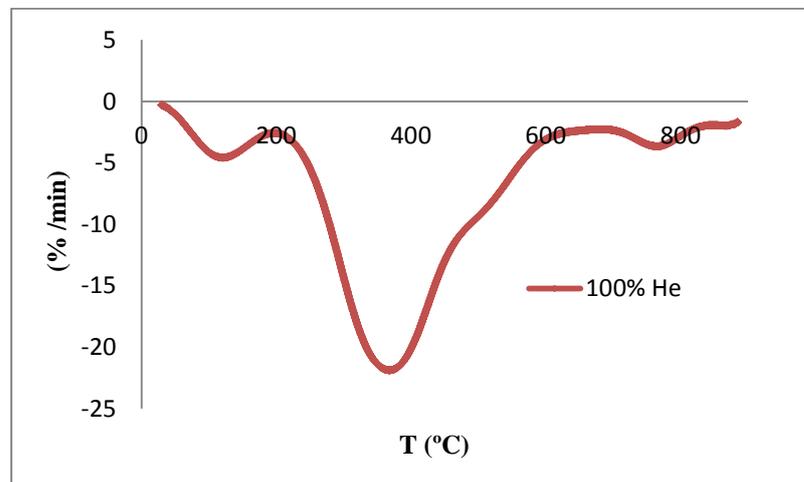
Tabla 3.22: Ajuste global

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	11.42	0.914
1	12.23	0.924
1.2	13.13	0.929
1.5	14.64	0.925
2	17.51	0.896

En este caso se observa que el ajuste para la reacción global es de 0.929, y el orden de reacción es de 1.2. A continuación, se muestra la simulación de los datos obtenidos:



Posteriormente, se representa la velocidad de pérdida de masa del lodo:



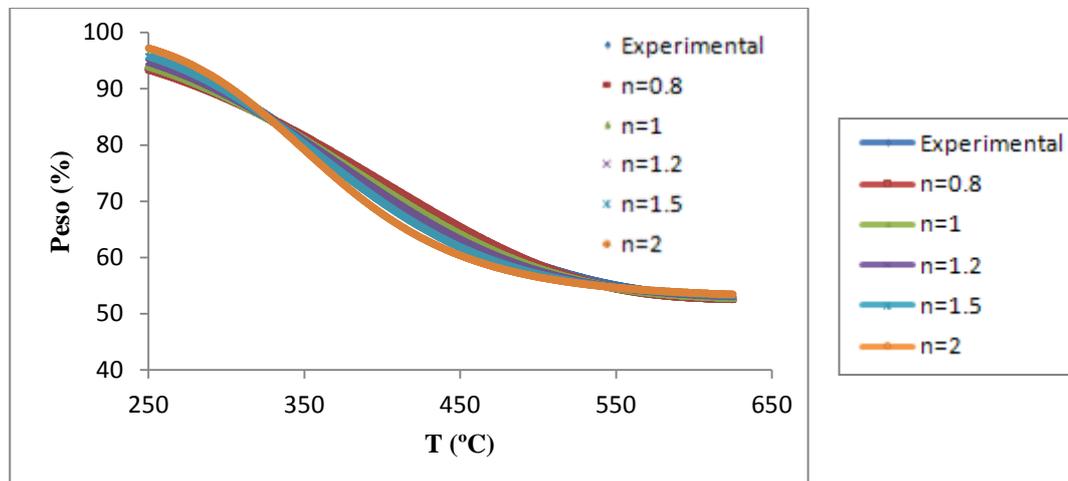
Sin tener en cuenta el primer pico, asociado a las pérdidas de humedad, así como el último pico, asociado a la descomposición del carbonato; se distinguen de forma visual dos zonas o tramos, donde se producen pérdidas de masa que corresponderán a distintos procesos de reacción.

Primeramente se realiza el ajuste sin incluir las pérdidas debidas a la presencia de humedad y CO<sub>2</sub>.

**Tabla 3.23: Ajuste global sin humedad y CO<sub>2</sub> (250-625°C)**

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	22.35	0.982
1	26.87	0.991
1.2	32.08	0.981
1.5	41.12	0.947
2	58.78	0.884

En este caso se observa que el ajuste ahora es de 0.991, mejorándose el ajuste anterior. A continuación, se muestra la simulación de los datos obtenidos experimentalmente frente a los datos obtenidos para cada uno de los distintos órdenes de reacción.



### Ajustes parciales

**Tabla 3.24: Primer tramo: (250-435°C)**

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	34.43	0.968
1	39.16	0.948
1.2	44.43	0.923
1.5	53.31	0.879
2	70.33	0.812

En este caso se observa que el orden de reacción que mejor se ajusta para este rango de temperatura es el de 0.8.

Tabla 3.25: Segundo tramo: (435-625°C)

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	16.82	0.973
1	27.07	0.939
1.2	39.78	0.905
1.5	63.09	0.867
2	110.14	0.836

Como se puede apreciar, el orden de reacción más adecuado para el intervalo de temperaturas dado es el de 0.8.

A continuación, se muestra un resumen de los datos obtenidos para el ensayo realizado en condiciones de pirólisis, detallando los resultados obtenidos para cada intervalo.

Tabla 3.26: Proceso de pirólisis a 100°C/min

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (250-435°C)	Segundo tramo (435-625°C)
n	1.2	1	0.8	0.8
R <sup>2</sup>	0.929	0.991	0.968	0.973
Ea (KJ/mol)	13.13	26.87	34.43	16.82

### 3.2.3 Proceso de gasificación (80/20% Helio-Aire).

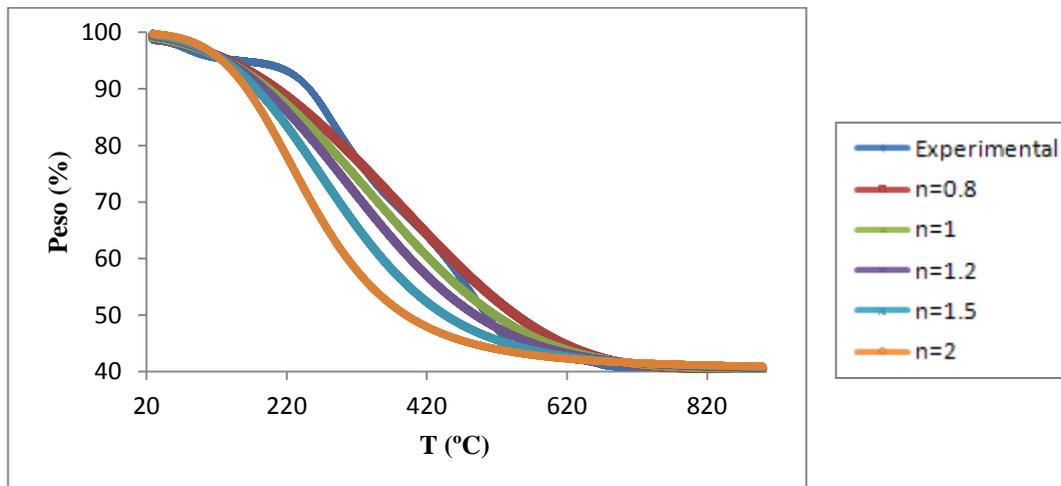
En este caso, el desarrollo se hace de la misma forma que con las atmósferas anteriores, pero con una atmósfera en proporciones de 80/20% Helio-Aire. A continuación, se muestran los valores de energía de activación aparente calculados para los distintos órdenes de reacción en el proceso de gasificación.

- 10°C/min

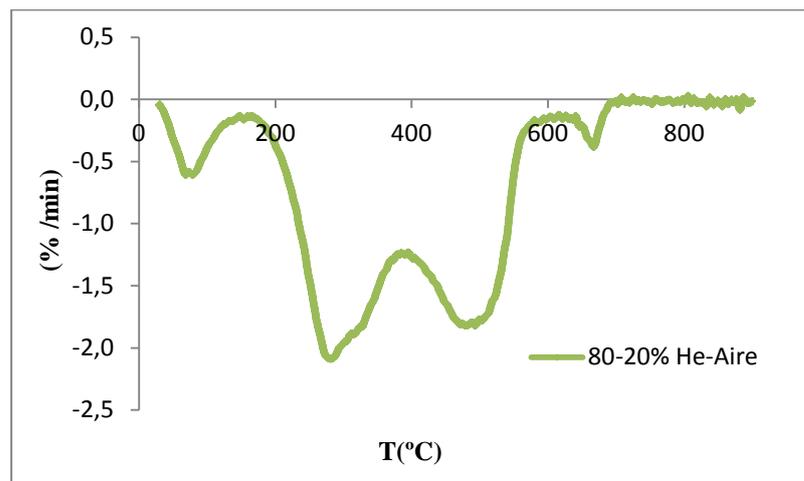
Tabla 3.27: Ajuste global

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	10.19	0.937
1	12.01	0.939
1.2	14.19	0.918
1.5	18.06	0.864
2	25.65	0.777

En este caso se observa que el ajuste para la reacción global es de 0.939, y el orden de reacción es de 1. A continuación, se muestra la simulación de los datos obtenidos:



Posteriormente, se representa la velocidad de pérdida de masa del lodo:



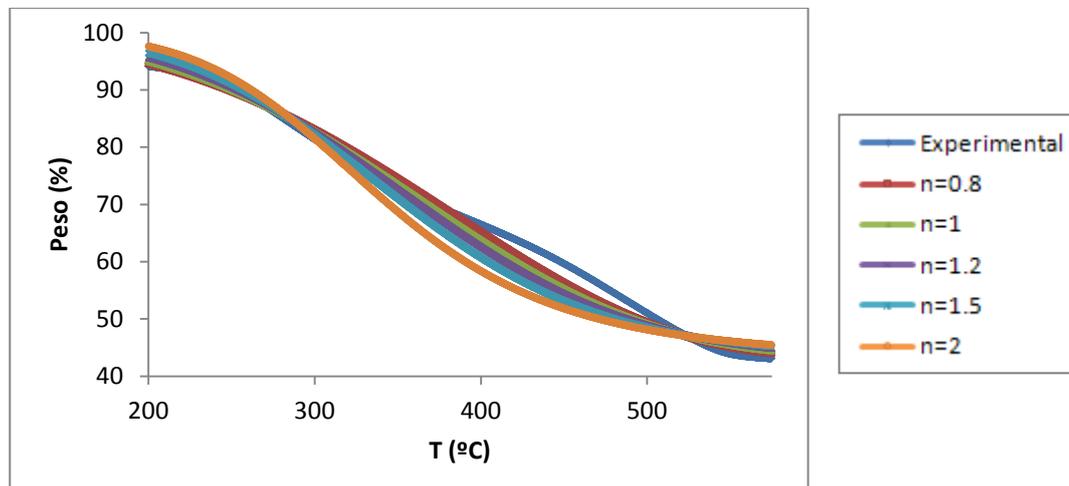
Sin tener en cuenta el primer pico, asociado a las pérdidas de humedad, así como el último pico, asociado a la descomposición del carbonato; se distinguen de forma visual dos zonas o tramos, donde se producen pérdidas de masa que corresponderán a distintos procesos de reacción.

Primeramente se realiza el ajuste sin incluir las pérdidas debidas a la presencia de humedad y  $\text{CO}_2$ .

**Tabla 3.28: Ajuste global sin humedad y CO<sub>2</sub> (200-575°C)**

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	19.36	0.970
1	22.61	0.944
1.2	26.35	0.903
1.5	32.79	0.831
2	45.27	0.731

En este caso se observa que el ajuste ahora es de 0.970, mejorándose el ajuste anterior. A continuación, se muestra la simulación de los datos obtenidos experimentalmente frente a los datos obtenidos para cada uno de los distintos órdenes de reacción.



### Ajustes parciales

**Tabla 3.29: Primer tramo: (200-380°C)**

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	30.13	0.978
1	34.35	0.961
1.2	39.05	0.939
1.5	46.98	0.899
2	62.19	0.835

En este caso se observa que el orden de reacción que mejor se ajusta para este rango de temperatura es el de 0.8.

Tabla 3.30: Segundo tramo: (380-575°C)

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	25.98	0.914
1	35.73	0.875
1.2	47.53	0.834
1.5	68.79	0.783
2	111.15	0.735

Como se puede apreciar, el orden de reacción más adecuado para el intervalo de temperaturas dado es el de 0.8.

A continuación, se muestra un resumen de los datos obtenidos para el ensayo realizado en condiciones de gasificación, detallando los resultados obtenidos para cada intervalo.

Tabla 3.31: Proceso de gasificación a 10°C/min

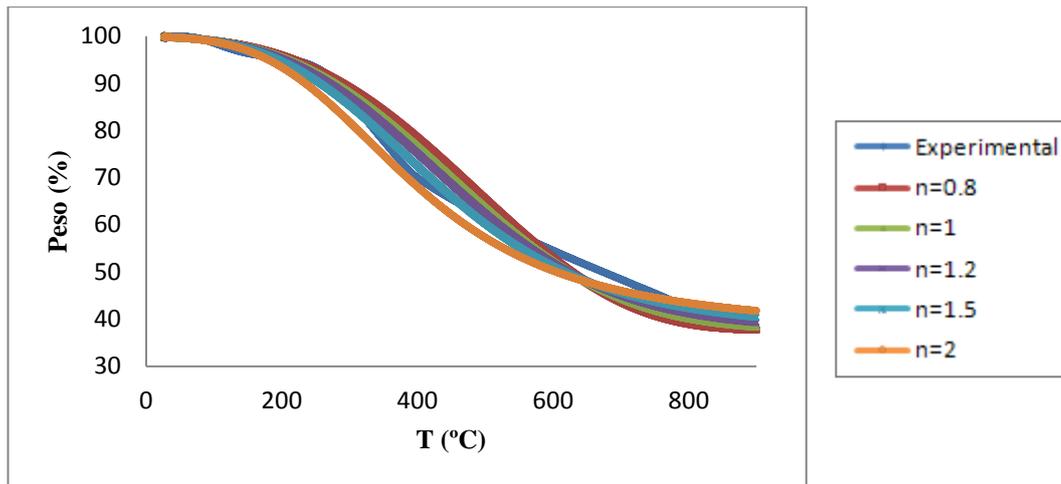
Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (200-380°C)	Segundo tramo (380-575°C)
n	1	0.8	0.8	0.8
R <sup>2</sup>	0.939	0.970	0.978	0.914
Ea (KJ/mol)	12.01	19.36	30.13	25.98

- 50°C/min

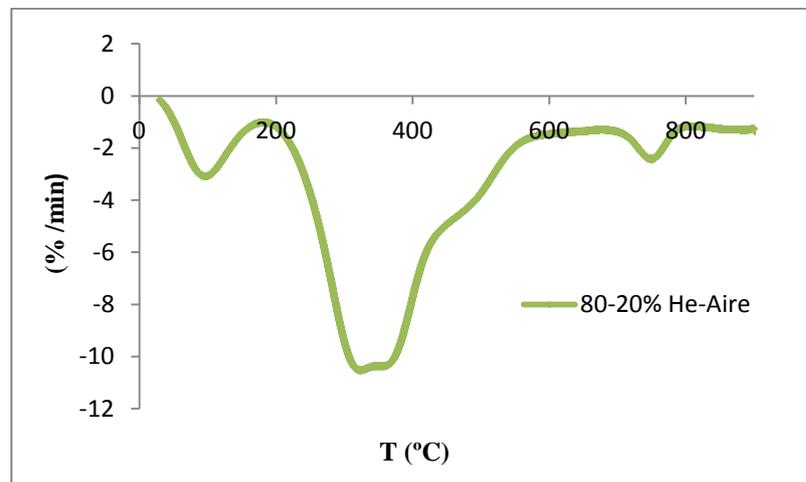
Tabla 3.32: Ajuste global

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	14.26	0.909
1	14.98	0.921
1.2	15.78	0.928
1.5	17.10	0.929
2	19.59	0.907

En este caso se observa que el ajuste para la reacción global es de 0.929, y el orden de reacción es de 1.5. A continuación, se muestra la simulación de los datos obtenidos:



Posteriormente, se representa la velocidad de pérdida de masa del lodo:



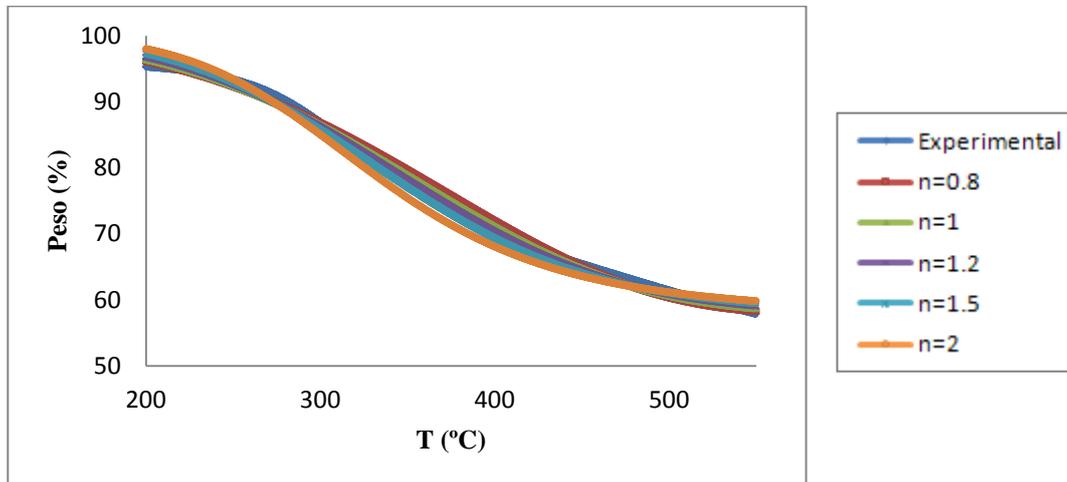
Sin tener en cuenta el primer pico, asociado a las pérdidas de humedad, así como el último pico, asociado a la descomposición del carbonato; se distinguen de forma visual tres zonas o tramos, donde se producen pérdidas de masa que corresponderán a distintos procesos de reacción. El primer tramo y el segundo; al estar muy próximos, podrían considerarse como uno solo; pero se consideran de forma independiente para el estudio cinético.

Primeramente se realiza el ajuste sin incluir las pérdidas debidas a la presencia de humedad y  $\text{CO}_2$ .

**Tabla 3.33: Ajuste global sin humedad y CO<sub>2</sub> (200-550°C)**

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	21.68	0.979
1	24.79	0.981
1.2	28.26	0.971
1.5	34.12	0.943
2	45.35	0.884

En este caso se observa que el ajuste ahora es de 0.981, mejorándose el ajuste anterior. A continuación, se muestra la simulación de los datos obtenidos experimentalmente frente a los datos obtenidos para cada uno de los distintos órdenes de reacción.



### Ajustes parciales

**Tabla 3.34: Primer tramo: (200-350°C)**

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	31.07	0.891
1	34.92	0.869
1.2	39.16	0.844
1.5	46.23	0.805
2	59.66	0.744

En este caso se observa que el orden de reacción que mejor se ajusta para este rango de temperatura es el de 0.8.

Tabla 3.35: Segundo tramo: (350-450°C)

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	31.95	0.972
1	43.39	0.944
1.2	57.04	0.914
1.5	81.43	0.872
2	130.25	0.830

Como se puede apreciar, el orden de reacción más adecuado para el intervalo de temperaturas dado es el de 0.8.

Tabla 3.36: Tercer tramo: (450-550°C)

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	25.25	0.885
1	38.74	0.854
1.2	55.42	0.823
1.5	85.98	0.788
2	147.87	0.761

Como se puede apreciar, el orden de reacción más adecuado para el intervalo de temperaturas dado es el de 0.8.

A continuación, se muestra un resumen de los datos obtenidos para el ensayo realizado en condiciones de gasificación, detallando los resultados obtenidos para cada intervalo.

**Tabla 3.37: Proceso de gasificación a 50°C/min**

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (200-350°C)
n	1.5	1	0.8
R <sup>2</sup>	0.929	0.981	0.891
Ea (KJ/mol)	17.10	24.79	31.07

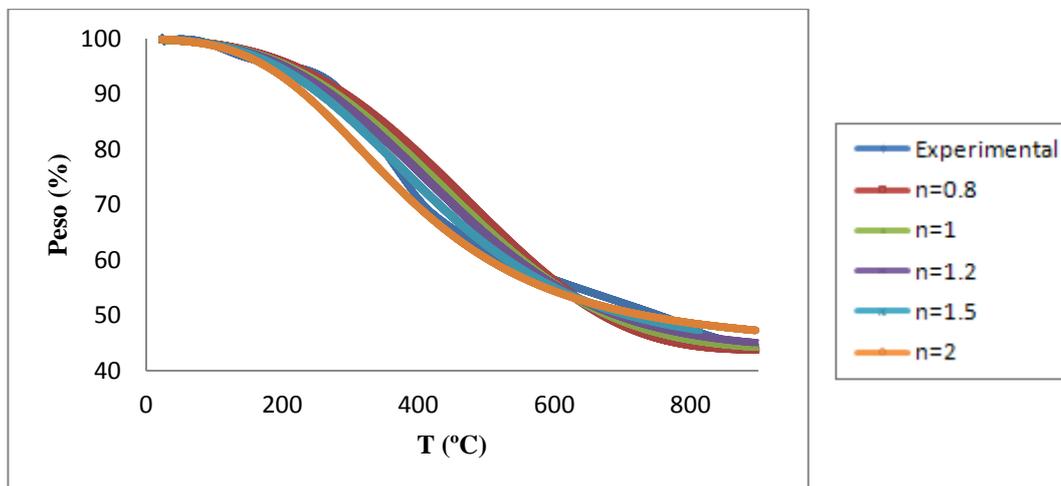
Parámetros cinéticos	Segundo tramo (350-450°C)	Tercer tramo (450-550°C)
n	0.8	0.8
R <sup>2</sup>	0.972	0.885
Ea (KJ/mol)	31.95	25.25

- 80°C/min

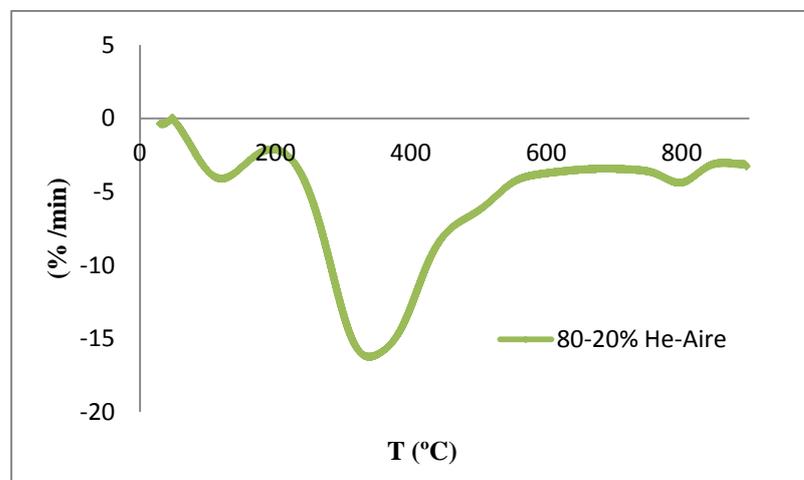
**Tabla 3.38: Ajuste global**

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	13.82	0.907
1	14.52	0.918
1.2	15.28	0.926
1.5	16.54	0.930
2	18.92	0.918

En este caso se observa que el ajuste para la reacción global es de 0.930, y el orden de reacción es de 1.5. A continuación, se muestra la simulación de los datos obtenidos:



Posteriormente, se representa la velocidad de pérdida de masa del lodo:



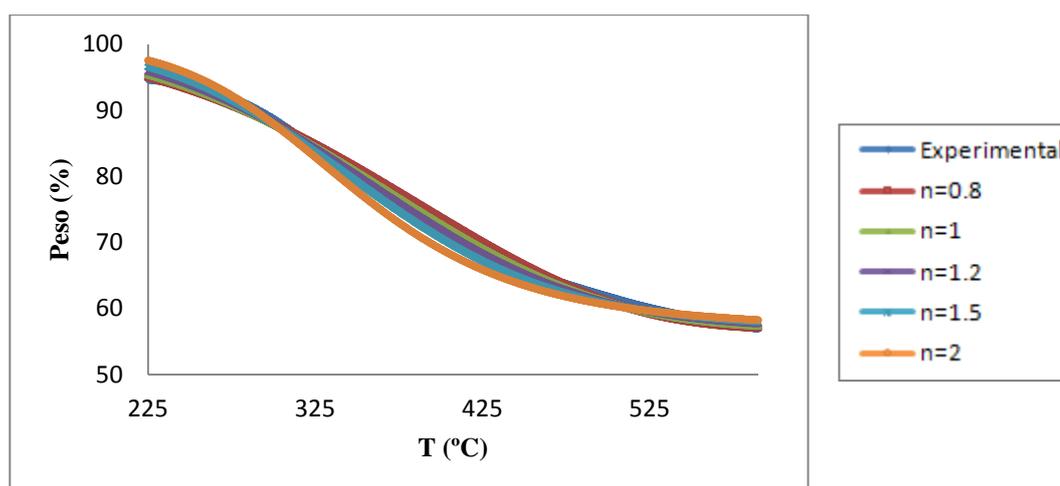
Sin tener en cuenta el primer pico, asociado a las pérdidas de humedad, así como el último pico, asociado a la descomposición del carbonato; se distinguen de forma visual dos zonas o tramos, donde se producen pérdidas de masa que corresponderán a distintos procesos de reacción.

Primeramente se realiza el ajuste sin incluir las pérdidas debidas a la presencia de humedad y CO<sub>2</sub>.

**Tabla 3.39: Ajuste global sin humedad y CO<sub>2</sub> (225-590°C)**

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	21.61	0.978
1	25.28	0.985
1.2	29.42	0.978
1.5	36.48	0.949
2	50.15	0.891

En este caso se observa que el ajuste ahora es de 0.985, mejorándose el ajuste anterior. A continuación, se muestra la simulación de los datos obtenidos experimentalmente frente a los datos obtenidos para cada uno de los distintos órdenes de reacción.



Es importante mencionar, que mediante estas simulaciones, se observa que el modelado utilizado es eficiente; ya que los datos experimentales y los obtenidos

mediante dicho método siguen una tendencia muy parecida ajustándose por lo general correctamente.

### Ajustes parciales

Tabla 3.40: Primer tramo: (225-475°C)

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	28.85	0.989
1	32.82	0.980
1.2	37.23	0.966
1.5	44.66	0.938
2	58.91	0.887

En este caso se observa que el orden de reacción que mejor se ajusta para este rango de temperatura es el de 0.8.

Tabla 3.41: Segundo tramo: (475-590°C)

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	21.28	0.905
1	34.69	0.873
1.2	51.52	0.842
1.5	82.64	0.809
2	145.79	0.784

Como se puede apreciar, el orden de reacción más adecuado para el intervalo de temperaturas dado es el de 0.8.

A continuación, se muestra un resumen de los datos obtenidos para el ensayo realizado en condiciones de gasificación, detallando los resultados obtenidos para cada intervalo.

**Tabla 3.42: Proceso de gasificación a 80°C/min**

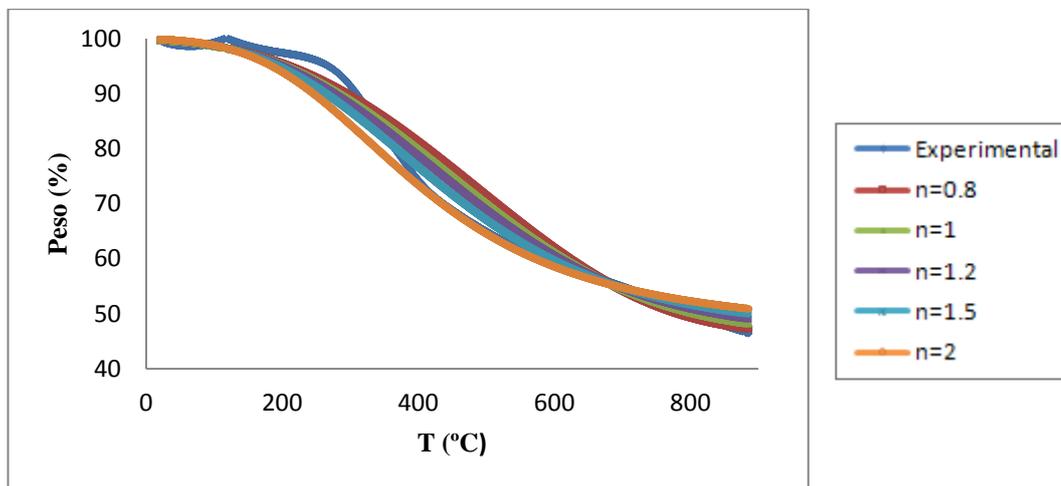
Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (225-475°C)	Segundo tramo (475-590°C)
n	1.5	1	0.8	0.8
R <sup>2</sup>	0.930	0.985	0.989	0.905
Ea (KJ/mol)	16.54	25.28	28.85	21.28

- 100°C/min

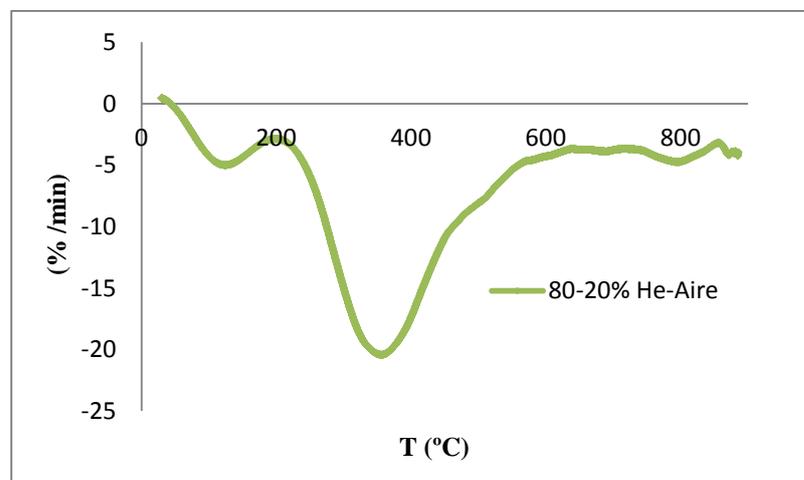
**Tabla 3.43: Ajuste global**

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	11.13	0.824
1	12.03	0.836
1.2	13.01	0.841
1.5	14.62	0.836
2	17.66	0.806

En este caso se observa que el ajuste para la reacción global es de 0.841, y el orden de reacción es de 1.2. A continuación, se muestra la simulación de los datos obtenidos:



Posteriormente, se representa la velocidad de pérdida de masa del lodo:



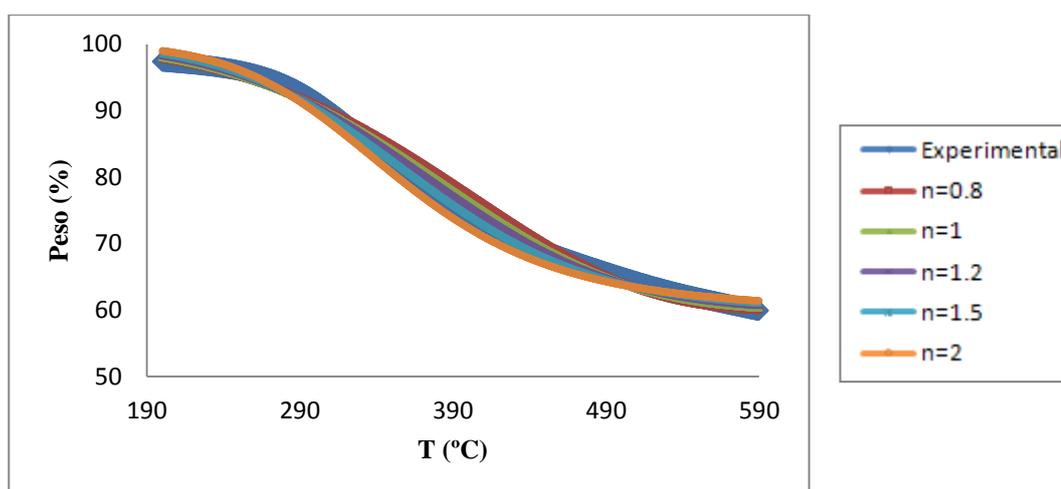
Sin tener en cuenta el primer pico, asociado a las pérdidas de humedad, así como el último pico, asociado a la descomposición del carbonato; se distinguen de forma visual dos zonas o tramos, donde se producen pérdidas de masa que corresponderán a distintos procesos de reacción.

Primeramente se realiza el ajuste sin incluir las pérdidas debidas a la presencia de humedad y CO<sub>2</sub>.

**Tabla 3.44: Ajuste global sin humedad y CO<sub>2</sub> (200-590°C)**

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	25.38	0.975
1	28.54	0.983
1.2	32.07	0.981
1.5	38.05	0.961
2	49.52	0.910

En este caso se observa que el ajuste ahora es de 0.983, mejorándose el ajuste anterior. A continuación, se muestra la simulación de los datos obtenidos experimentalmente frente a los datos obtenidos para cada uno de los distintos órdenes de reacción.



## Ajustes parciales

Tabla 3.45: Primer tramo: (200-500°C)

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	30.55	0.984
1	33.77	0.982
1.2	37.32	0.974
1.5	43.24	0.954
2	54.52	0.910

En este caso se observa que el orden de reacción que mejor se ajusta para este rango de temperatura es el de 0.8.

Tabla 3.46: Segundo tramo: (500-590°C)

n	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
0.8	26.86	0.892
1	43.70	0.862
1.2	65.04	0.833
1.5	104.78	0.801
2	185.55	0.779

Como se puede apreciar, el orden de reacción más adecuado para el intervalo de temperaturas dado es el de 0.8.

A continuación, se muestra un resumen de los datos obtenidos para el ensayo realizado en condiciones de gasificación, detallando los resultados obtenidos para cada intervalo.

**Tabla 3.47: Proceso de gasificación a 100°C/min**

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (200-500°C)	Segundo tramo (500-590°C)
n	1.2	1	0.8	0.8
R <sup>2</sup>	0.841	0.983	0.984	0.892
Ea (KJ/mol)	13.01	28.54	30.55	26.86

### **3.3 Ensayos de reproducibilidad.**

Una vez expuestos los resultados de los ensayos, es importante añadir los resultados obtenidos en la reproducibilidad de los mismos. De esta forma, se comprueba si existe mucha variación al repetir los experimentos o ensayos.

#### **3.3.1 Proceso de combustión (100% Aire).**

- Primer ensayo a 10°C/min:

**Tabla 3.48: Proceso de combustión a 10°C/min**

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (200-375°C)	Segundo tramo (375-550°C)
n	1.2	0.8	0.8	0.8
R <sup>2</sup>	0.944	0.987	0.987	0.984
Ea (KJ/mol)	15.78	22.85	33.69	27.82

- Segundo ensayo a 10°C/min:

**Tabla 3.49: Proceso de combustión a 10°C/min**

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (200-375°C)	Segundo tramo (375-550°C)
n	1.5	1	0.8	0.8
R <sup>2</sup>	0.965	0.979	0.994	0.984
Ea (KJ/mol)	25.64	30.38	41.07	27.41

#### **3.3.2 Proceso de pirólisis (100% Helio).**

- Primer ensayo a 10°C/min:

**Tabla 3.50: Proceso de pirólisis a 10°C/min**

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (225-390°C)	Segundo tramo (390-550°C)
n	1.2	1	0.8	0.8
R <sup>2</sup>	0.952	0.989	0.986	0.979
Ea (KJ/mol)	13.32	25.19	33.87	16.09

- Segundo ensayo a 10°C/min:

**Tabla 3.51: Proceso de pirólisis a 10°C/min**

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (225-390°C)	Segundo tramo (390-550°C)
n	1.5	1	0.8	0.8
R <sup>2</sup>	0.945	0.989	0.987	0.973
Ea (KJ/mol)	15.72	25.18	33.82	17.47

- Primer ensayo a 50°C/min:

**Tabla 3.52: Proceso de pirólisis a 50°C/min**

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (260-340°C)
n	1.5	1	0.8
R <sup>2</sup>	0.931	0.984	0.956
Ea (KJ/mol)	18.49	25.86	52.05

Parámetros cinéticos	Segundo tramo (340-425°C)	Tercer tramo (425-600°C)
n	0.8	0.8
R <sup>2</sup>	0.977	0.961
Ea (KJ/mol)	44.04	15.67

- Segundo ensayo a 50°C/min:

**Tabla 3.53: Proceso de pirólisis a 50°C/min**

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (260-340°C)
n	1.2	1	0.8
R <sup>2</sup>	0.931	0.988	0.945
Ea (KJ/mol)	12.86	25.56	48.33

Parámetros cinéticos	Segundo tramo (340-425°C)	Tercer tramo (425-600°C)
n	0.8	0.8
R <sup>2</sup>	0.976	0.971
Ea (KJ/mol)	43.63	16.42

- Primer ensayo a 80°C/min:

**Tabla 3.54: Proceso de pirólisis a 80°C/min**

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (200-450°C)	Segundo tramo (450-650°C)
n	1	1	0.8	0.8
R <sup>2</sup>	0.968	0.981	0.923	0.983
Ea (KJ/mol)	11.32	22.41	25.35	12.30

- Segundo ensayo a 80°C/min:

**Tabla 3.55: Proceso de pirólisis a 80°C/min**

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (200-450°C)	Segundo tramo (450-650°C)
n	1.2	1	0.8	0.8
R <sup>2</sup>	0.938	0.984	0.939	0.964
Ea (KJ/mol)	14.15	23.94	27.69	13.29

- Primer ensayo a 100°C/min:

**Tabla 3.56: Proceso de pirólisis a 100°C/min**

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (250-435°C)	Segundo tramo (435-650°C)
n	1.2	1	0.8	0.8
R <sup>2</sup>	0.929	0.991	0.968	0.973
Ea (KJ/mol)	13.13	26.87	34.43	16.82

- Segundo ensayo a 100°C/min:

**Tabla 3.57: Proceso de pirólisis a 100°C/min**

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (250-435°C)	Segundo tramo (435-650°C)
n	1.2	1	0.8	0.8
R <sup>2</sup>	0.943	0.991	0.971	0.974
Ea (KJ/mol)	14.22	27.44	35.48	16.95

### 3.3.3 Proceso de gasificación (80/20% Helio-Aire).

- Primer ensayo a 10°C/min:

**Tabla 3.58: Proceso de gasificación a 10°C/min**

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (200-380°C)	Segundo tramo (380-575°C)
n	1	0.8	0.8	0.8
R <sup>2</sup>	0.939	0.970	0.978	0.914
Ea (KJ/mol)	12.01	19.36	30.13	25.98

- Segundo ensayo a 10°C/min:

**Tabla 3.59: Proceso de gasificación a 10°C/min**

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (200-380°C)	Segundo tramo (380-575°C)
n	1	0.8	0.8	0.8
R <sup>2</sup>	0.969	0.970	0.983	0.903
Ea (KJ/mol)	13.79	19.87	31.81	25.24

- Primer ensayo a 50°C/min:

**Tabla 3.60: Proceso de gasificación a 50°C/min**

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (200-350°C)
n	1.5	1	0.8
R <sup>2</sup>	0.929	0.981	0.891
Ea (KJ/mol)	17.10	24.79	31.07

Parámetros cinéticos	Segundo tramo (350-450°C)	Tercer tramo (450-550°C)
n	0.8	0.8
R <sup>2</sup>	0.972	0.885
Ea (KJ/mol)	31.95	25.25

- Segundo ensayo a 50°C/min:

**Tabla 3.61: Proceso de gasificación a 50°C/min**

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (200-350°C)
n	1	1	0.8
R <sup>2</sup>	0.884	0.975	0.936
Ea (KJ/mol)	12.70	27.91	40.20

Parámetros cinéticos	Segundo tramo (350-450°C)	Tercer tramo (450-550°C)
n	0.8	0.8
R <sup>2</sup>	0.962	0.884
Ea (KJ/mol)	30.67	28.80

- Primer ensayo a 80°C/min:

**Tabla 3.62: Proceso de gasificación a 80°C/min**

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (225-475°C)	Segundo tramo (475-590°C)
n	1.5	1	0.8	0.8
R <sup>2</sup>	0.930	0.985	0.989	0.905
Ea (KJ/mol)	16.54	25.28	28.85	21.28

- Segundo ensayo a 80°C/min:

**Tabla 3.63: Proceso de gasificación a 80°C/min**

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (225-475°C)	Segundo tramo (475-590°C)
n	1.2	1	0.8	0.8
R <sup>2</sup>	0.946	0.985	0.990	0.961
Ea (KJ/mol)	15.45	25.42	29.24	57.48

- Primer ensayo a 100°C/min:

**Tabla 3.64: Proceso de gasificación a 100°C/min**

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (200-500°C)	Segundo tramo (500-590°C)
n	1.2	1	0.8	0.8
R <sup>2</sup>	0.841	0.983	0.984	0.892
Ea (KJ/mol)	13.01	28.54	30.55	26.86

- Segundo ensayo a 100°C/min:

**Tabla 3.65: Proceso de gasificación a 100°C/min**

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (200-500°C)	Segundo tramo (500-590°C)
n	1.5	1	0.8	0.8
R <sup>2</sup>	0.746	0.984	0.978	0.920
Ea (KJ/mol)	13.65	28.17	29.48	25.32

Como puede apreciarse en los resultados mostrados, al realizar la reproducibilidad de los ensayos, tanto los parámetros de ajuste como las energías de activación, son aproximadamente del mismo orden. Por lo general los resultados son reproducibles, salvo en el caso de combustión o en los casos de 50 y 80°C/min de gasificación.

### 3.4 Comparación entre los métodos.

Mediante la obtención del parámetro de ajuste ( $R^2$ ), se aprecia que generalmente, el mejor ajuste obtenido es el ajuste global sin las pérdidas de humedad y  $CO_2$ . Por lo tanto, para comparar los dos métodos a utilizar, se realiza el estudio cinético mediante ambos métodos en dicha zona o tramo. A continuación se muestran los resultados obtenidos:

- 1° Método: Método integral de Coats-Redfern.
- 2° Método: Método directo de Arrhenius.

#### Combustión:

**Tabla 3.66: Comparación combustión a 10°C/min**

Parámetros cinéticos	Primer ensayo		Segundo ensayo	
	1° Método	2° Método	1° Método	2° Método
n	0.8	1	1	1
$R^2$	0.987	0.8352	0.979	0.824
Ea (KJ/mol)	22.85	36.65	30.379	37.12

#### Pirólisis:

**Tabla 3.67: Comparación pirólisis a 10°C/min**

Parámetros cinéticos	Primer ensayo		Segundo ensayo	
	1° Método	2° Método	1° Método	2° Método
n	1	2	1	2
$R^2$	0.989	0.857	0.989	0.801
Ea (KJ/mol)	25.19	66.27	25.18	78.25

**Tabla 3.68: Comparación pirólisis a 50°C/min**

Parámetros cinéticos	Primer ensayo		Segundo ensayo	
	1° Método	2° Método	1° Método	2° Método
n	1	8	1	2
$R^2$	0.984	0.794	0.988	0.803
Ea (KJ/mol)	25.86	81.29	25.56	84.10

**Tabla 3.69: Comparación pirólisis a 80°C/min**

Parámetros cinéticos	Primer ensayo		Segundo ensayo	
	1º Método	2º Método	1º Método	2º Método
n	1	1.2	1	1.2
R <sup>2</sup>	0.981	0.884	0.984	0.886
Ea (KJ/mol)	22.41	41.22	23.94	41.10

**Tabla 3.70: Comparación pirólisis a 100°C/min**

Parámetros cinéticos	Primer ensayo		Segundo ensayo	
	1º Método	2º Método	1º Método	2º Método
n	1	1.2	1	1.2
R <sup>2</sup>	0.991	0.843	0.991	0.844
Ea (KJ/mol)	26.87	44.74	27.44	44.54

Gasificación:**Tabla 3.71: Comparación gasificación a 10°C/min**

Parámetros cinéticos	Primer ensayo		Segundo ensayo	
	1º Método	2º Método	1º Método	2º Método
n	0.8	0.8	0.8	0.8
R <sup>2</sup>	0.970	0.750	0.970	0.760
Ea (KJ/mol)	19.36	27.52	19.87	27.69

**Tabla 3.72: Comparación gasificación a 50°C/min**

Parámetros cinéticos	Primer ensayo		Segundo ensayo	
	1º Método	2º Método	1º Método	2º Método
n	1	1.5	1	1.2
R <sup>2</sup>	0.981	0.801	0.975	0.833
Ea (KJ/mol)	24.79	50.60	27.91	42.80

**Tabla 3.73: Comparación gasificación a 80°C/min**

Parámetros cinéticos	Primer ensayo		Segundo ensayo	
	1º Método	2º Método	1º Método	2º Método
n	1	1.5	1	1.5
R <sup>2</sup>	0.985	0.824	0.985	0.821
Ea (KJ/mol)	25.28	53.79	25.42	53.20

**Tabla 3.74: Comparación gasificación a 100°C/min**

Parámetros cinéticos	Primer ensayo		Segundo ensayo	
	1° Método	2° Método	1° Método	2° Método
n	1	1.5	1	1.2
R <sup>2</sup>	0.983	0.867	0.984	0.865
Ea (KJ/mol)	28.54	54.38	28.17	43.30

Como puede observarse en los resultados de los dos ensayos llevados a cabo en cada atmósfera y para cada velocidad de calentamiento, mediante el método directo de Arrhenius, el valor del ajuste es considerablemente más bajo. Debido a este motivo, el método más adecuado para tratar los datos experimentales es el método integral de Coats-Redfern; quedando justificada la exposición de los datos previos, basados principalmente en dicho método. (Apartados 3.2, 3.3 y 3.4)

### **3.5 Resumen de los parámetros cinéticos. Comparación de los procesos.**

#### **3.5.1 Comparación a igual velocidad de calentamiento.**

**Tabla 3.75: Procesos de pirólisis, gasificación y combustión a 10°C/min**

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (225-390°C)	Segundo tramo (390-550°C)
n	1.2 <b>1.5</b>	1 <b>1</b>	0.8 <b>0.8</b>	0.8 <b>0.8</b>
R <sup>2</sup>	0.952 <b>0.945</b>	0.989 <b>0.989</b>	0.986 <b>0.987</b>	0.979 <b>0.973</b>
Ea (KJ/mol)	13.32 <b>15.72</b>	25.19 <b>25.18</b>	33.87 <b>33.82</b>	16.09 <b>17.47</b>

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (200-380°C)	Segundo tramo (380-575°C)
n	1 <b>1</b>	0.8 <b>0.8</b>	0.8 <b>0.8</b>	0.8 <b>0.8</b>
R <sup>2</sup>	0.939 <b>0.969</b>	0.970 <b>0.970</b>	0.978 <b>0.983</b>	0.914 <b>0.903</b>
Ea (KJ/mol)	12.01 <b>13.79</b>	19.36 <b>19.87</b>	30.13 <b>31.81</b>	25.98 <b>25.24</b>

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (200-375°C)	Segundo tramo (375-550°C)
n	1.2 <b>1.5</b>	0.8 <b>1</b>	0.8 <b>0.8</b>	0.8 <b>0.8</b>
R <sup>2</sup>	0.944 <b>0.965</b>	0.987 <b>0.979</b>	0.987 <b>0.994</b>	0.984 <b>0.984</b>
Ea (KJ/mol)	15.78 <b>25.64</b>	22.85 <b>30.38</b>	33.69 <b>41.07</b>	27.82 <b>27.41</b>

**Tabla 3.76: Procesos de pirólisis y gasificación a 50°C/min**

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (260-340°C)
n	1.5 <b>1.2</b>	1 <b>1</b>	0.8 <b>0.8</b>
R <sup>2</sup>	0.931 <b>0.931</b>	0.984 <b>0.988</b>	0.956 <b>0.945</b>
Ea (KJ/mol)	18.49 <b>12.86</b>	25.86 <b>25.56</b>	52.05 <b>48.33</b>

Parámetros cinéticos	Segundo tramo (340-425°C)	Tercer tramo (425-600°C)
n	0.8 <b>0.8</b>	0.8 <b>0.8</b>
R <sup>2</sup>	0.977 <b>0.976</b>	0.961 <b>0.971</b>
Ea (KJ/mol)	44.04 <b>43.63</b>	15.67 <b>16.42</b>

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (200-350°C)
n	1.5 <b>1</b>	1 <b>1</b>	0.8 <b>0.8</b>
R <sup>2</sup>	0.929 <b>0.884</b>	0.981 <b>0.975</b>	0.891 <b>0.936</b>
Ea (KJ/mol)	17.10 <b>12.70</b>	24.79 <b>27.91</b>	31.07 <b>40.20</b>

Parámetros cinéticos	Segundo tramo (350-450°C)	Tercer tramo (450-550°C)
n	0.8 <b>0.8</b>	0.8 <b>0.8</b>
R <sup>2</sup>	0.972 <b>0.962</b>	0.885 <b>0.884</b>
Ea (KJ/mol)	31.95 <b>30.67</b>	25.25 <b>28.80</b>

**Tabla 3.77: Procesos de pirólisis y gasificación a 80°C/min**

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (200-450°C)	Segundo tramo (450-650°C)
n	1 <b>1.2</b>	1 <b>1</b>	0.8 <b>0.8</b>	0.8 <b>0.8</b>
R <sup>2</sup>	0.968 <b>0.938</b>	0.981 <b>0.984</b>	0.923 <b>0.939</b>	0.983 <b>0.964</b>
Ea (KJ/mol)	11.32 <b>14.15</b>	22.41 <b>23.94</b>	25.35 <b>27.69</b>	12.30 <b>13.29</b>

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (225-475°C)	Segundo tramo (475-590°C)
n	1.5 <b>1.2</b>	1 <b>1</b>	0.8 <b>0.8</b>	0.8 <b>0.8</b>
R <sup>2</sup>	0.930 <b>0.946</b>	0.985 <b>0.985</b>	0.989 <b>0.990</b>	0.905 <b>0.961</b>
Ea (KJ/mol)	16.54 <b>15.45</b>	25.28 <b>25.42</b>	28.85 <b>29.24</b>	21.28 <b>57.48</b>

**Tabla 3.78: Procesos de pirólisis y gasificación a 100°C/min**

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (250-435°C)	Segundo tramo (435-650°C)
n	1.2 <b>1.2</b>	1 <b>1</b>	0.8 <b>0.8</b>	0.8 <b>0.8</b>
R <sup>2</sup>	0.929 <b>0.943</b>	0.991 <b>0.991</b>	0.968 <b>0.971</b>	0.973 <b>0.974</b>
Ea (KJ/mol)	13.13 <b>14.22</b>	26.87 <b>27.44</b>	34.43 <b>35.48</b>	16.82 <b>16.95</b>

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (200-500°C)	Segundo tramo (500-590°C)
n	1.2 <b>1.5</b>	1 <b>1</b>	0.8 <b>0.8</b>	0.8 <b>0.8</b>
R <sup>2</sup>	0.841 <b>0.746</b>	0.983 <b>0.984</b>	0.984 <b>0.978</b>	0.892 <b>0.920</b>
Ea (KJ/mol)	13.01 <b>13.65</b>	28.54 <b>28.17</b>	30.55 <b>29.48</b>	26.86 <b>25.32</b>

Como puede verse, en primer lugar, se comparan los datos para los experimentos realizados a la misma velocidad de calentamiento (*en negro*: primer ensayo; *en azul*: segundo ensayo).

Se observa que los mejores ajustes de los datos (mayores valores del coeficiente de correlación) se dan de forma global al eliminar las pérdidas de humedad y CO<sub>2</sub>. Debido a esto, la discusión de resultados se realizará a partir de dichos datos.

Para la velocidad de calentamiento de 10°C/min, las menores energías de activación se encuentran en el proceso de gasificación. En cuanto a los ajustes, se observa que los valores más bajos se obtienen también en dicho proceso.

En el caso de la velocidad de calentamiento de 50°C/min, no se aprecian diferencias significativas entre los experimentos realizados en lo referente a las energías de activación. En cuanto a los ajustes, se observa que los mejores valores se obtienen en el proceso de pirólisis.

Para la velocidad de calentamiento de 80°C/min, podría decirse, que la energía de activación aumenta ligeramente al introducir aire en el proceso.

En el caso de la velocidad de calentamiento de 100°C/min, también se observa que las energías de activación son similares, aumentando ligeramente al introducir aire en el proceso, y los mejores ajustes se dan en el proceso de pirólisis.

El orden de reacción con el que se obtienen los mayores ajustes, es orden 1 en pirólisis a cualquier velocidad de calentamiento, mientras que en gasificación a bajas velocidades (10°C/min) el orden es de 0.8, y a partir de 50°C/min el orden es 1.

### 3.5.2 Comparación a distinta velocidad de calentamiento.

A continuación se muestran los resultados anteriores de los procesos para distinta velocidad de calentamiento.

**Tabla 3.79: Proceso de combustión a 10°C/min**

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (200-375°C)	Segundo tramo (375-550°C)
n	1.2 <b>1.5</b>	0.8 <b>1</b>	0.8 <b>0.8</b>	0.8 <b>0.8</b>
R <sup>2</sup>	0.944 <b>0.965</b>	0.987 <b>0.979</b>	0.987 <b>0.994</b>	0.984 <b>0.984</b>
Ea (KJ/mol)	15.78 <b>25.64</b>	22.85 <b>30.38</b>	33.69 <b>41.07</b>	27.82 <b>27.41</b>

**Tabla 3.80: Procesos de pirólisis a 10, 50, 80 y 100°C/min**

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (225-390°C)	Segundo tramo (390-550°C)
n	1.2 <b>1.5</b>	1 <b>1</b>	0.8 <b>0.8</b>	0.8 <b>0.8</b>
R <sup>2</sup>	0.952 <b>0.945</b>	0.989 <b>0.989</b>	0.986 <b>0.987</b>	0.979 <b>0.973</b>
Ea (KJ/mol)	13.32 <b>15.72</b>	25.19 <b>25.18</b>	33.87 <b>33.82</b>	16.09 <b>17.47</b>

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (260-340°C)
n	1.5 <b>1.2</b>	1 <b>1</b>	0.8 <b>0.8</b>
R <sup>2</sup>	0.931 <b>0.931</b>	0.984 <b>0.988</b>	0.956 <b>0.945</b>
Ea (KJ/mol)	18.49 <b>12.86</b>	25.86 <b>25.56</b>	52.05 <b>48.33</b>

Parámetros cinéticos	Segundo tramo (340-425°C)	Tercer tramo (425-600°C)
n	0.8 <b>0.8</b>	0.8 <b>0.8</b>
R <sup>2</sup>	0.977 <b>0.976</b>	0.961 <b>0.971</b>
Ea (KJ/mol)	44.04 <b>43.63</b>	15.67 <b>16.42</b>

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (200-450°C)	Segundo tramo (450-650°C)
n	1 <b>1.2</b>	1 <b>1</b>	0.8 <b>0.8</b>	0.8 <b>0.8</b>
R <sup>2</sup>	0.968 <b>0.938</b>	0.981 <b>0.984</b>	0.923 <b>0.939</b>	0.983 <b>0.964</b>
Ea (KJ/mol)	11.32 <b>14.15</b>	22.41 <b>23.94</b>	25.35 <b>27.69</b>	12.30 <b>13.29</b>

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (250-435°C)	Segundo tramo (435-650°C)
n	1.2 <b>1.2</b>	1 <b>1</b>	0.8 <b>0.8</b>	0.8 <b>0.8</b>
R <sup>2</sup>	0.929 <b>0.943</b>	0.991 <b>0.991</b>	0.968 <b>0.971</b>	0.973 <b>0.974</b>
Ea (KJ/mol)	13.13 <b>14.22</b>	26.87 <b>27.44</b>	34.43 <b>35.48</b>	16.82 <b>16.95</b>

**Tabla 3.81: Procesos de gasificación a 10, 50, 80 y 100°C/min**

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (200-380°C)	Segundo tramo (380-575°C)
n	1 <b>1</b>	0.8 <b>0.8</b>	0.8 <b>0.8</b>	0.8 <b>0.8</b>
R <sup>2</sup>	0.939 <b>0.969</b>	0.970 <b>0.970</b>	0.978 <b>0.983</b>	0.914 <b>0.903</b>
Ea (KJ/mol)	12.01 <b>13.79</b>	19.36 <b>19.87</b>	30.13 <b>31.81</b>	25.98 <b>25.24</b>

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (200-350°C)
n	1.5 <b>1</b>	1 <b>1</b>	0.8 <b>0.8</b>
R <sup>2</sup>	0.929 <b>0.884</b>	0.981 <b>0.975</b>	0.891 <b>0.936</b>
Ea (KJ/mol)	17.10 <b>12.70</b>	24.79 <b>27.91</b>	31.07 <b>40.20</b>

Parámetros cinéticos	Segundo tramo (350-450°C)	Tercer tramo (450-550°C)
n	0.8 <b>0.8</b>	0.8 <b>0.8</b>
R <sup>2</sup>	0.972 <b>0.962</b>	0.885 <b>0.884</b>
Ea (KJ/mol)	31.95 <b>30.67</b>	25.25 <b>28.80</b>

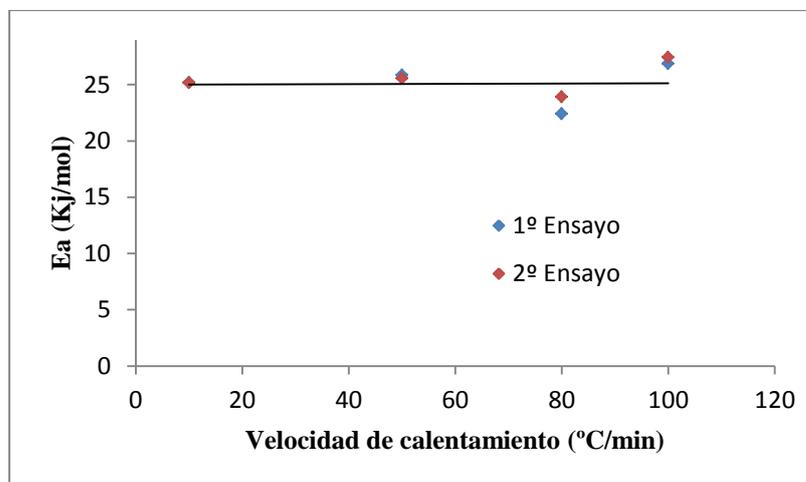
Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (225-475°C)	Segundo tramo (475-590°C)
n	1.5 <b>1.2</b>	1 <b>1</b>	0.8 <b>0.8</b>	0.8 <b>0.8</b>
R <sup>2</sup>	0.930 <b>0.946</b>	0.985 <b>0.985</b>	0.989 <b>0.990</b>	0.905 <b>0.961</b>
Ea (KJ/mol)	16.54 <b>15.45</b>	25.28 <b>25.42</b>	28.85 <b>29.24</b>	21.28 <b>57.48</b>

Parámetros cinéticos	Zona de reacción global	Zona de reacción global (sin agua y CO <sub>2</sub> )	Primer tramo (200-500°C)	Segundo tramo (500-590°C)
n	1.2 <b>1.5</b>	1 <b>1</b>	0.8 <b>0.8</b>	0.8 <b>0.8</b>
R <sup>2</sup>	0.841 <b>0.746</b>	0.983 <b>0.984</b>	0.984 <b>0.978</b>	0.892 <b>0.920</b>
Ea (KJ/mol)	13.01 <b>13.65</b>	28.54 <b>28.17</b>	30.55 <b>29.48</b>	26.86 <b>25.32</b>

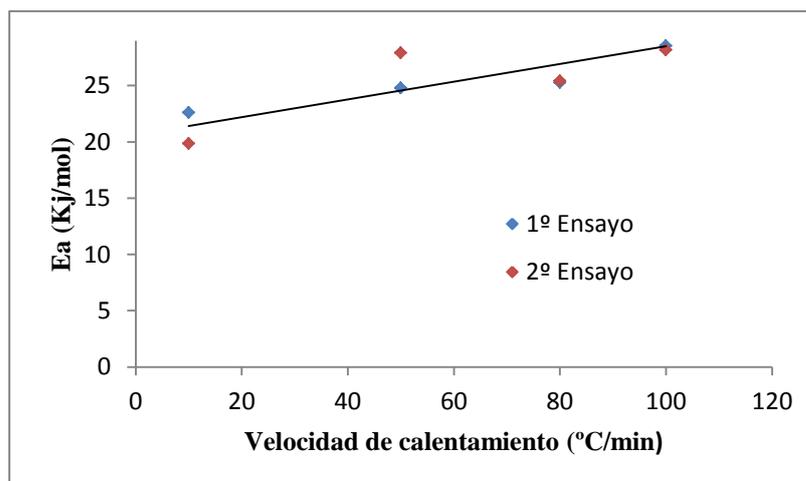
Para poder comparar los datos de pirólisis y gasificación, se realiza una comparación gráfica de las energías de activación para ambos procesos a distinta velocidad de calentamiento para el mejor ajuste encontrado (ajuste global sin humedad y CO<sub>2</sub>) y

para un mismo orden de reacción ( $n=1$ ). Esto se lleva a cabo para los dos ensayos realizados.

### Pirólisis



### Gasificación



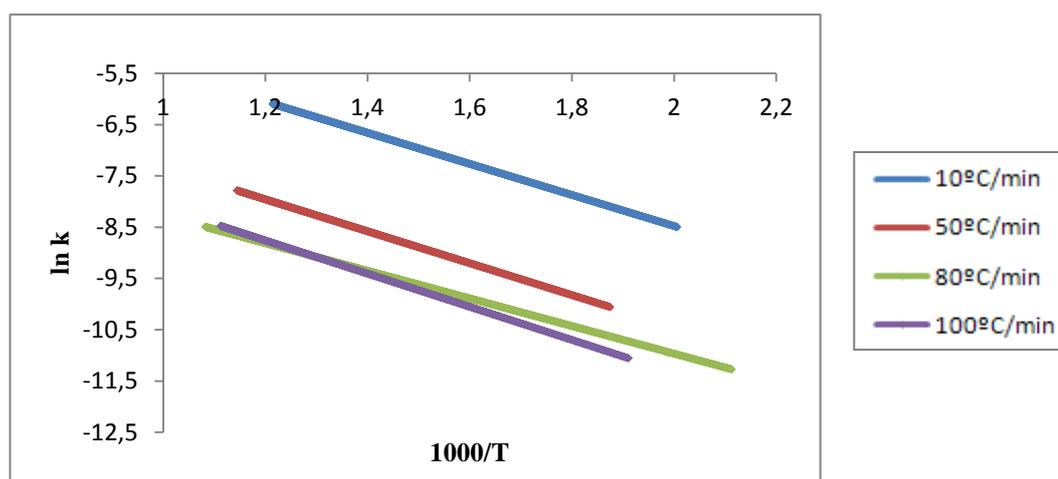
Como puede observarse, en el proceso de pirólisis no se aprecia apenas modificación en las energías de activación al aumentar la velocidad de calentamiento, mientras que en el proceso de gasificación se observa un aumento de la energía de activación con el aumento de la velocidad de calentamiento.

Posteriormente se procede a la determinación de los factores preexponenciales de ambos procesos para cada velocidad de calentamiento. Se realiza la representación del logaritmo neperiano de la constante cinética frente a  $1000/T$  para los ensayos

realizados en ambos procesos. Es importante señalar, que las ecuaciones de las que se calcula la ordenada en el origen (b) se obtienen para un mismo orden de reacción [(n=1) ver Anexos].

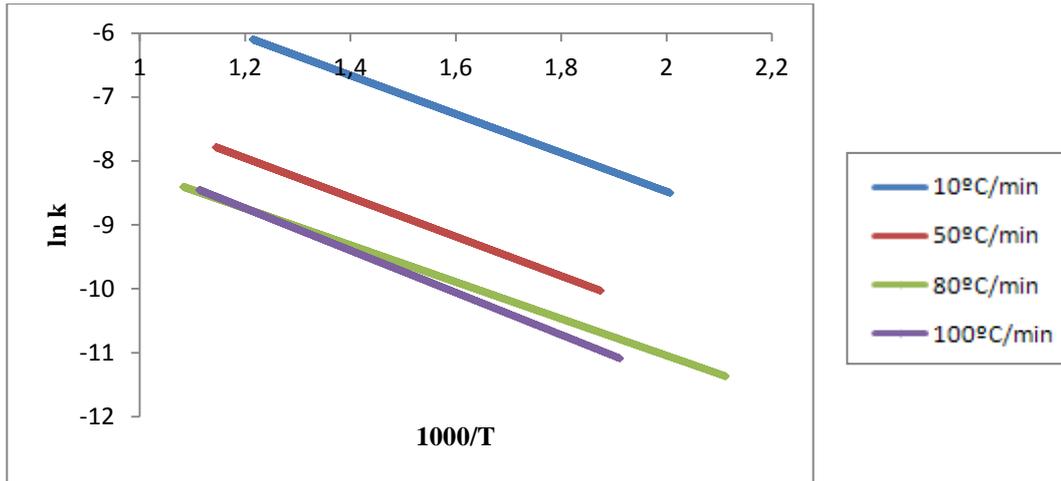
**Tabla 3.82: Pirólisis (1°Ensayo)**

	b (n=1)	Ea (J/mol)	R (J/mol)	$\beta$ (min/°K)	$k_0$ (min <sup>-1</sup> )
<b>10°C/min</b>	-8.1344	25185.60	8.314	0.100	0.08884
	b (n=1)	Ea (J/mol)	R (J/mol)	$\beta$ (min/°K)	$k_0$ (min <sup>-1</sup> )
<b>50°C/min</b>	-8.357	25860.70	8.314	0.020	0.01460
	b (n=1)	Ea (J/mol)	R (J/mol)	$\beta$ (min/°K)	$k_0$ (min <sup>-1</sup> )
<b>80°C/min</b>	-9.0946	22414.54	8.314	0.013	0.00378
	b (n=1)	Ea (J/mol)	R (J/mol)	$\beta$ (min/°K)	$k_0$ (min <sup>-1</sup> )
<b>100°C/min</b>	-8.3588	26866.69	8.314	0.010	0.00757



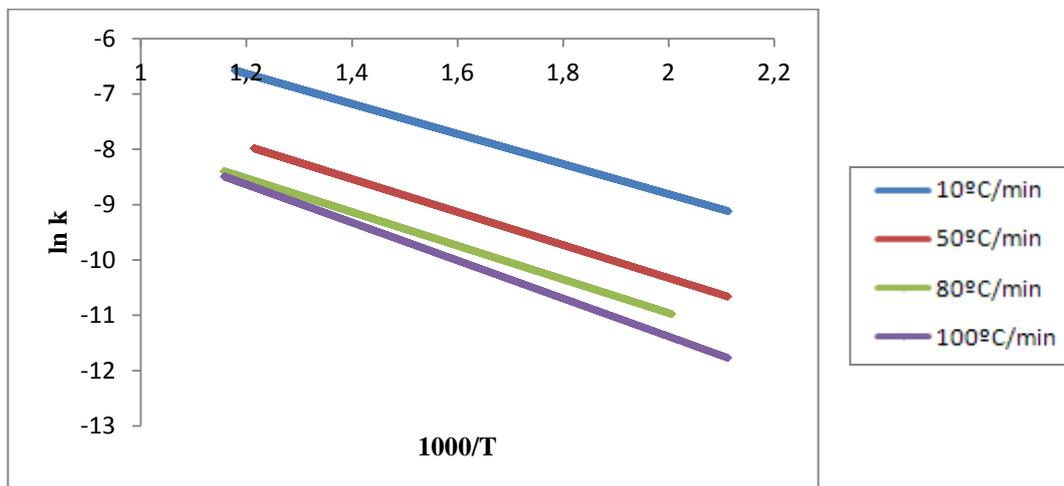
**Tabla 3.83: Pirólisis (2°Ensayo)**

	b (n=1)	Ea (J/mol)	R (J/mol)	$\beta$ (min/°K)	$k_0$ (min <sup>-1</sup> )
<b>10°C/min</b>	-8.135	25183.11	8.314	0.100	0.08881
	b (n=1)	Ea (J/mol)	R (J/mol)	$\beta$ (min/°K)	$k_0$ (min <sup>-1</sup> )
<b>50°C/min</b>	-8.386	25558.07	8.314	0.020	0.01403
	b (n=1)	Ea (J/mol)	R (J/mol)	$\beta$ (min/°K)	$k_0$ (min <sup>-1</sup> )
<b>80°C/min</b>	-8.871	23935.17	8.314	0.013	0.00505
	b (n=1)	Ea (J/mol)	R (J/mol)	$\beta$ (min/°K)	$k_0$ (min <sup>-1</sup> )
<b>100°C/min</b>	-8.277	27437.86	8.314	0.010	0.00839



**Tabla 3.84: Gasificación (1º Ensayo)**

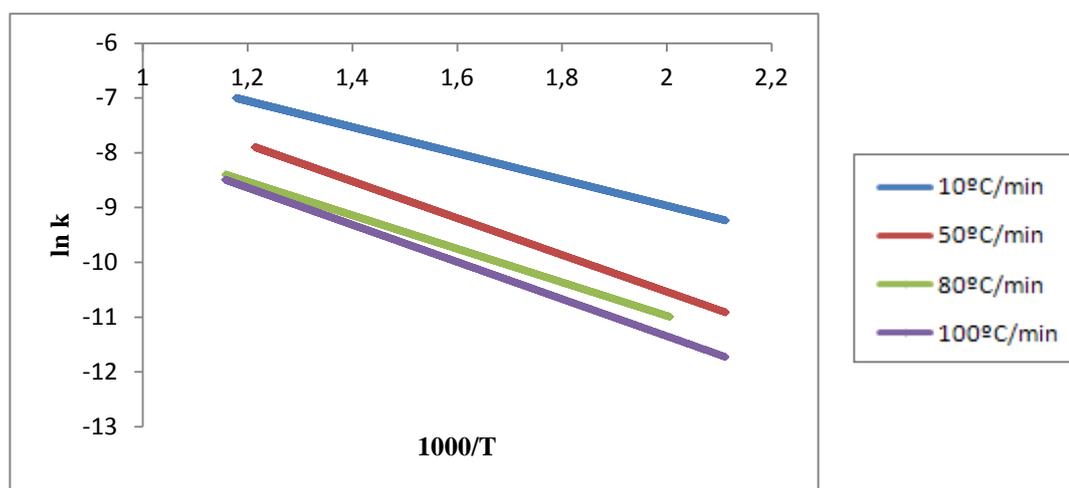
	b (n=1)	Ea (J/mol)	R (J/mol)	$\beta$ (min/°K)	ko (min <sup>-1</sup> )
<b>10°C/min</b>	-8.976	22612.42	8.314	0.100	0.03438
<b>50°C/min</b>	-8.449	24794.01	8.314	0.020	0.01277
<b>80°C/min</b>	-8.513	25277.05	8.314	0.013	0.00763
<b>100°C/min</b>	-8.052	28535.31	8.314	0.010	0.01094



**Tabla 3.85: Gasificación (2º Ensayo)**

	b (n=1)	Ea (J/mol)	R (J/mol)	$\beta$ (min/°K)	ko (min <sup>-1</sup> )
<b>10°C/min</b>	-9.661	19871.29	8.314	0.100	0.01523

	b (n=1)	Ea (J/mol)	R (J/mol)	$\beta$ (min/°K)	ko (min <sup>-1</sup> )
<b>50°C/min</b>	-8.027	27910.10	8.314	0.020	0.02192
	b (n=1)	Ea (J/mol)	R (J/mol)	$\beta$ (min/°K)	ko (min <sup>-1</sup> )
<b>80°C/min</b>	-8.502	25424.21	8.314	0.013	0.00776
	b (n=1)	Ea (J/mol)	R (J/mol)	$\beta$ (min/°K)	ko (min <sup>-1</sup> )
<b>100°C/min</b>	-8.093	28166.17	8.314	0.010	0.01036

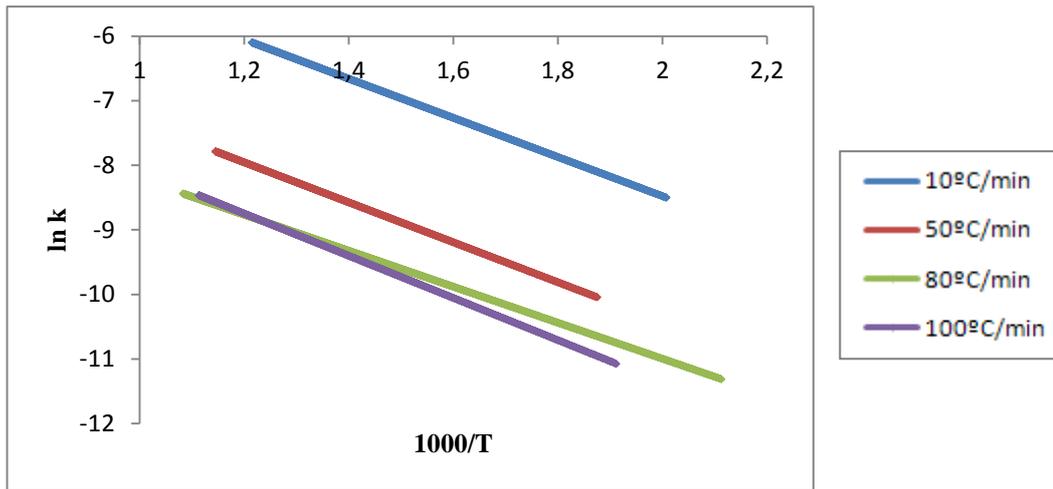


Como puede verse en los resultados mostrados, la reproducibilidad es muy buena tanto en pirólisis como en gasificación.

A continuación se muestran los datos obtenidos para los valores medios de ambos ensayos.

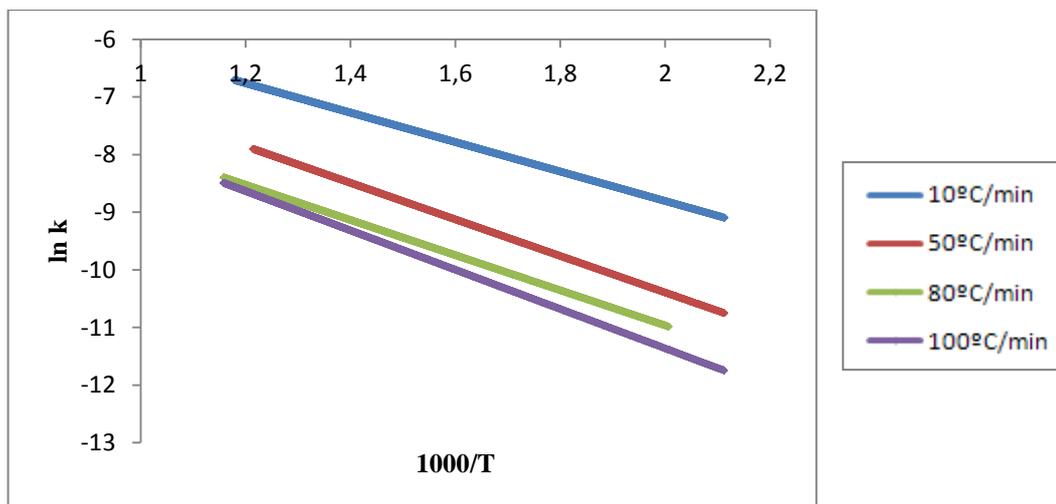
**Tabla 3.86: Pirólisis**

	b (n=1)	Ea (J/mol)	R (J/mol)	$\beta$ (min/°K)	ko (min <sup>-1</sup> )
<b>10°C/min</b>	-8.135	25184.35	8.314	0.100	0.08882
	b (n=1)	Ea (J/mol)	R (J/mol)	$\beta$ (min/°K)	ko (min <sup>-1</sup> )
<b>50°C/min</b>	-8.371	25709.38	8.314	0.100	0.01432
	b (n=1)	Ea (J/mol)	R (J/mol)	$\beta$ (min/°K)	ko (min <sup>-1</sup> )
<b>80°C/min</b>	-8.983	23174.86	8.314	0.100	0.00442
	b (n=1)	Ea (J/mol)	R (J/mol)	$\beta$ (min/°K)	ko (min <sup>-1</sup> )
<b>100°C/min</b>	-8.318	27152.28	8.314	0.100	0.00798



**Tabla 3.87: Gasificación**

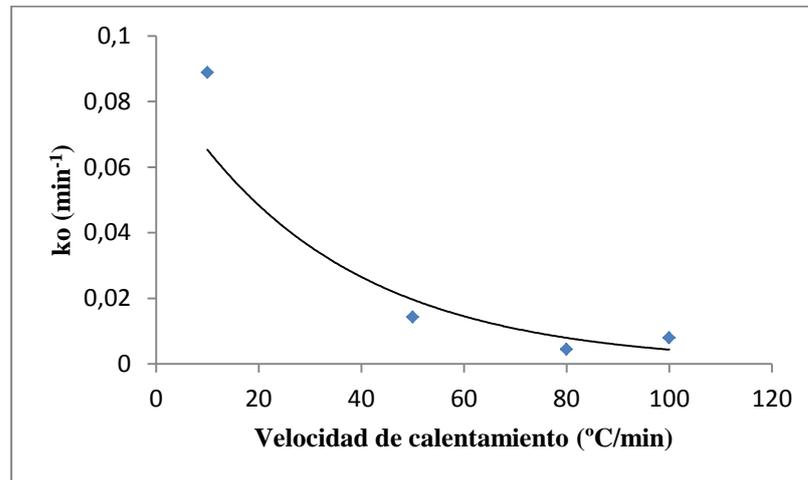
	b (n=1)	Ea (J/mol)	R (J/mol)	$\beta$ (min/°K)	$k_0$ (min <sup>-1</sup> )
<b>10°C/min</b>	-9.319	21241.85	8.314	0.100	0.02481
	b (n=1)	Ea (J/mol)	R (J/mol)	$\beta$ (min/°K)	$k_0$ (min <sup>-1</sup> )
<b>50°C/min</b>	-8.238	26352.05	8.314	0.100	0.01735
	b (n=1)	Ea (J/mol)	R (J/mol)	$\beta$ (min/°K)	$k_0$ (min <sup>-1</sup> )
<b>80°C/min</b>	-8.508	25350.63	8.314	0.100	0.00770
	b (n=1)	Ea (J/mol)	R (J/mol)	$\beta$ (min/°K)	$k_0$ (min <sup>-1</sup> )
<b>100°C/min</b>	-8.072	28350.74	8.314	0.100	0.01065



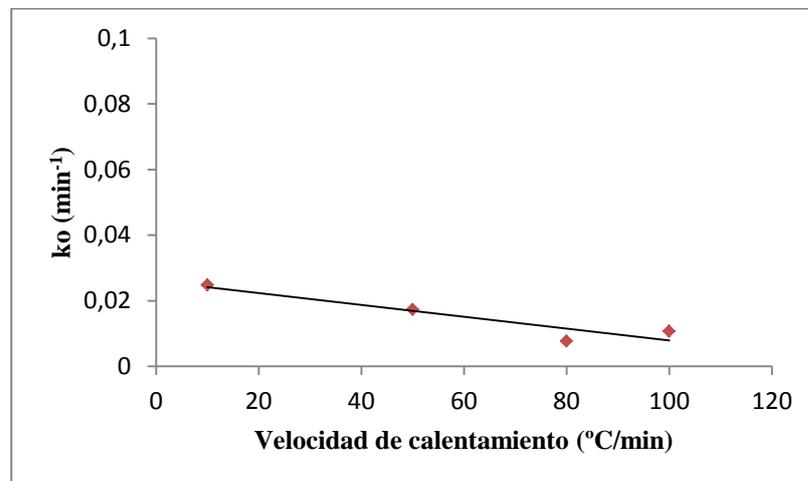
Como era de prever, los resultados no difieren de lo obtenido en cada ensayo por separado.

Para poder comparar los factores preexponenciales de pirólisis y gasificación, se grafican los obtenidos en ambos procesos a distinta velocidad de calentamiento para el mejor ajuste encontrado (ajuste global sin humedad y CO<sub>2</sub>) y para un mismo orden de reacción (n=1).

### Pirólisis

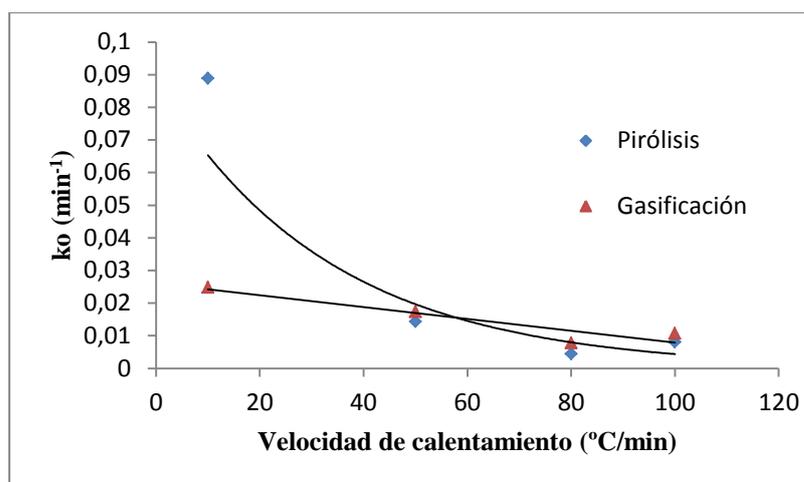


### Gasificación



Puede observarse que el factor preexponencial en pirólisis disminuye bruscamente al pasar de 10 a 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , estabilizándose su valor a velocidades de calentamiento mayores, mientras que en el proceso de gasificación, esta disminución es menos brusca. Los valores obtenidos a velocidades de calentamiento de 80 y 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  son similares tanto en gasificación como en pirólisis.

## Comparación



En esta gráfica puede apreciarse mejor los resultados comparativos ya indicados.

Por último es importante mencionar que el objetivo de realizar el estudio cinético por tramos, consistía en mejorar el ajuste del proceso. Pero como puede observarse, generalmente, el mejor ajuste pertenece a la zona de reacción global sin incluir las pérdidas debidas a la presencia de humedad y  $\text{CO}_2$ ; ya que en aquellos casos en los que hay otra zona de ajuste mayor, dicho ajuste es muy próximo o similar a este. De esta forma, se puede concluir que al realizar el estudio cinético por tramos, no se mejora generalmente el ajuste del proceso produciendo unas diferencias notables.

Un ajuste global de los procesos modela los mismos de una forma simplificada. La observación de los datos de la DTG permite identificar, además de las zonas correspondientes a las pérdidas de humedad y  $\text{CO}_2$ , otras dos zonas de pérdida de peso diferentes, para la combustión, gasificación y pirólisis; las cuales indican que se están produciendo dos tipos de reacciones distintas. Es importante señalar, que en el caso de la velocidad de calentamiento de  $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$  se incluyó un tramo más, pero puesto que la pérdida asociada al segundo tramo es muy próxima a la anterior, podría haberse supuesto como un único tramo.

## **4. CONCLUSIONES**

#### **4. CONCLUSIONES.**

Las principales conclusiones de este trabajo, se muestran a continuación:

- ❖ El método integral de Coats-Redfern describe las pérdidas de peso consideradas en cada proceso con mejor ajuste que el método directo de Arrhenius.
- ❖ La observación de los datos de la DTG permite identificar, además de las zonas correspondientes a las pérdidas de humedad y CO<sub>2</sub>, otras dos zonas de pérdida de masa diferentes, tanto para combustión, como en gasificación y pirólisis; que indican que se están produciendo dos tipos de reacciones distintas.
- ❖ Al realizar el estudio cinético por tramos, no se mejora el ajuste del proceso ya que por lo general, el mejor ajuste, es el ajuste que no incluye las pérdidas debidas a la presencia de agua y CO<sub>2</sub>.
- ❖ Mediante las simulaciones de los datos, se observa que existe una buena concordancia entre los datos experimentales y los obtenidos mediante el modelo.
- ❖ Se han obtenido los parámetros cinéticos (energía de activación, orden de reacción y factor preexponencial) para los procesos de combustión, gasificación y pirólisis, a velocidades de calentamiento comprendidas entre 10 y 100°C/min.
- ❖ Se ha estudiado la variación de las energías de activación, constantes cinéticas y factores preexponenciales; tanto en pirólisis como en gasificación, para las distintas velocidades de calentamiento.

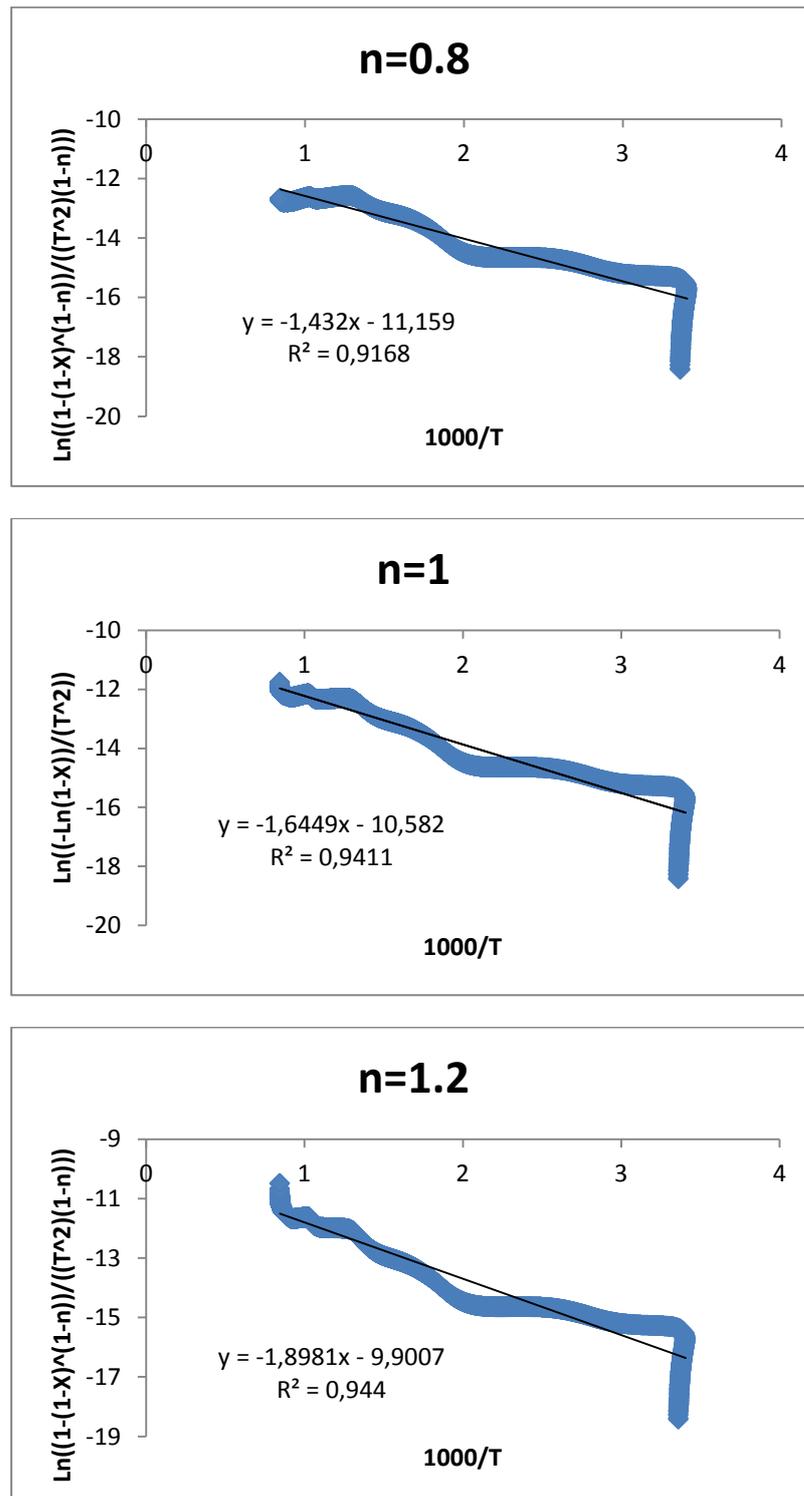
## **5. ANEXOS**

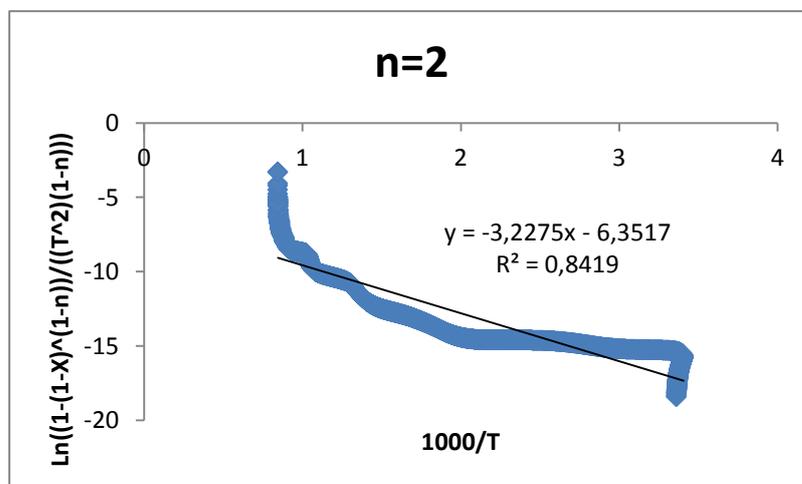
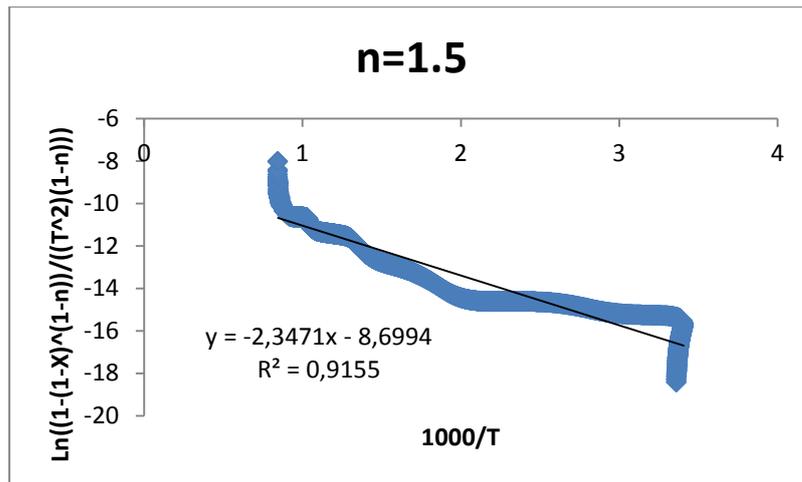
## 5. ANEXOS.

### 5.1 Anexo I: Representaciones para la obtención del orden más adecuado en el proceso de combustión (100% Aire).

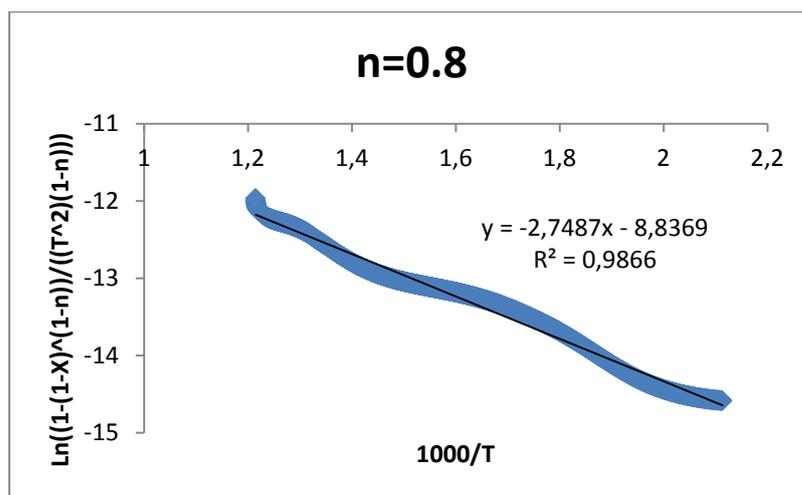
- 10°C/min

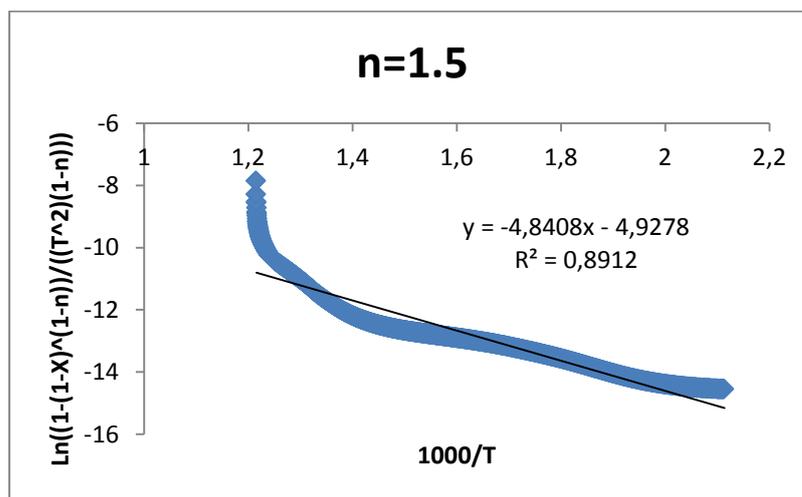
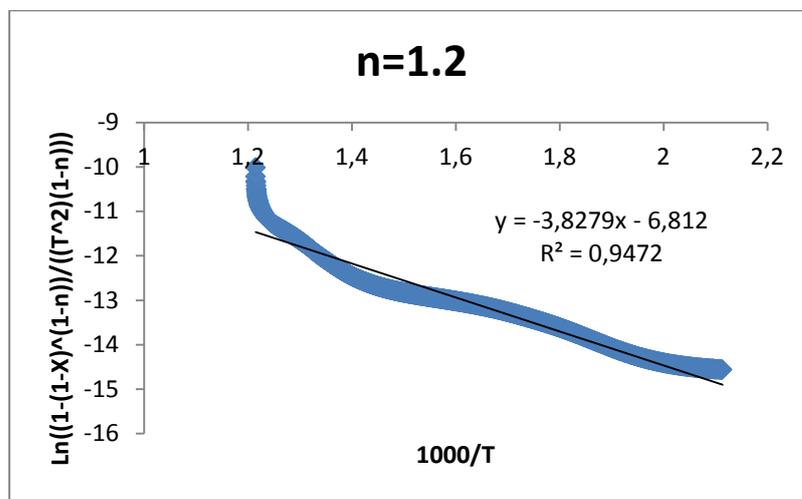
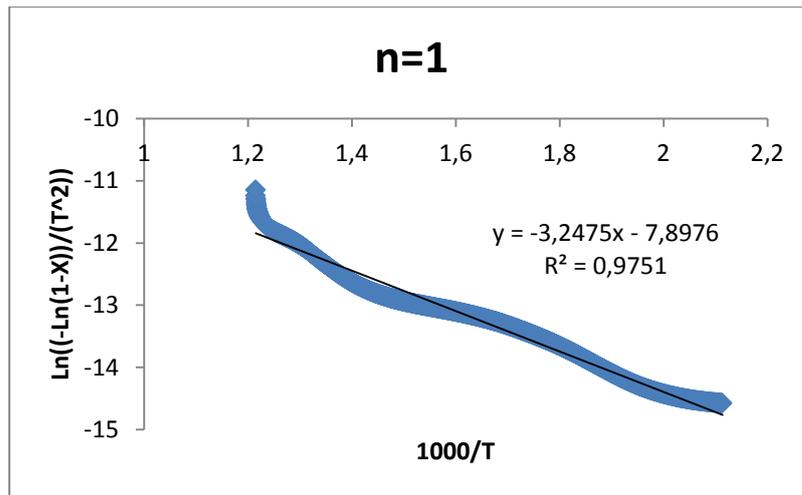
Figura 5.1: Ajuste global

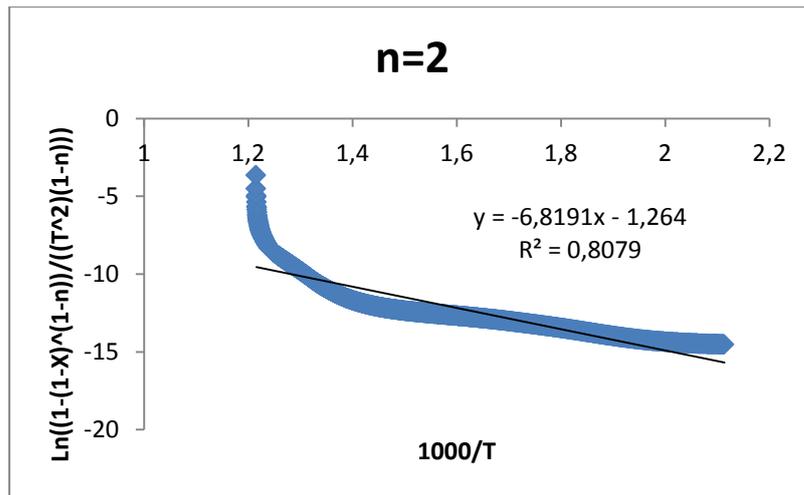




**Figura 5.2: Ajuste global sin humedad y CO<sub>2</sub> (200-550°C)**

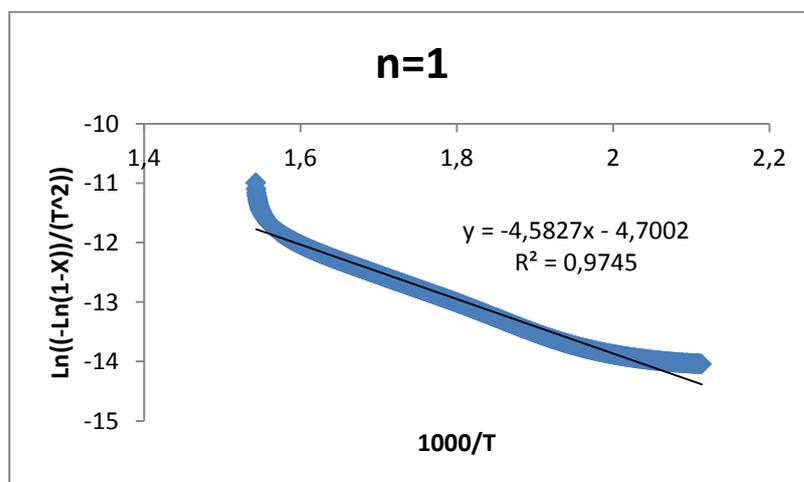
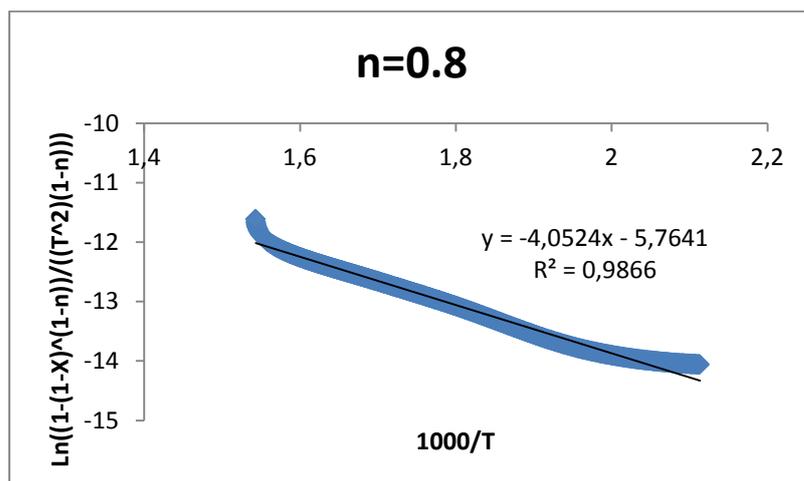






### Ajustes parciales

Figura 5.3: Primer tramo: (200-375°C)



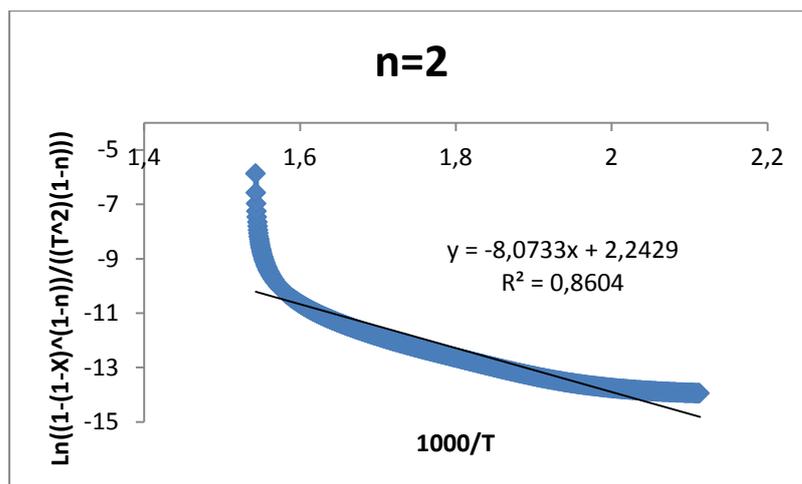
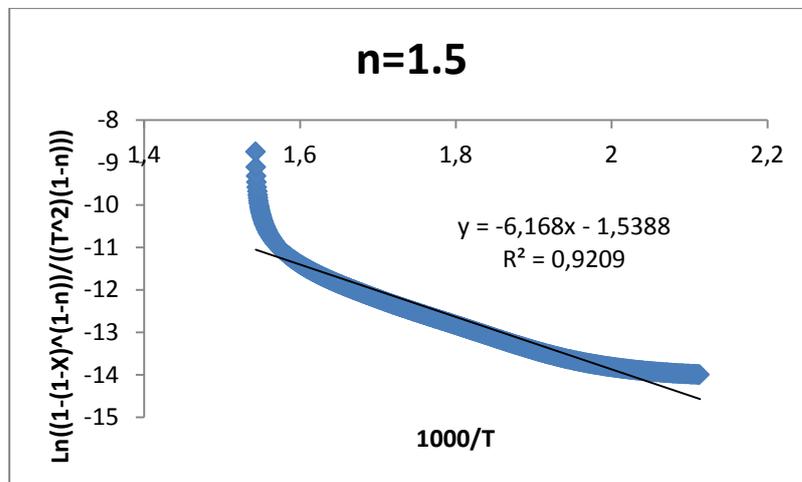
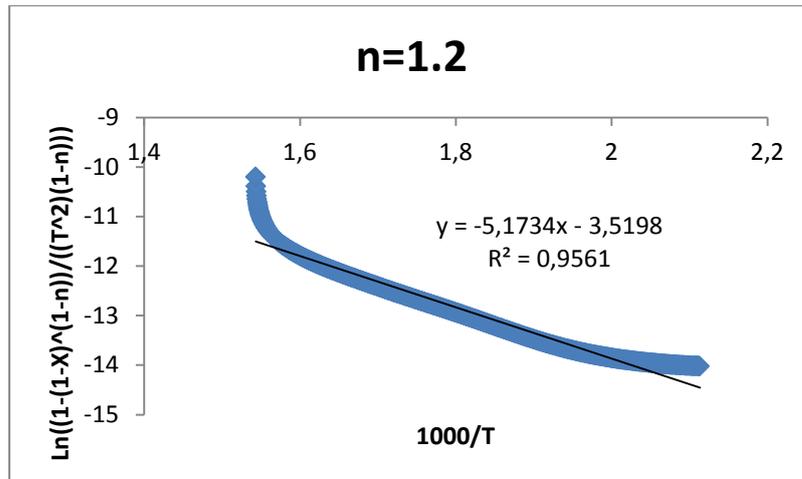
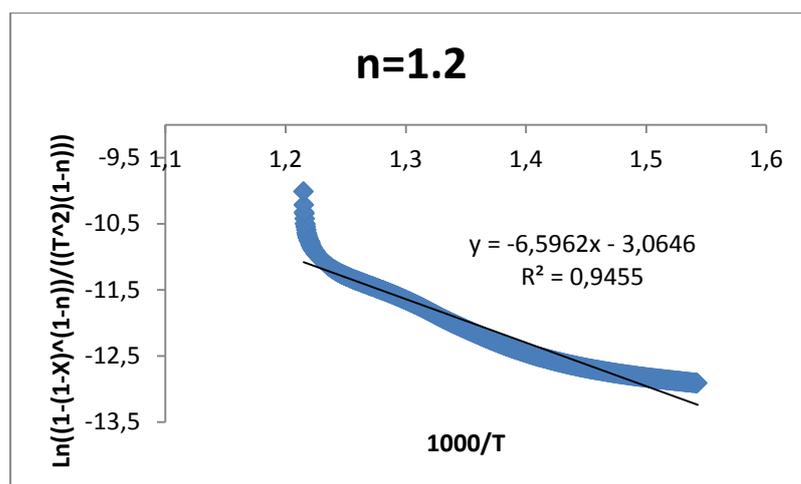
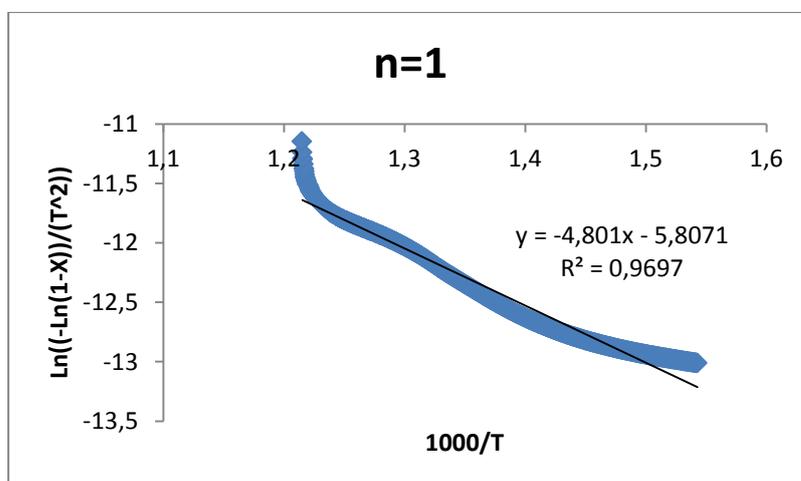
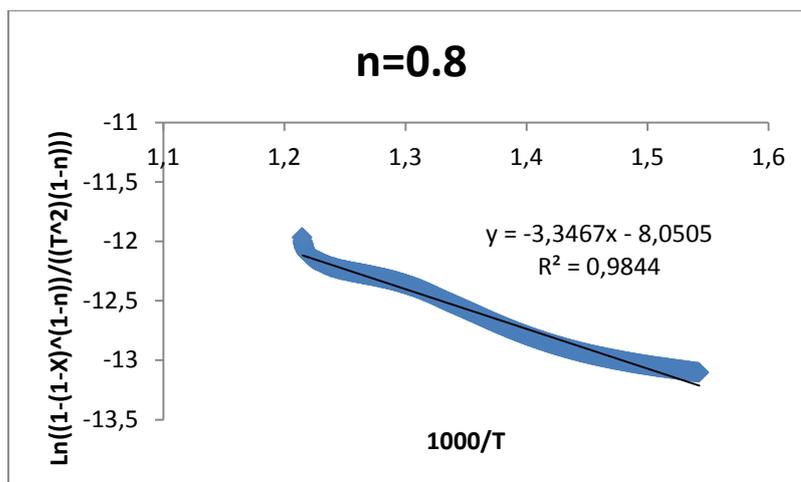
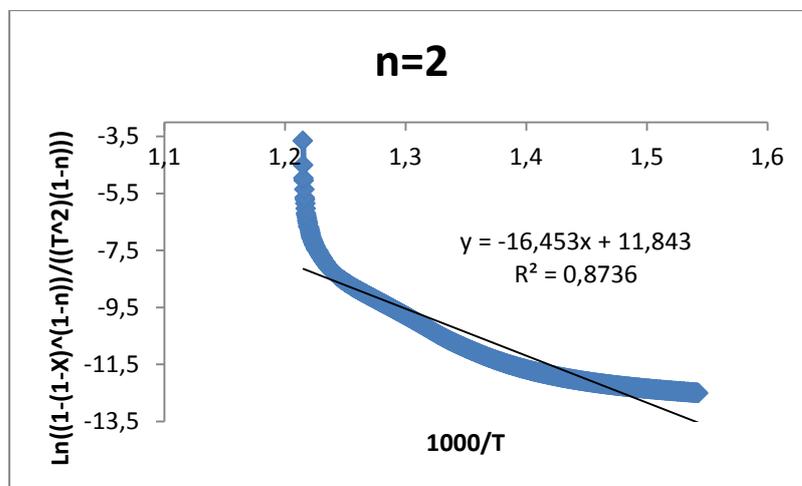
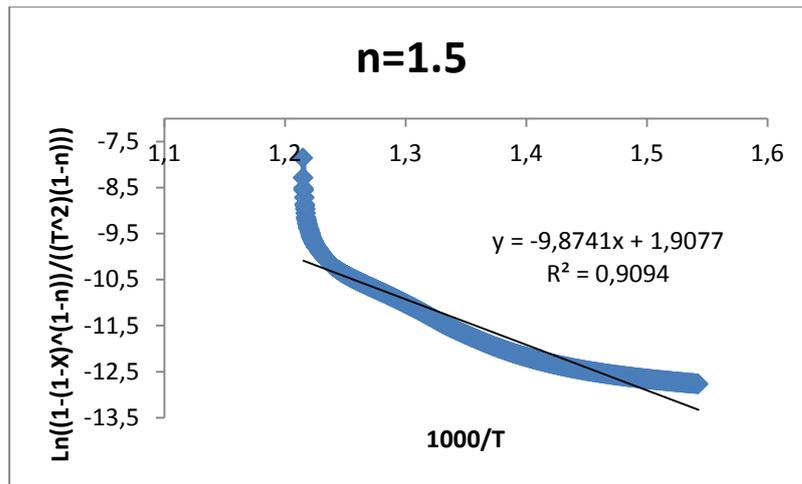


Figura 5.4: Segundo tramo: (375-550°C)

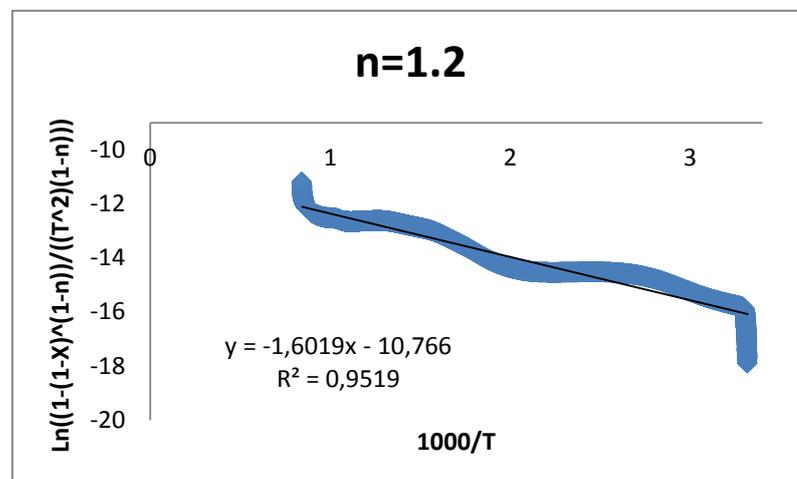
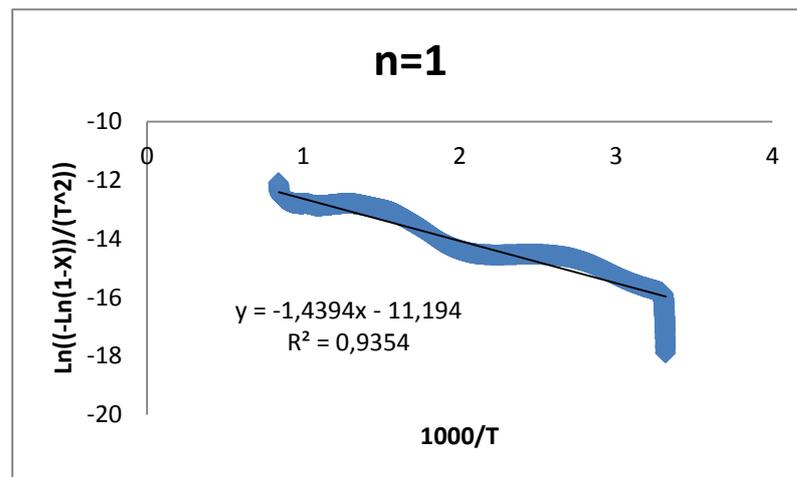
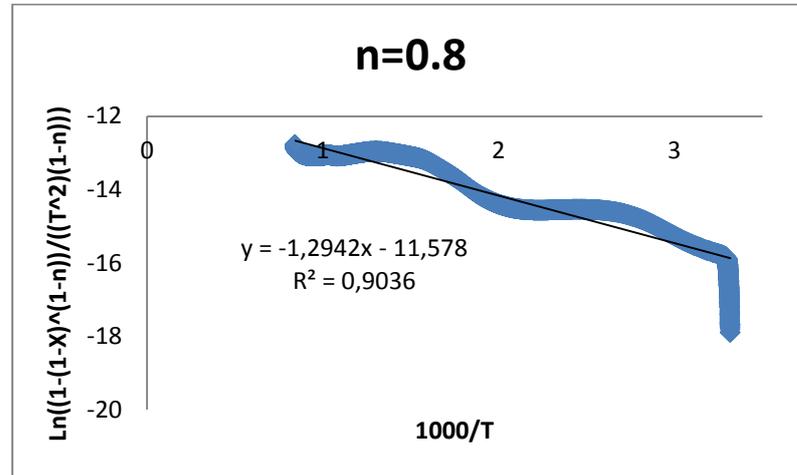


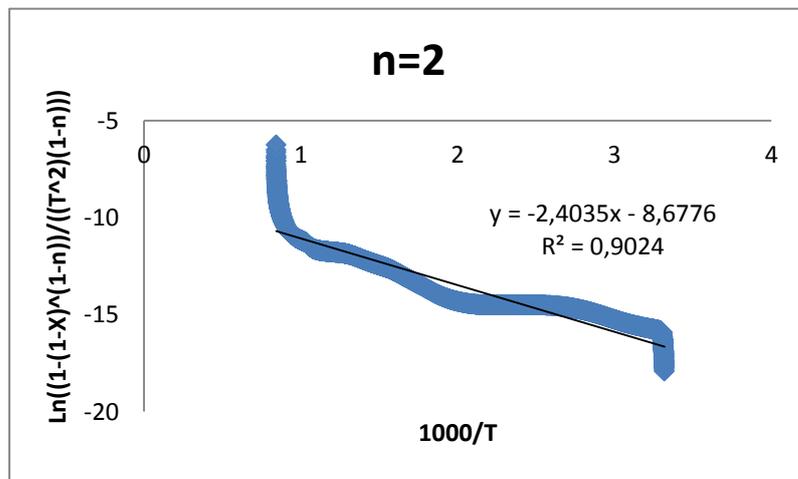
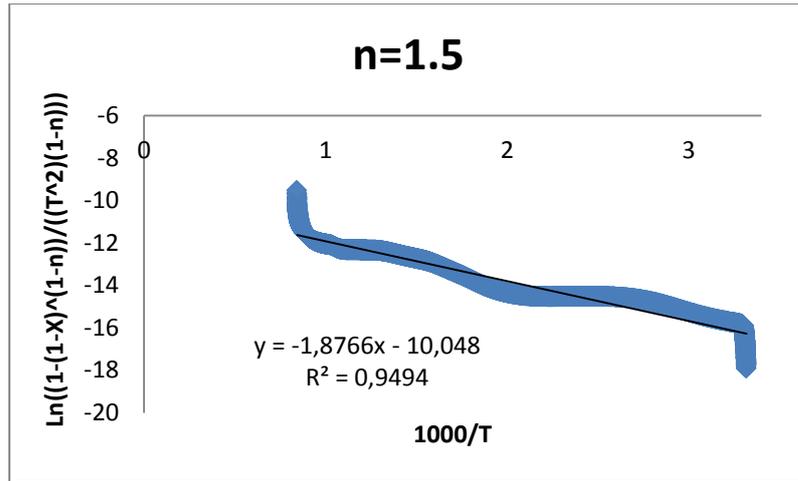


**5.2 Anexo II: Representaciones para la obtención del orden más adecuado en el proceso de pirólisis (100% Helio).**

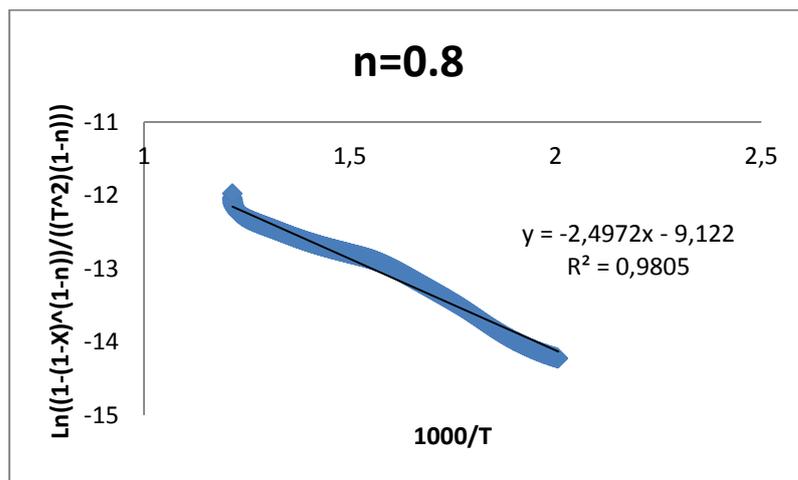
- **10°C/min**

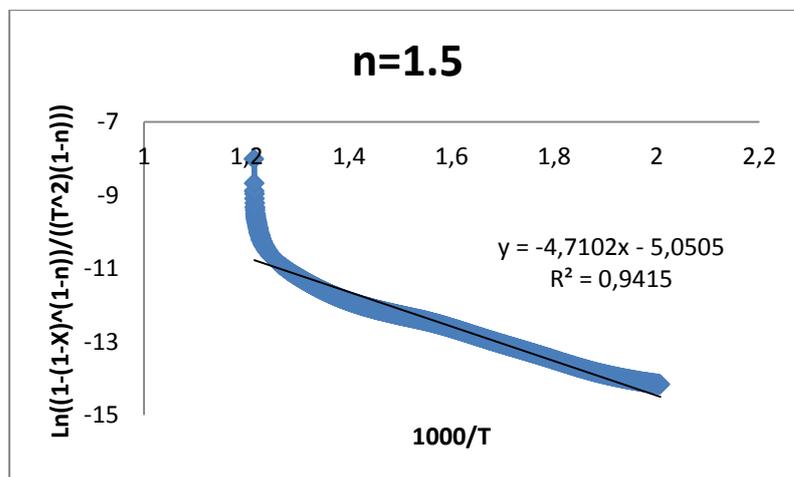
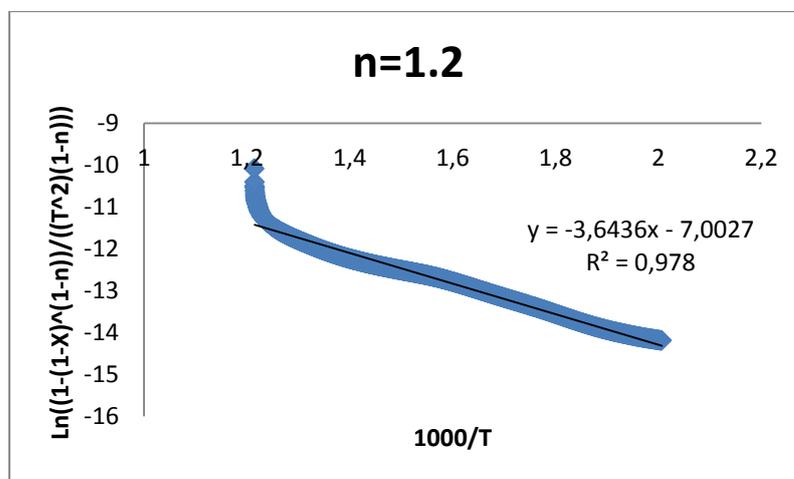
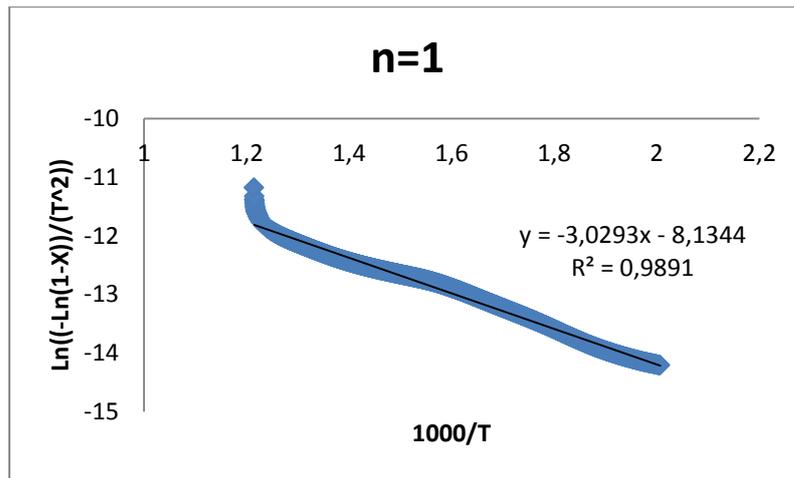
**Figura 5.5: Ajuste global**

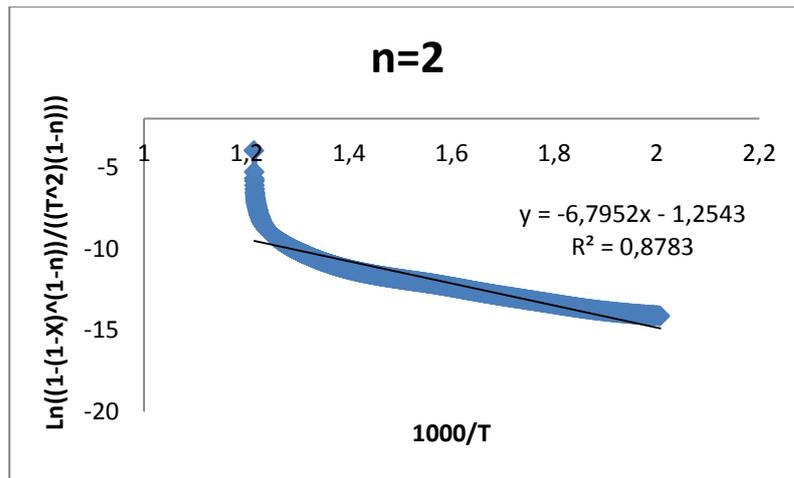




**Figura 5.6: Ajuste global sin humedad y CO<sub>2</sub> (225-550°C)**

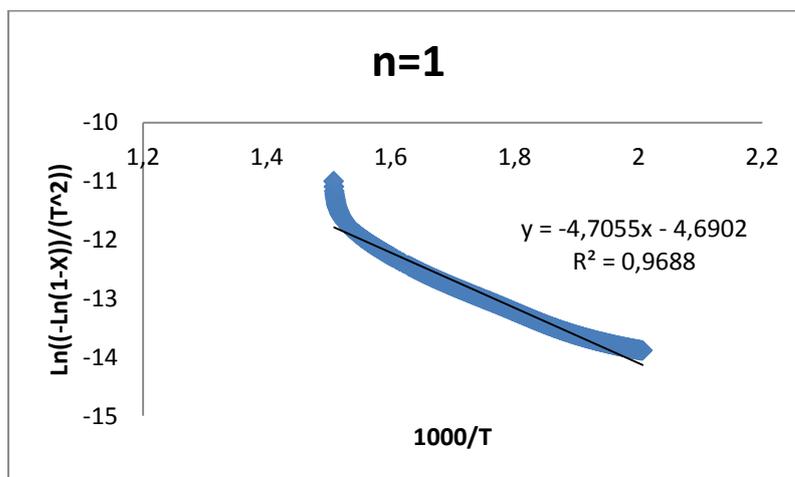
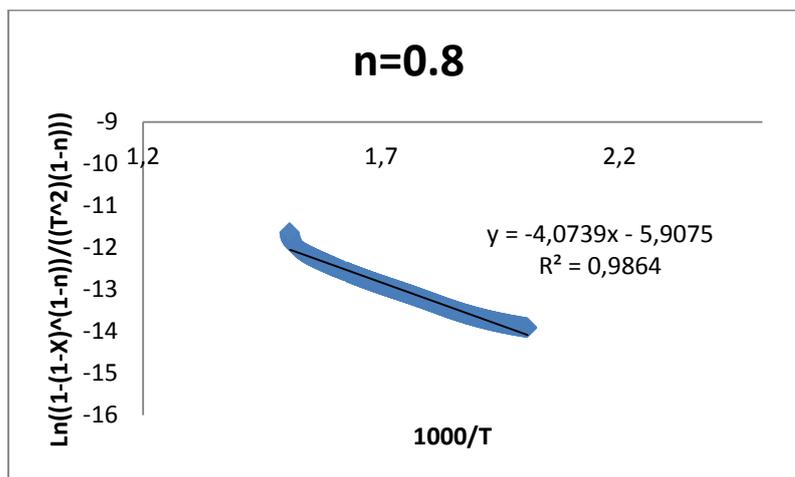






### Ajustes parciales

Figura 5.7: Primer tramo: (225-390°C)



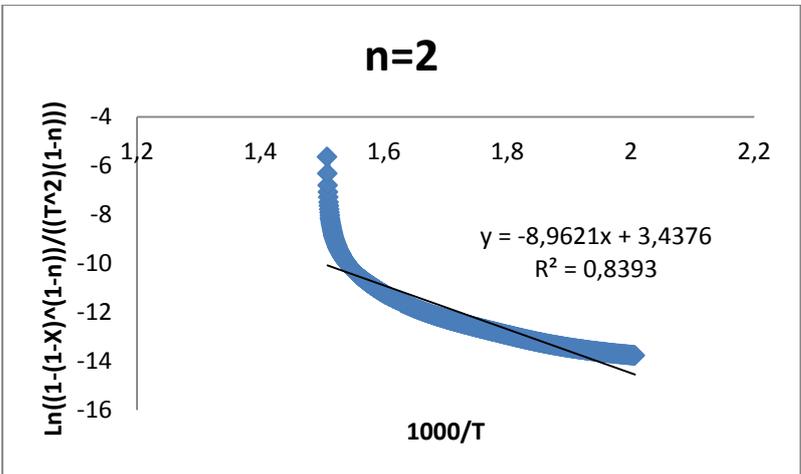
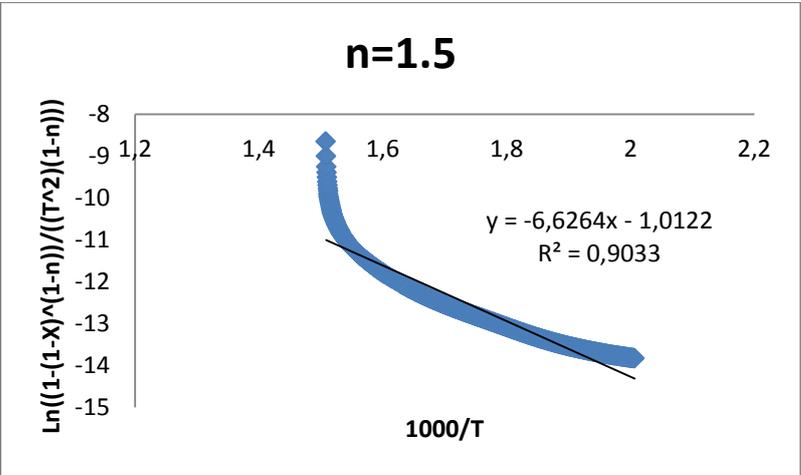
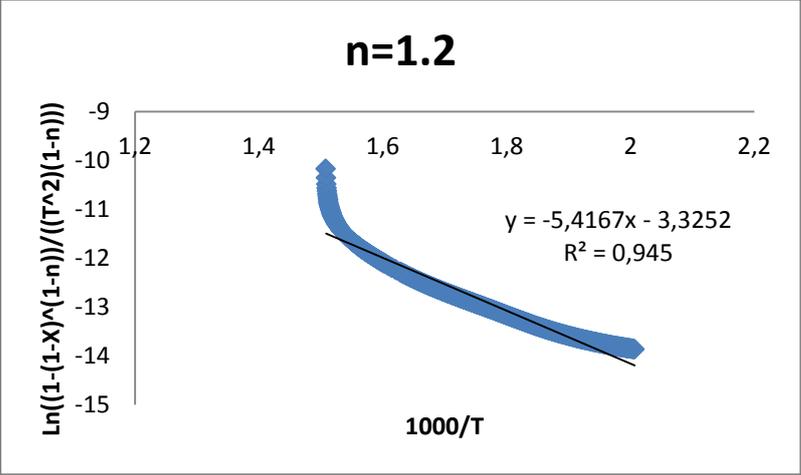
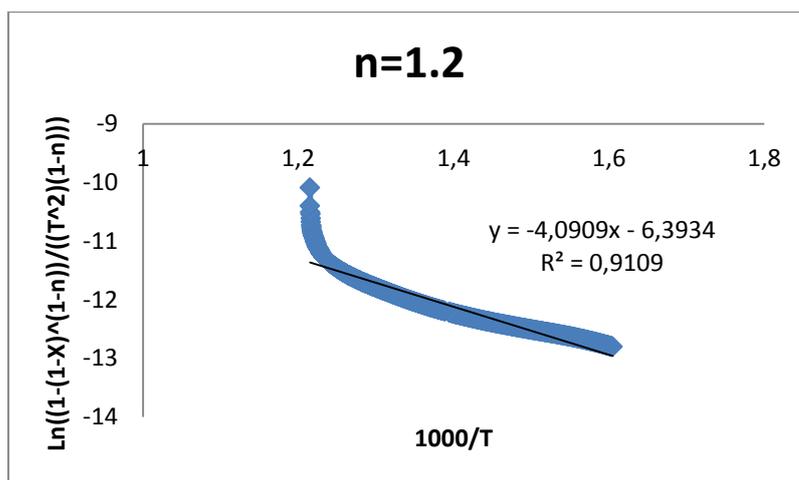
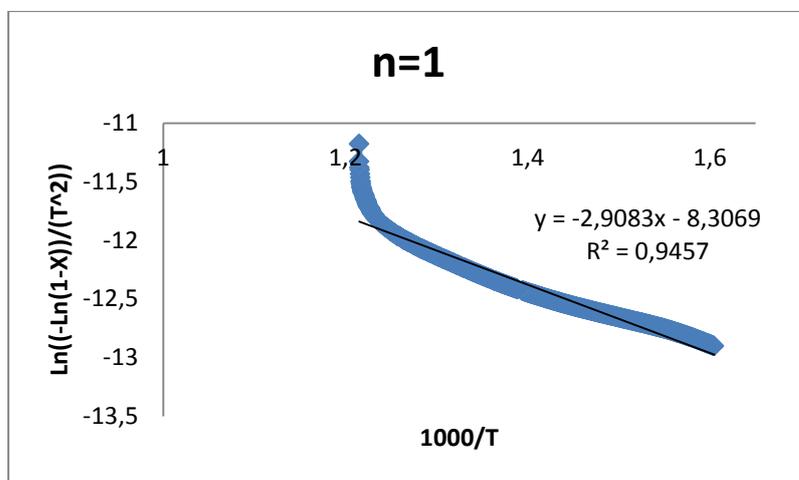
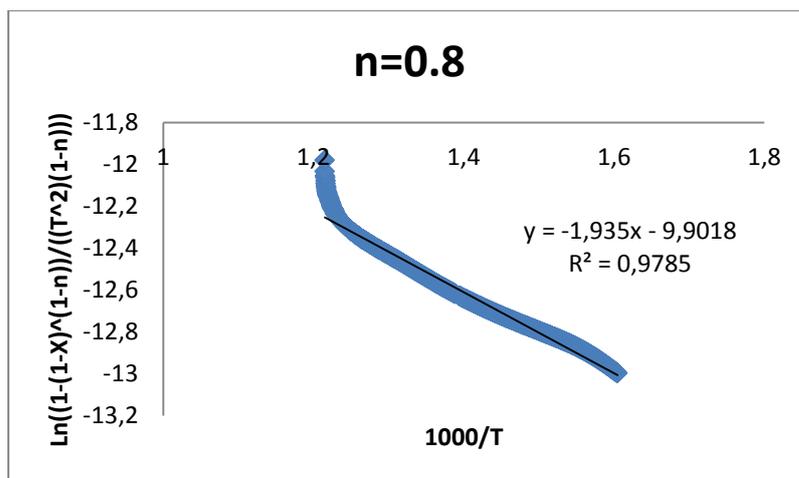
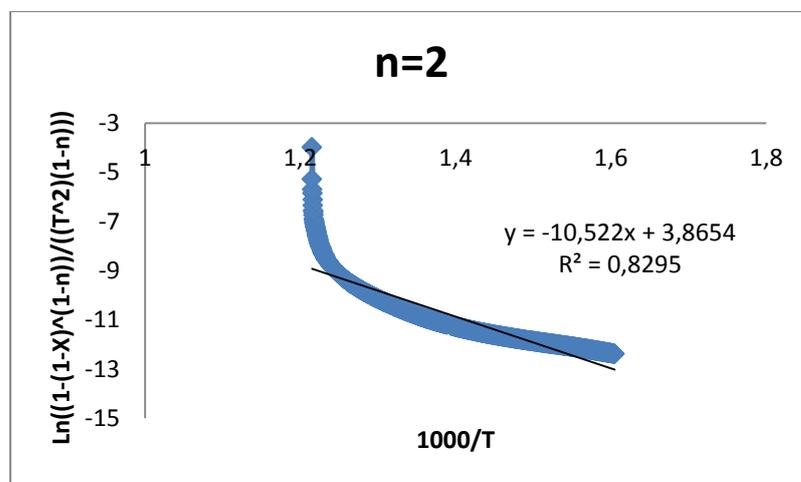
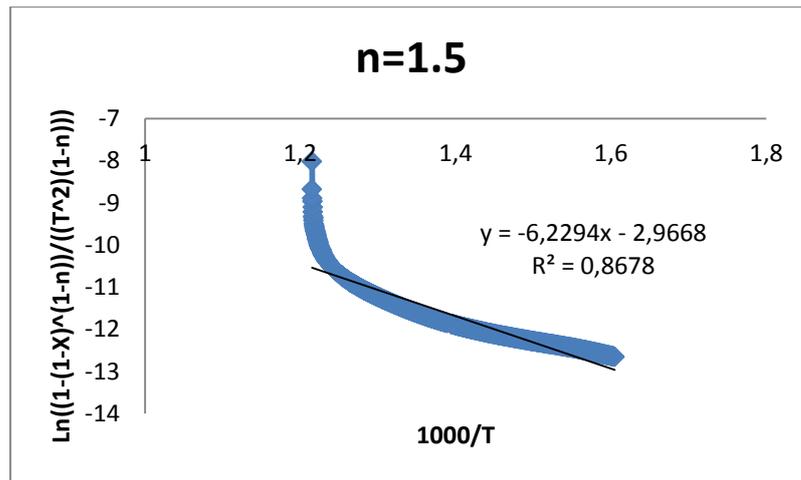


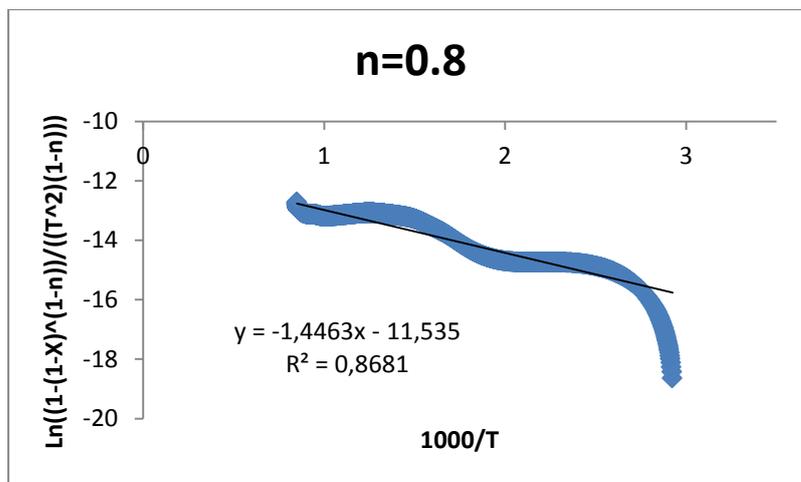
Figura 5.8: Segundo tramo: (390-550°C)

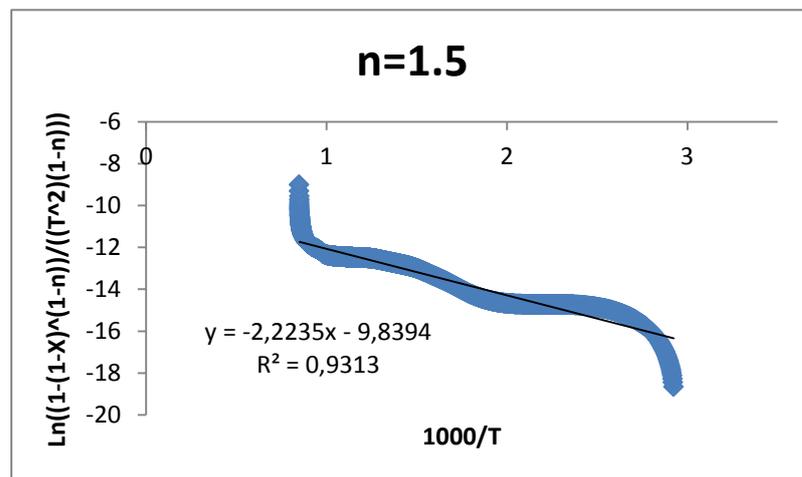
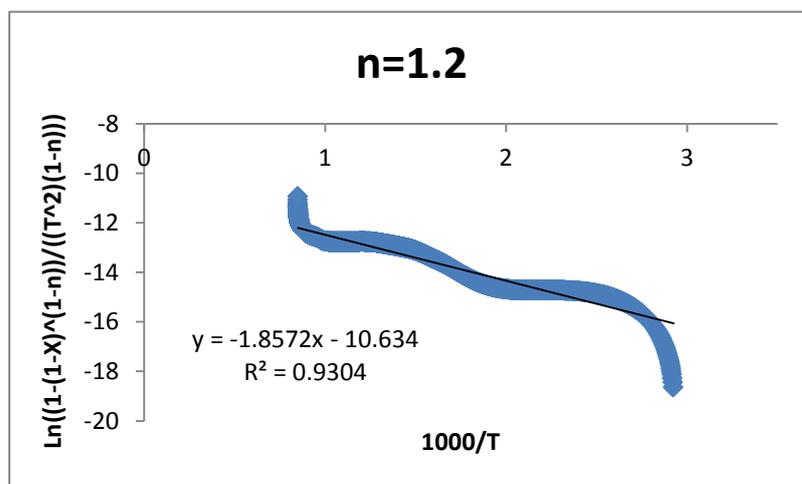
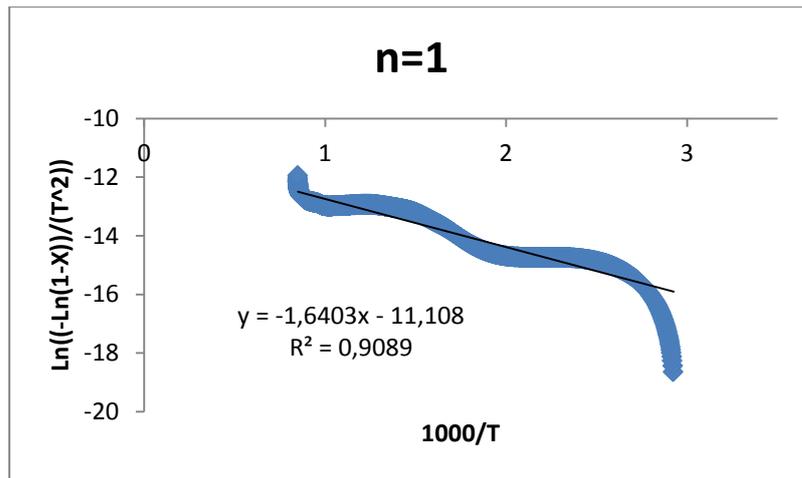


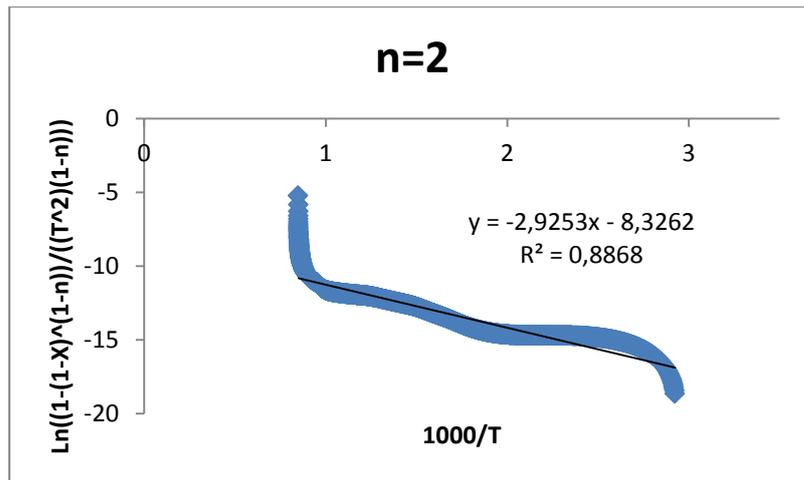


- 50°C/min

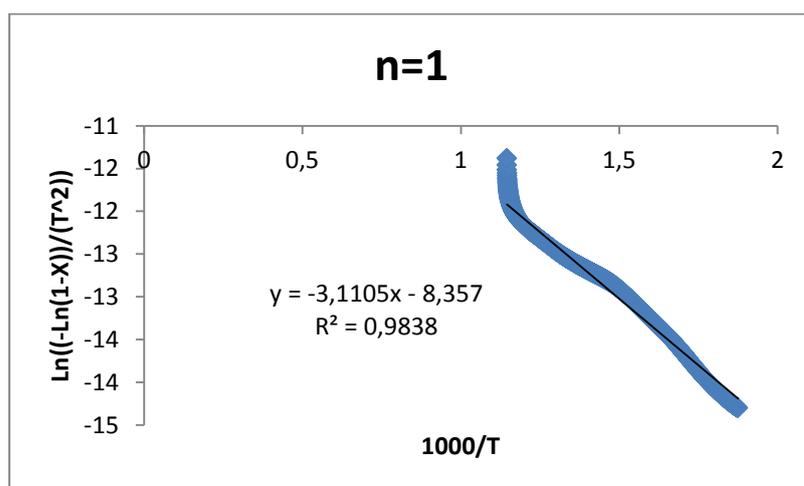
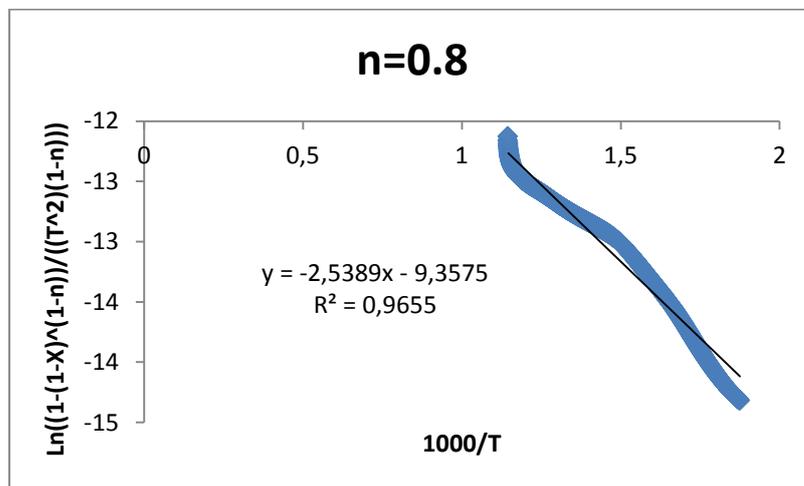
**Figura 5.9: Ajuste global**

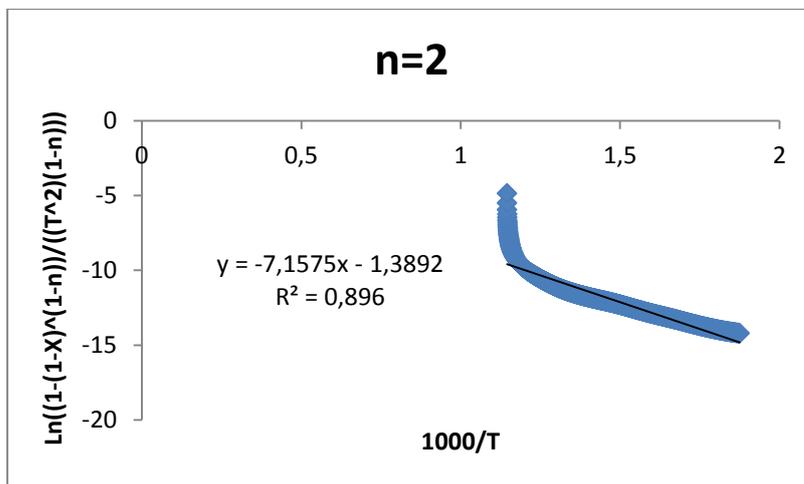
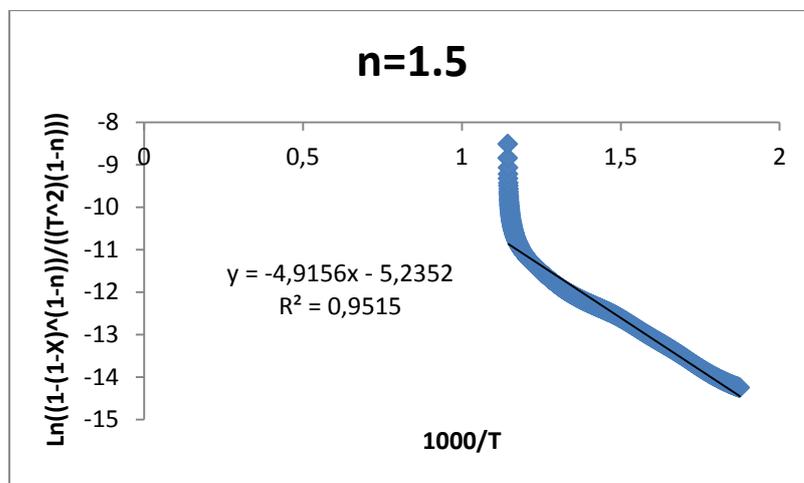
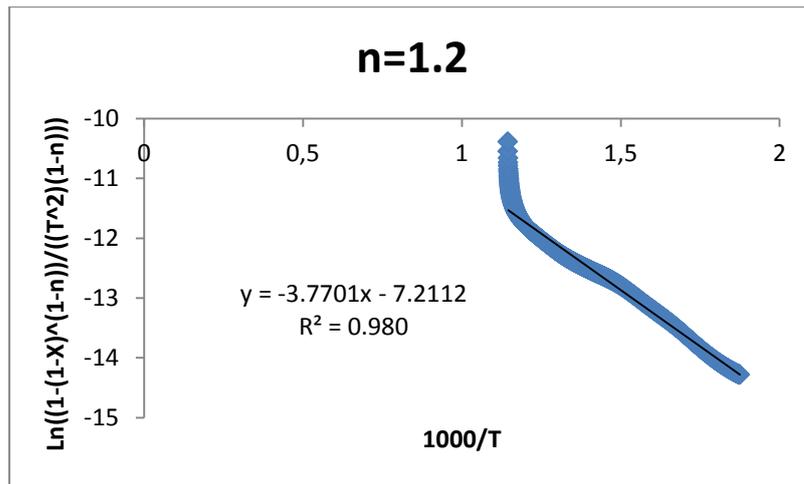






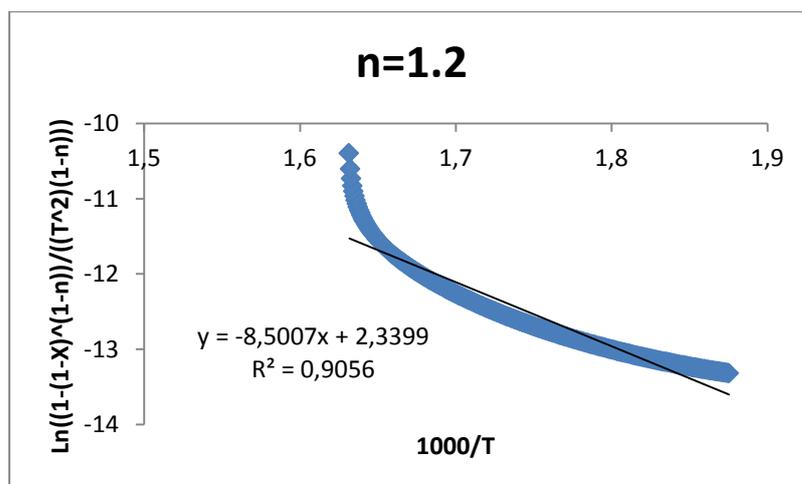
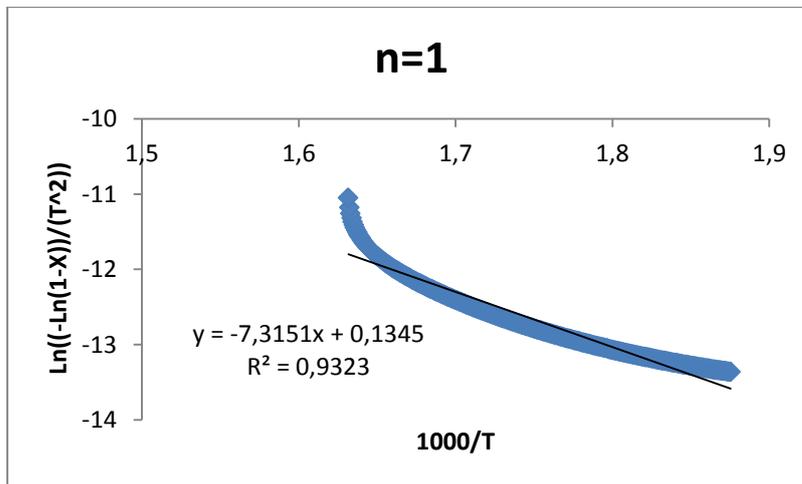
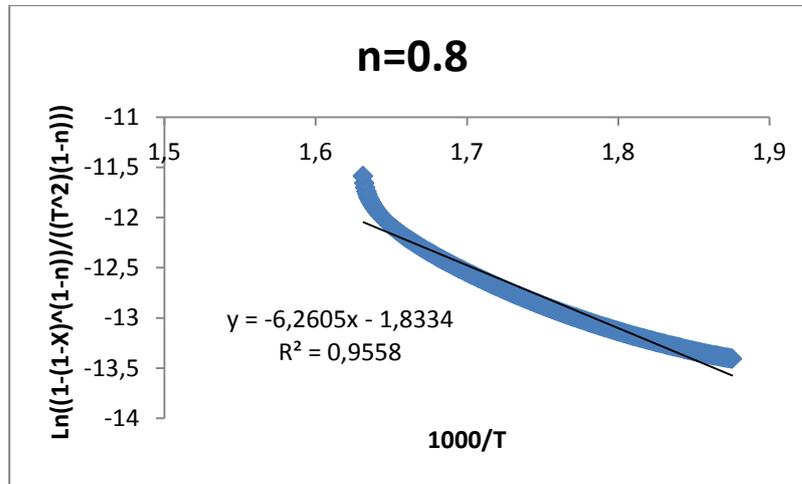
**Figura 5.10: Ajuste global sin humedad y CO<sub>2</sub> (260-600°C)**





## Ajustes parciales

Figura 5.11: Primer tramo: (260-340°C)



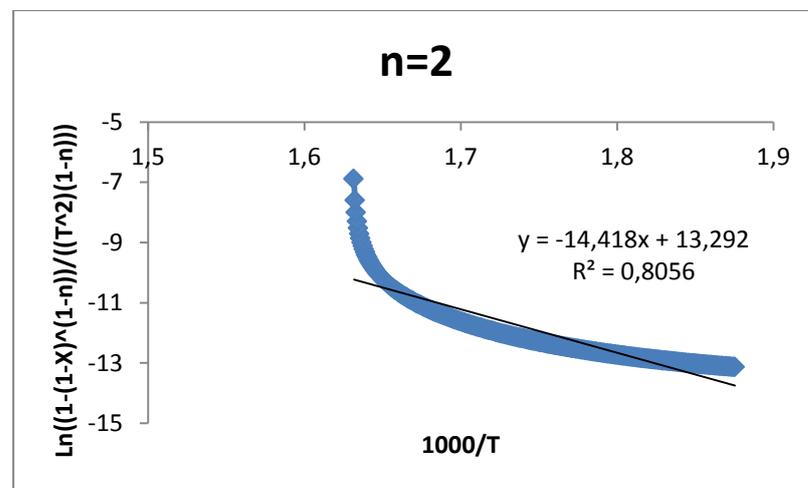
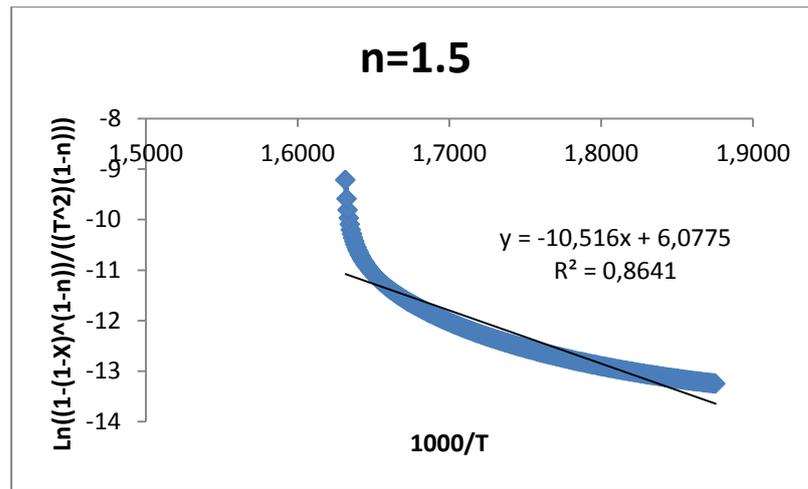
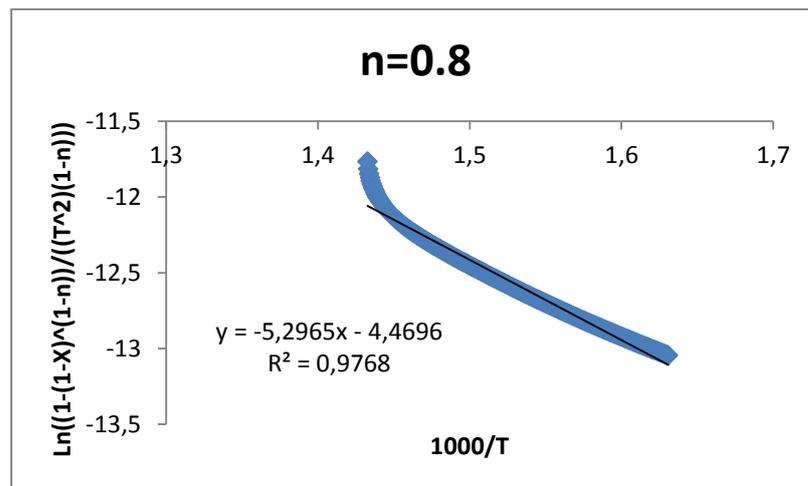
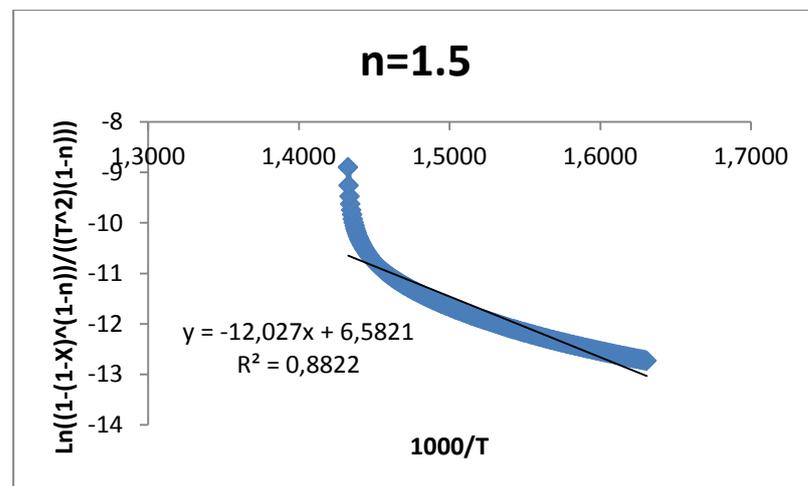
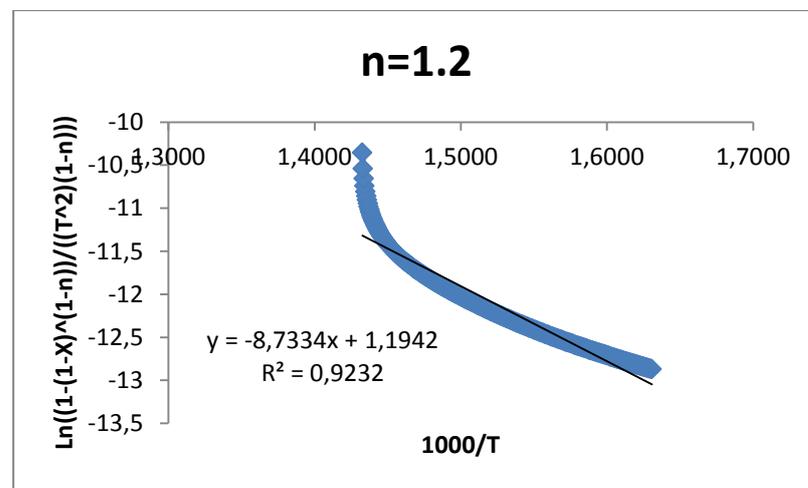
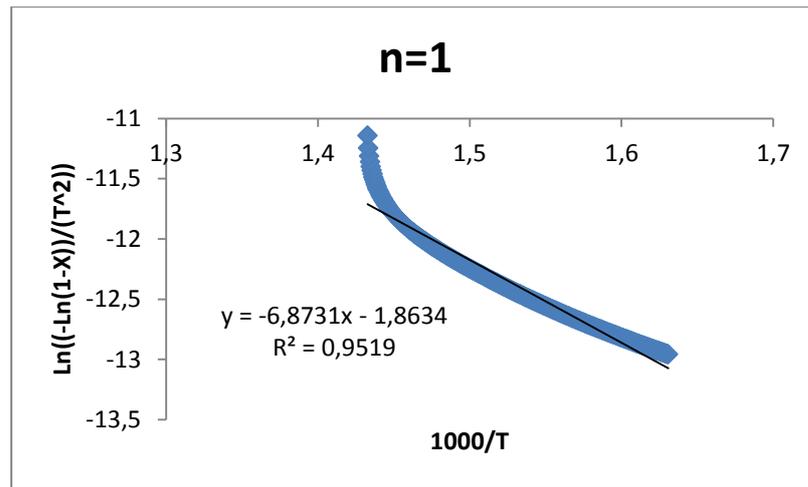


Figura 5.12: Segundo tramo: (340-425°C)





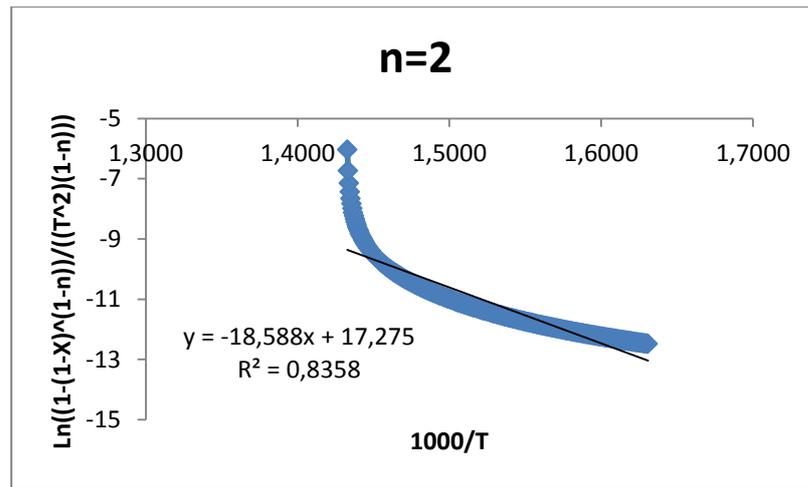
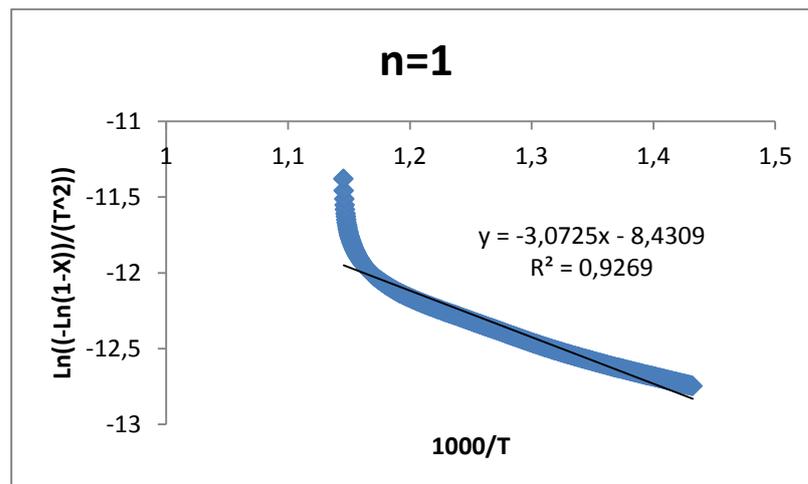
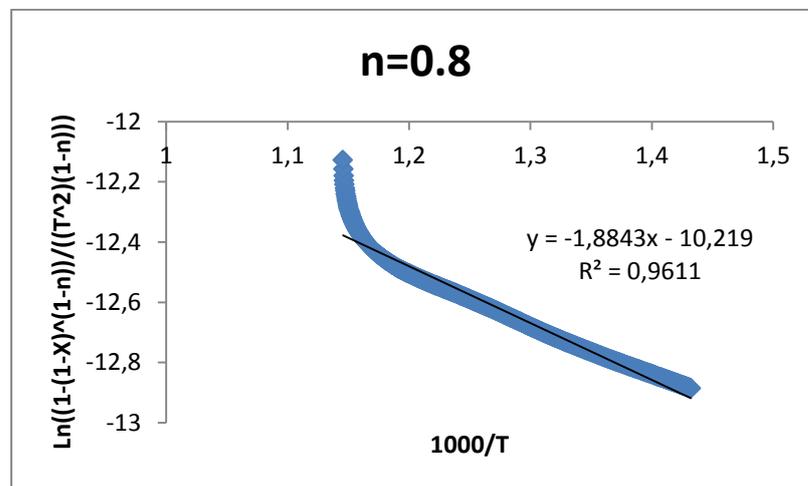
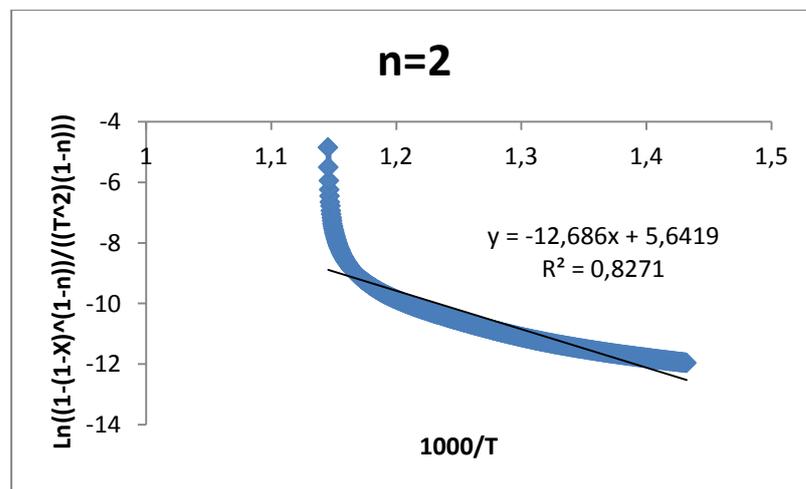
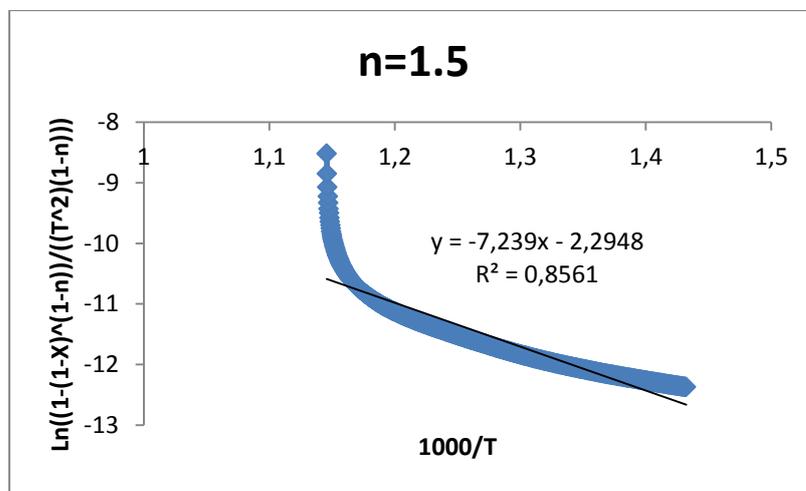
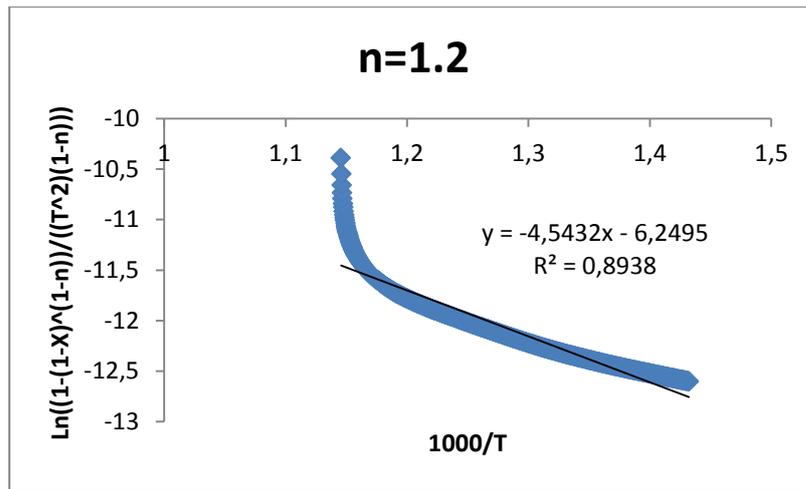


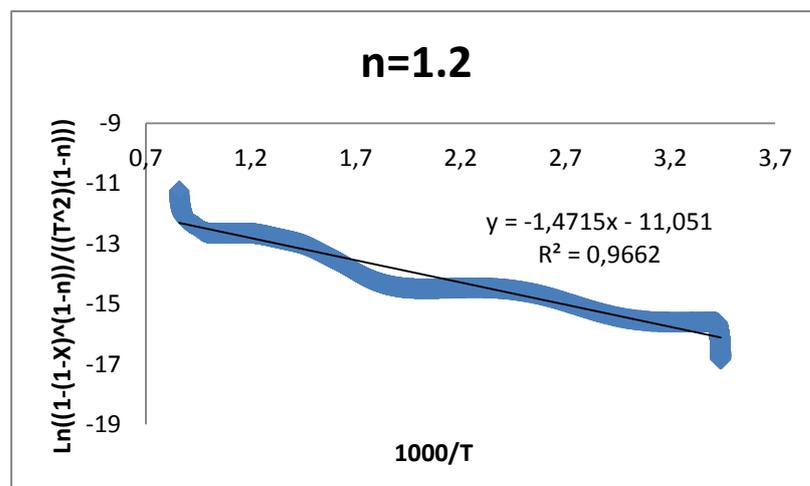
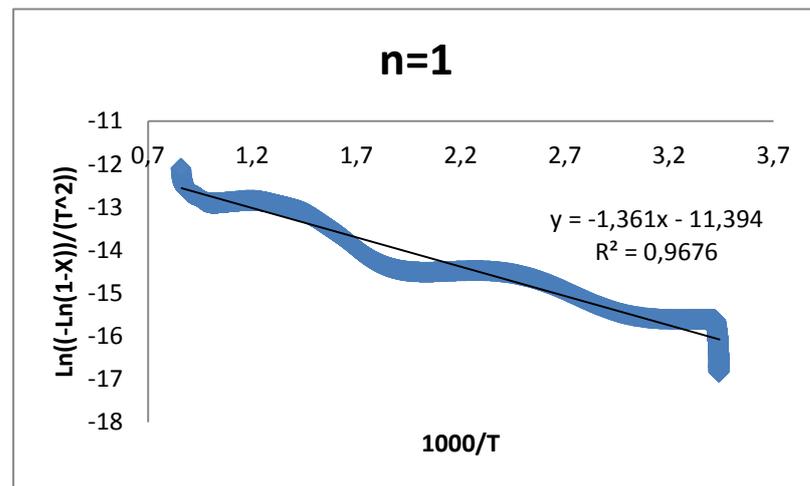
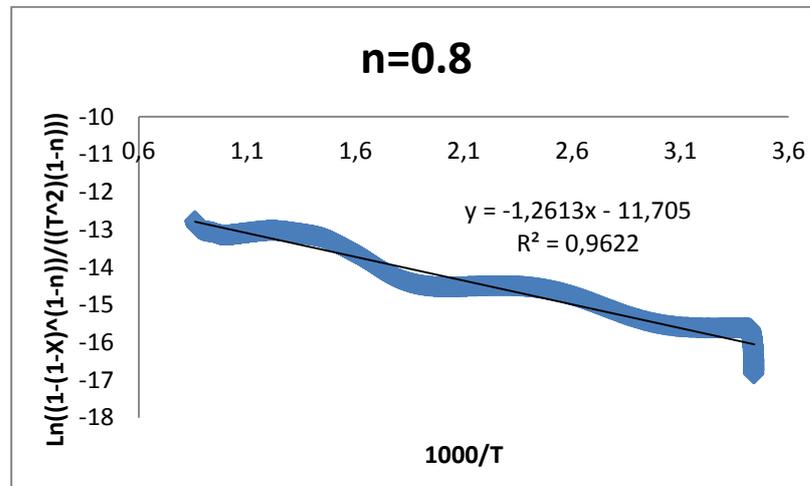
Figura 5.13: Tercer tramo: (425-600°C)

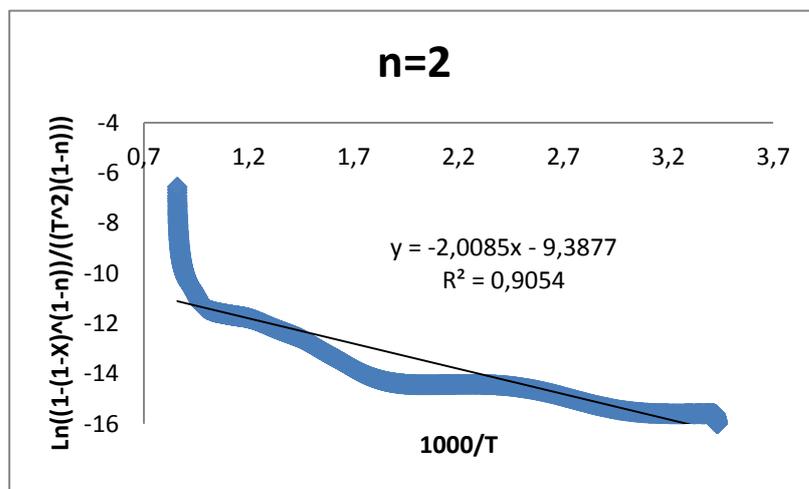
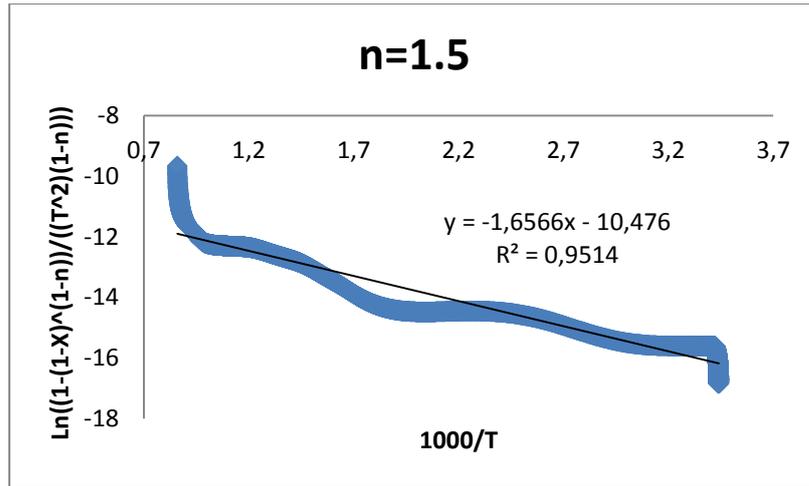




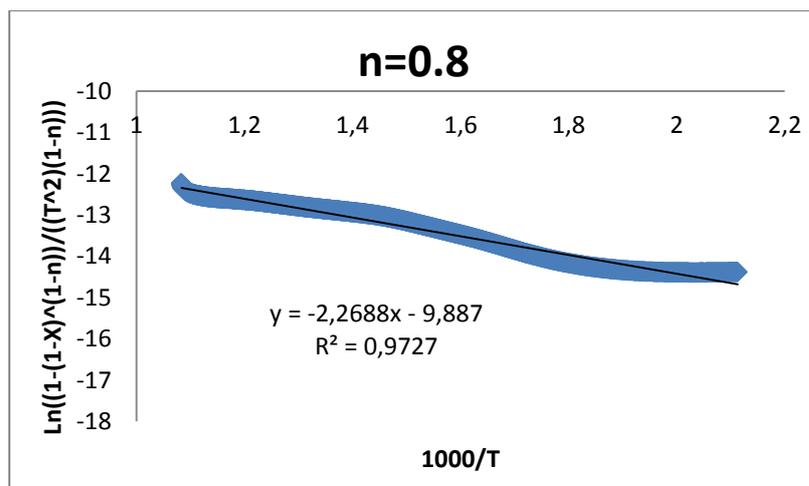
- 80°C/min

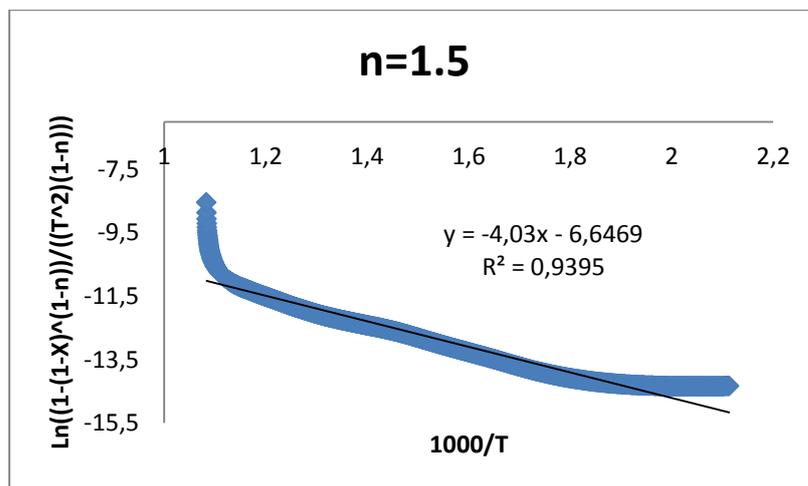
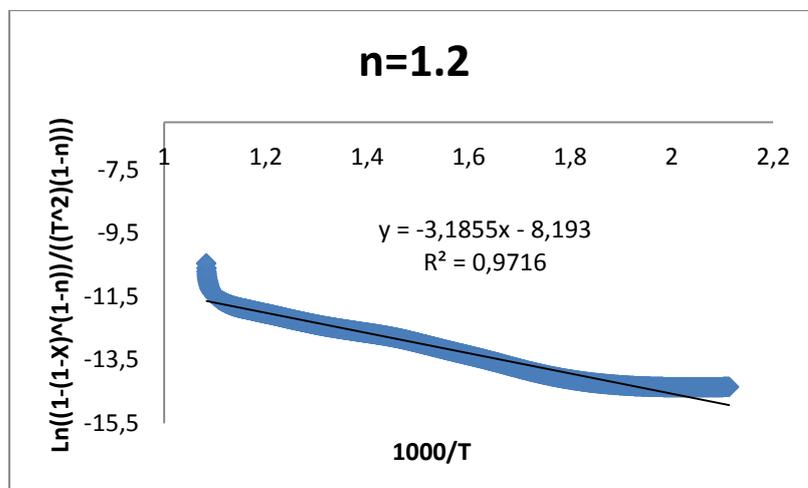
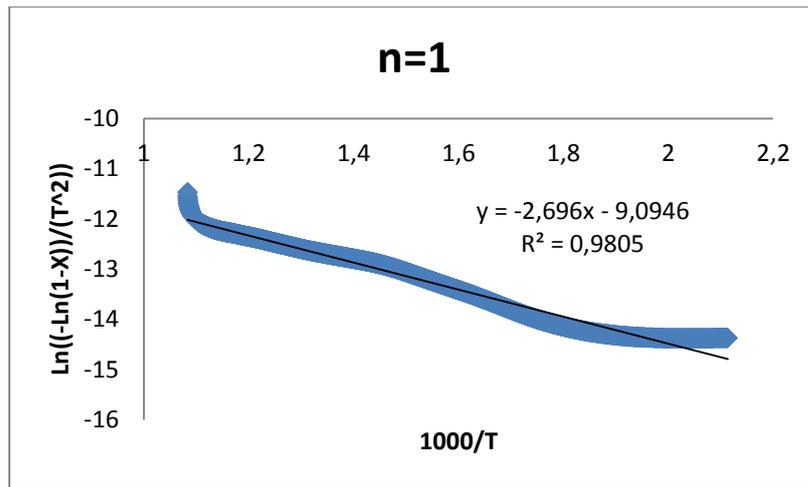
Figura 5.14: Ajuste global

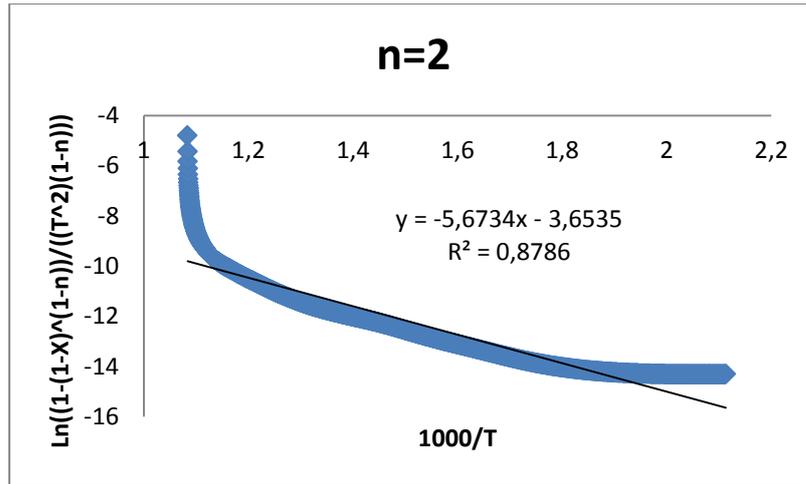




**Figura 5.15: Ajuste global sin humedad y CO<sub>2</sub> (200-650°C)**

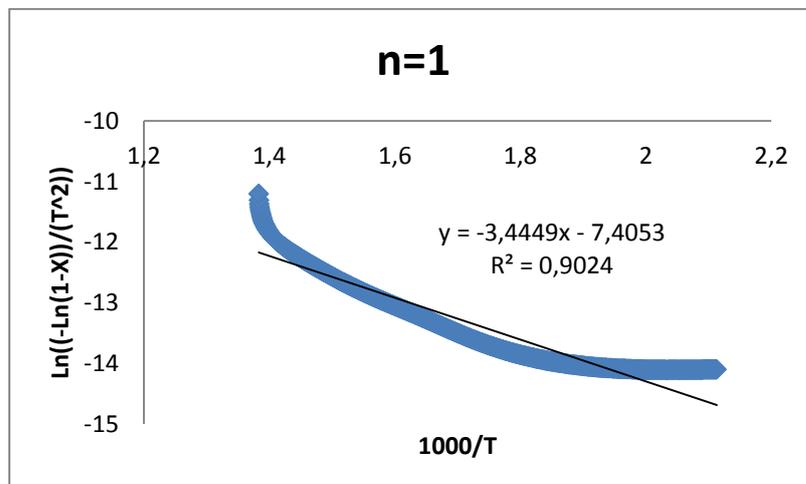
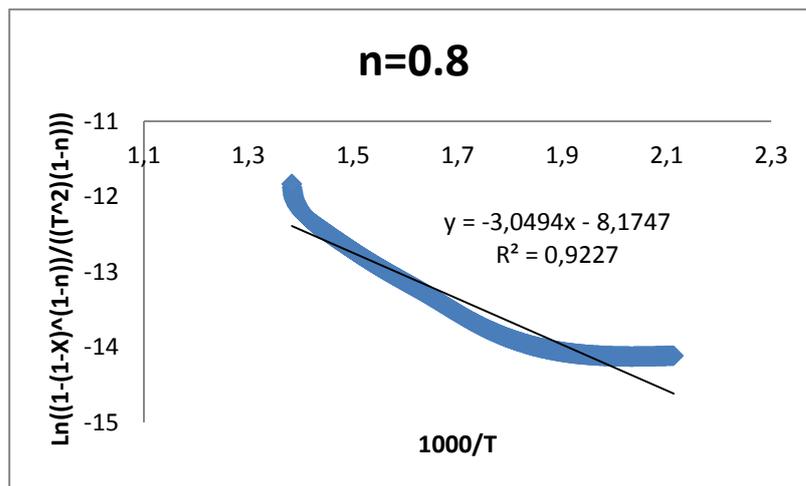






### Ajustes parciales

Figura 5.16: Primer tramo: (200-450°C)



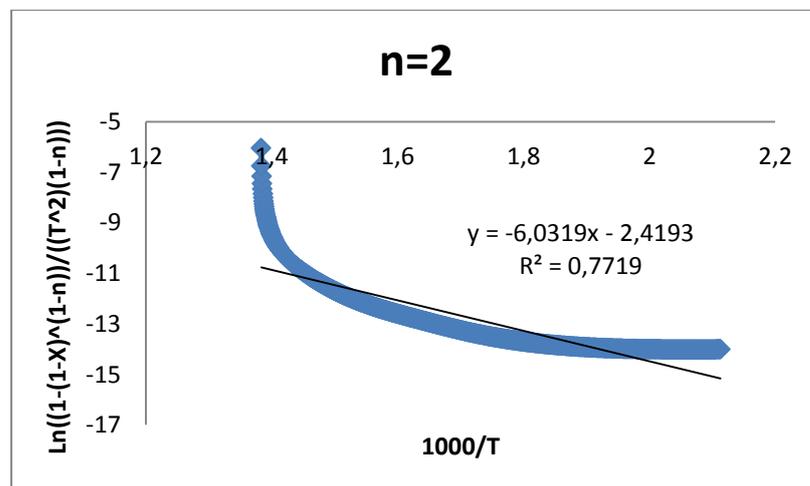
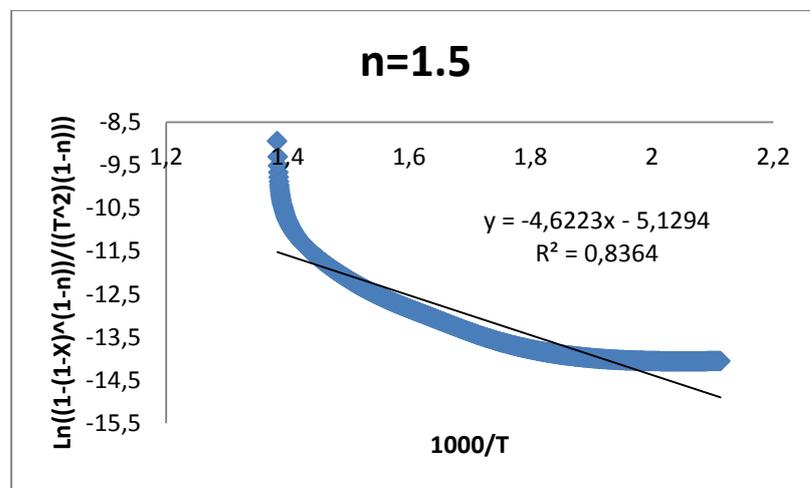
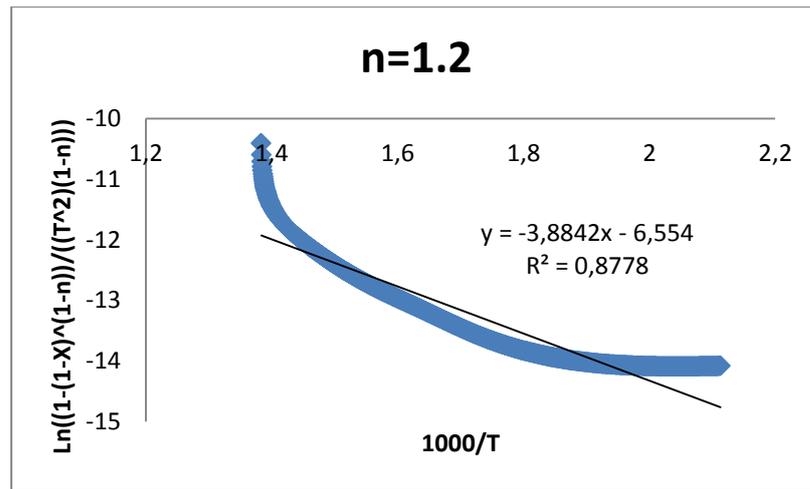
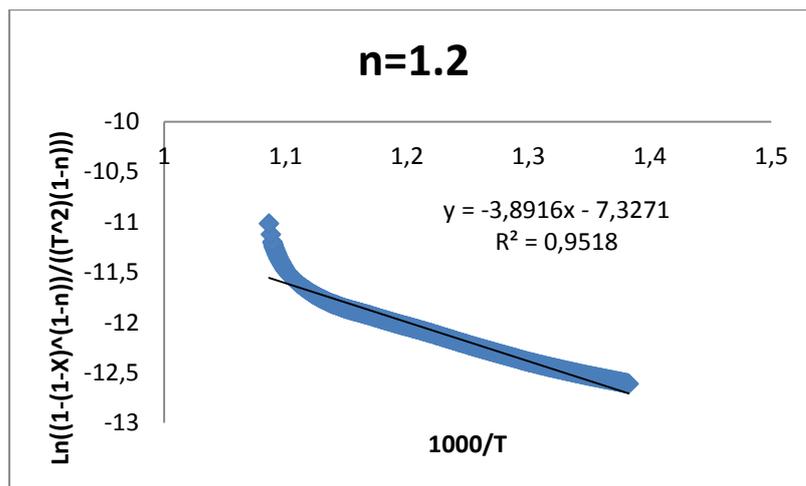
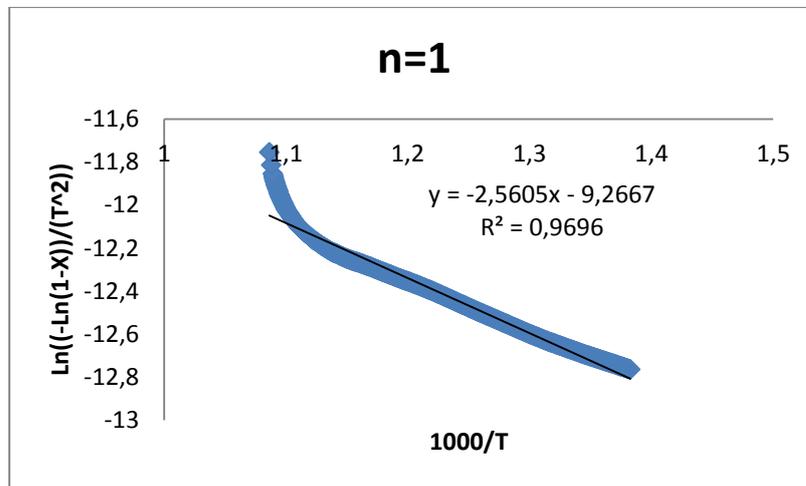
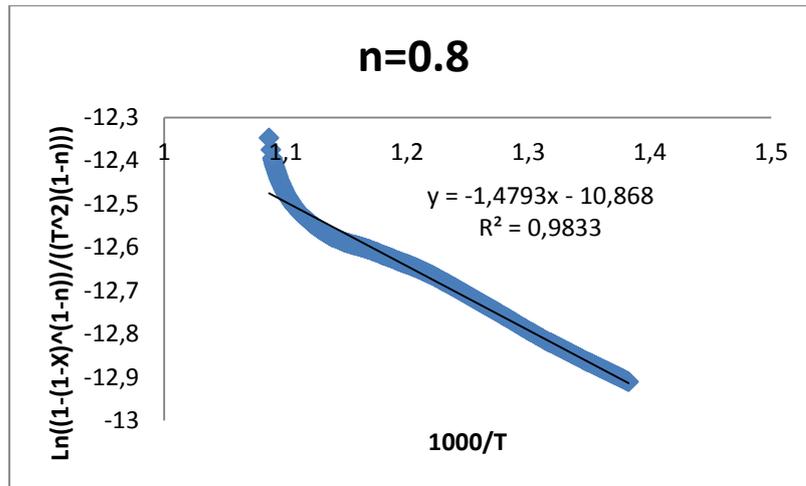
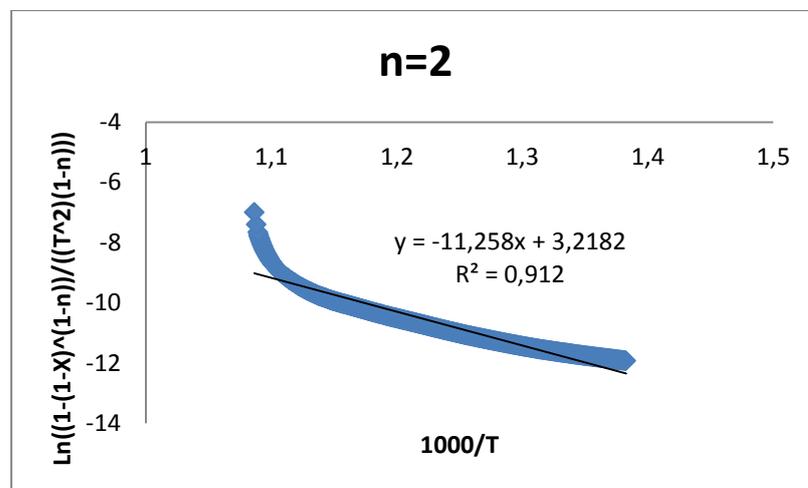
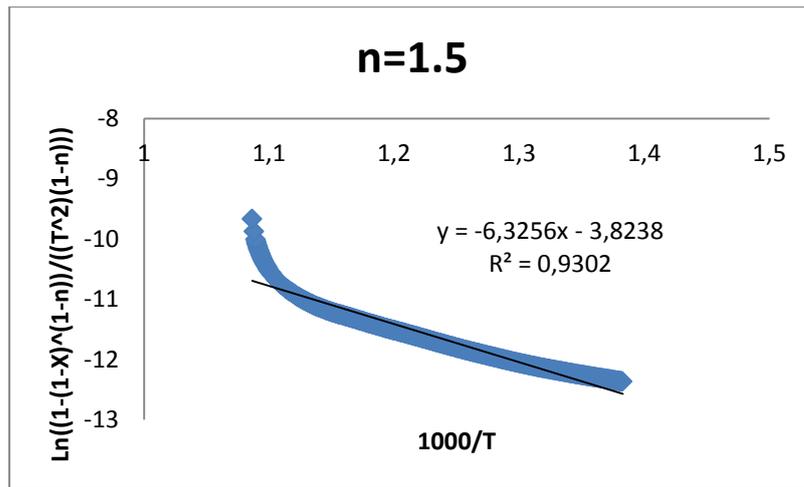


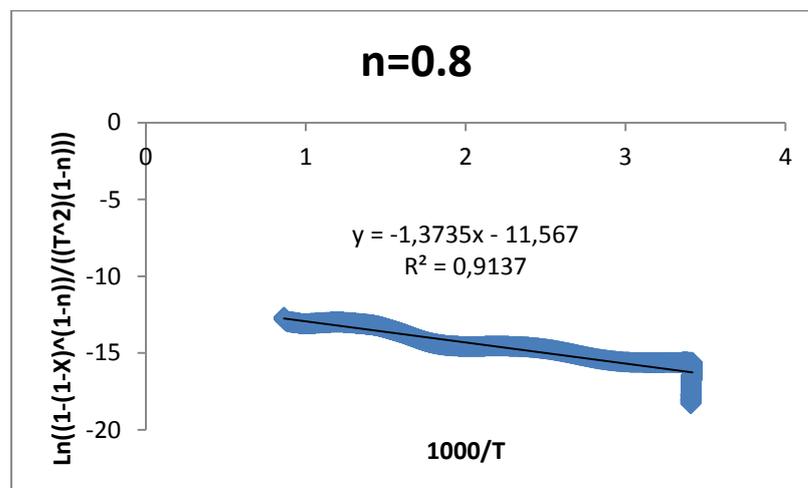
Figura 5.17: Segundo tramo: (450-650°C)

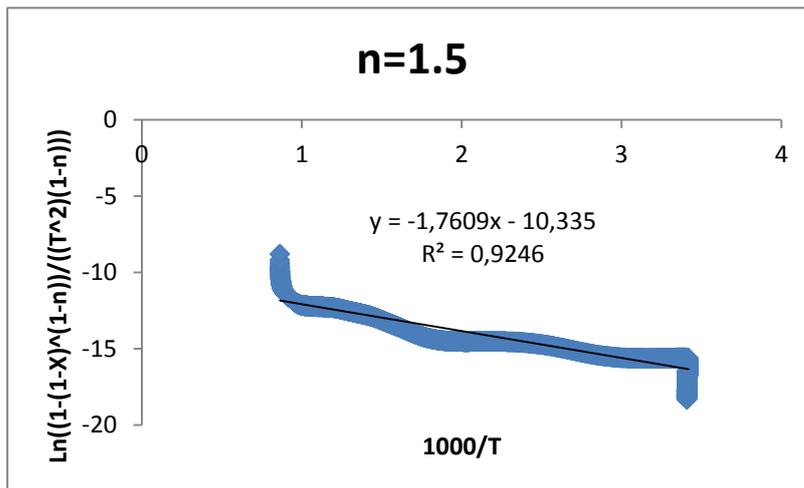
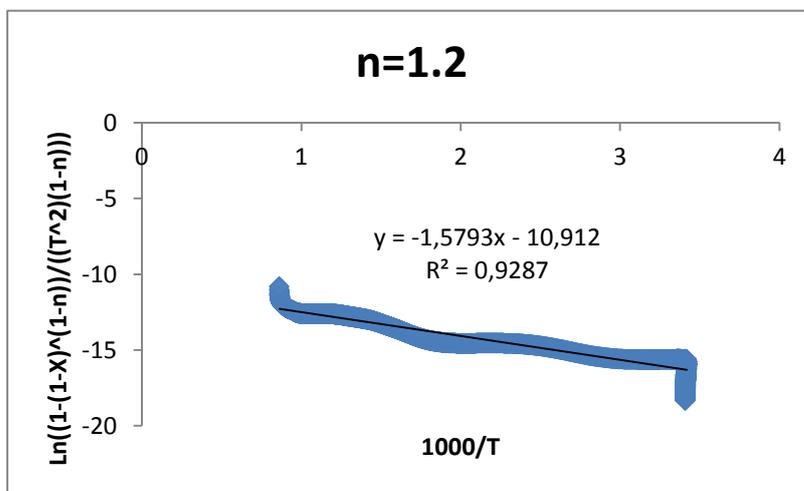
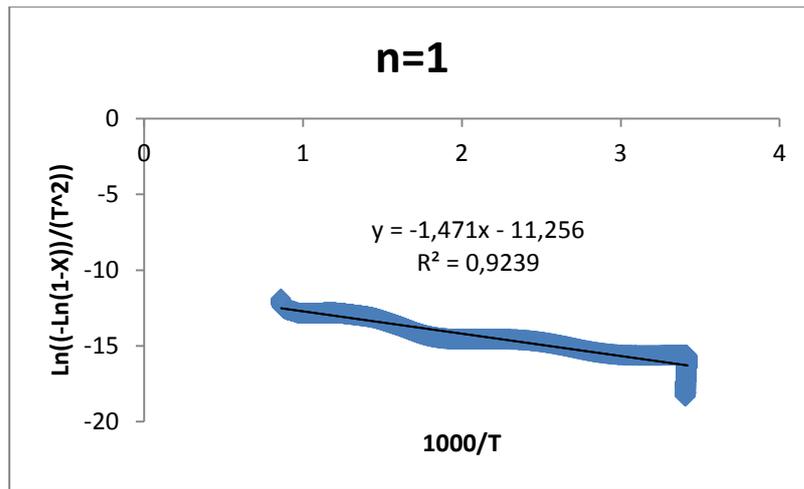


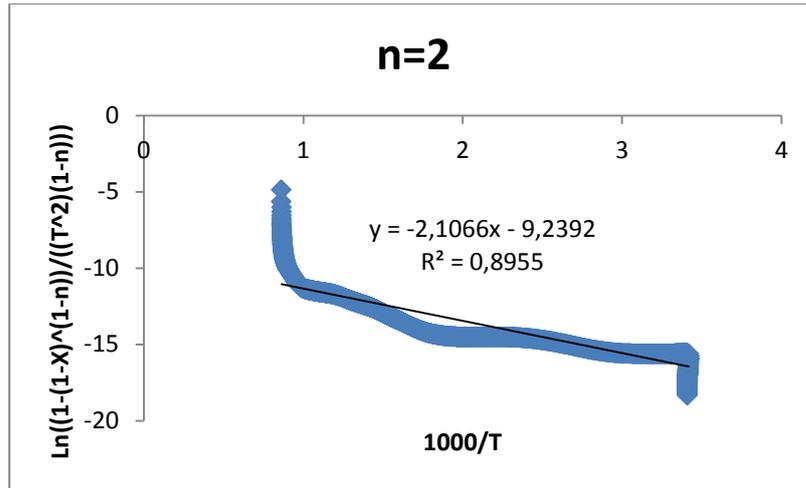


- 100°C/min

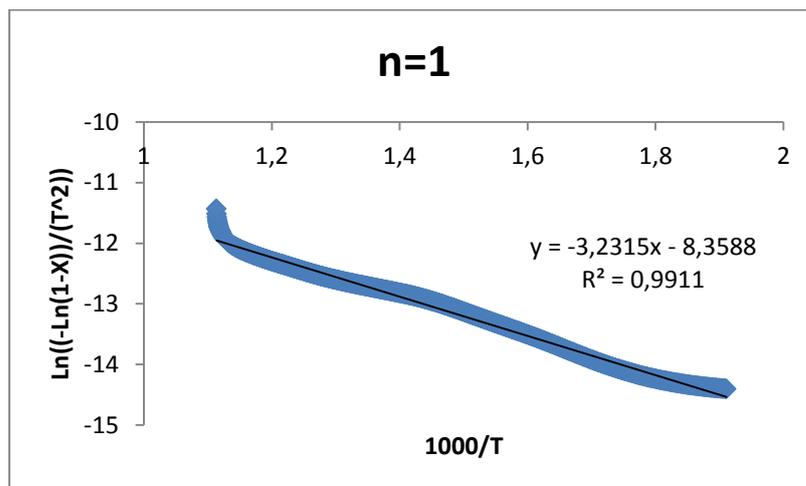
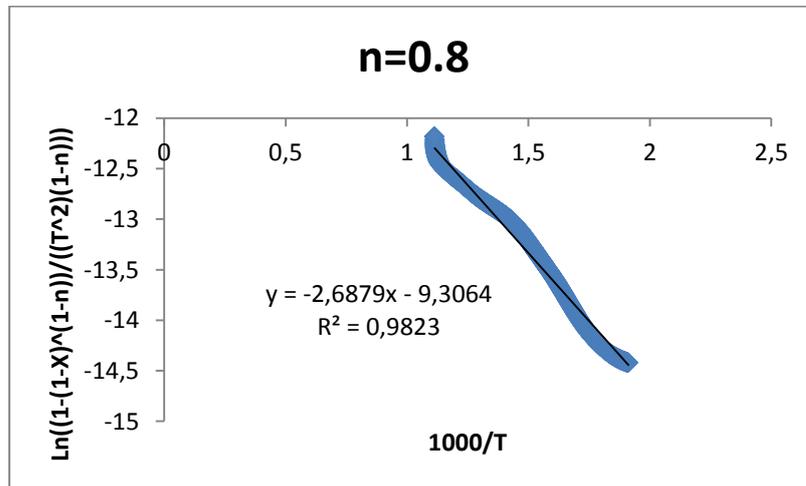
**Figura 5.18: Ajuste global**

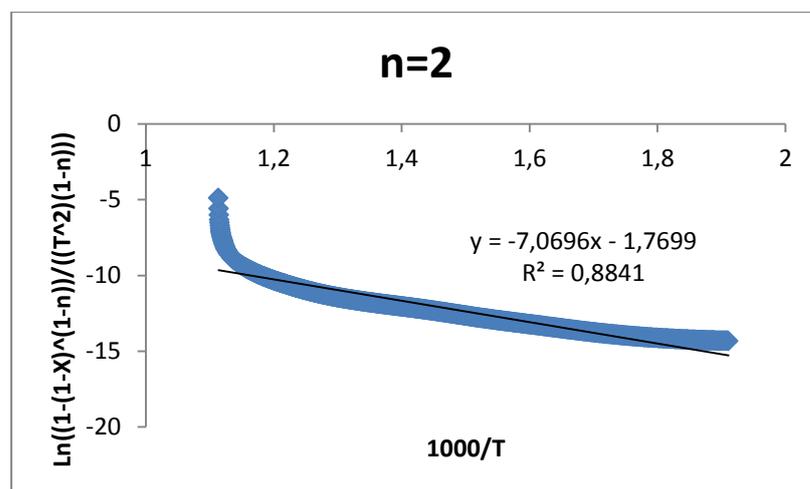
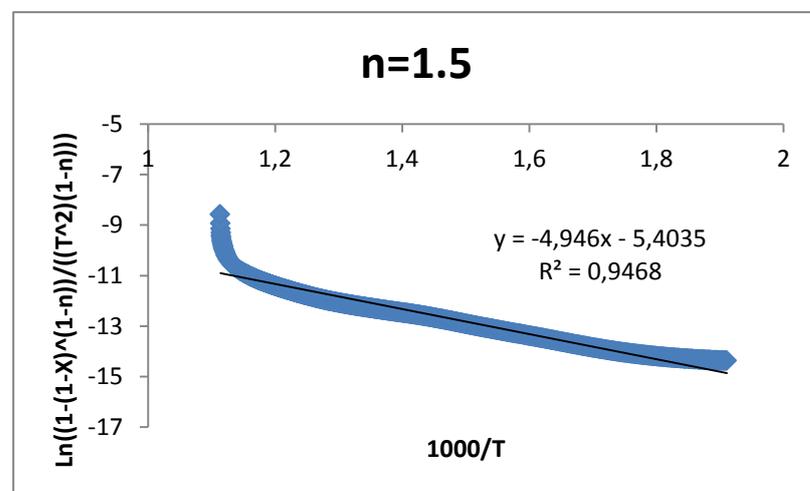
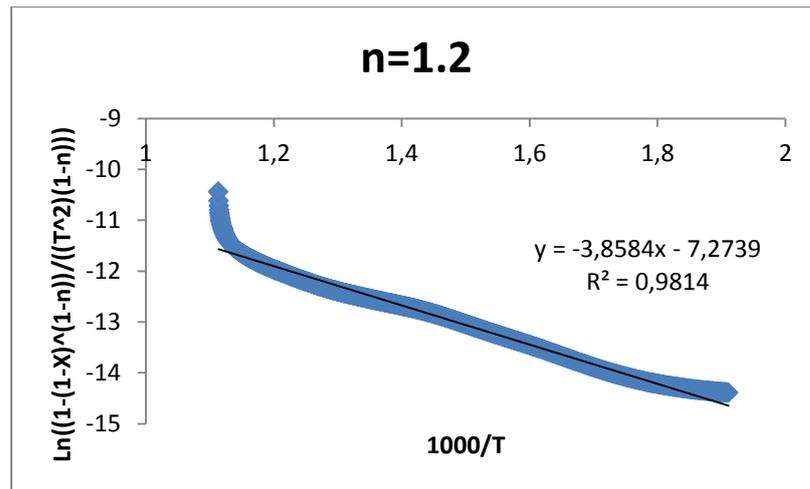






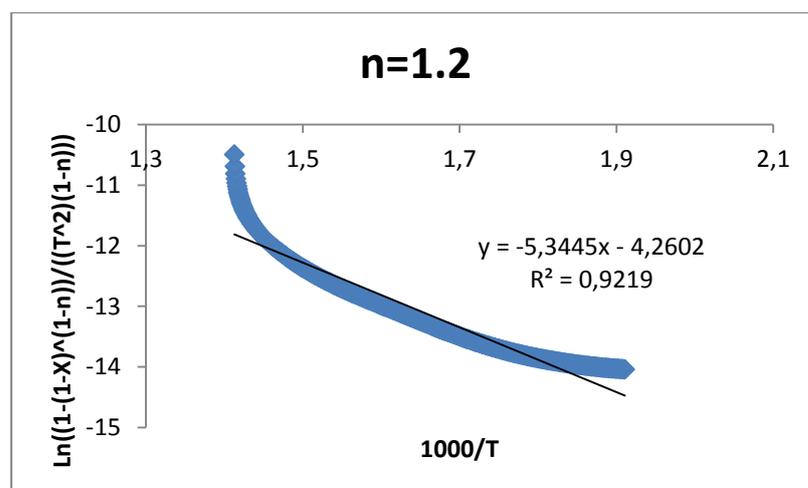
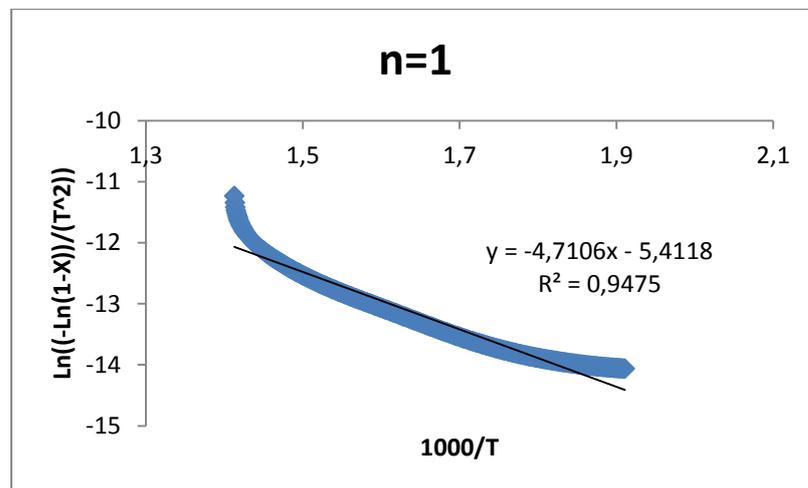
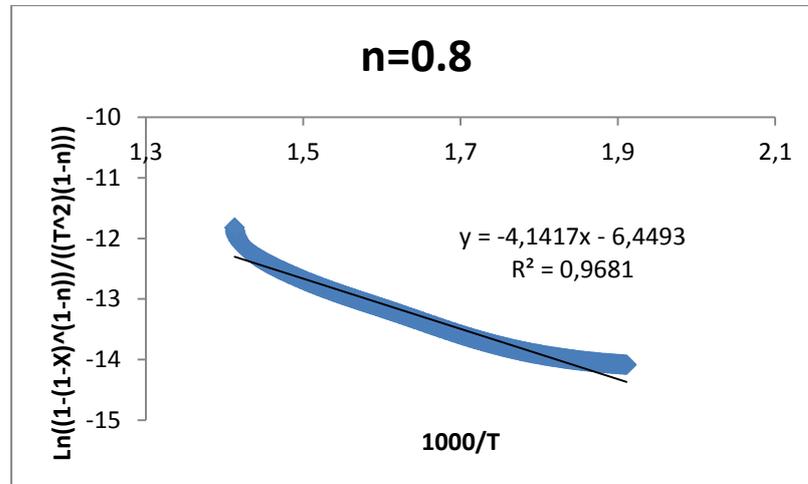
**Figura 5.19: Ajuste global sin humedad y CO<sub>2</sub> (250-625°C)**





## Ajustes parciales

Figura 5.20: Primer tramo: (250-435°C)



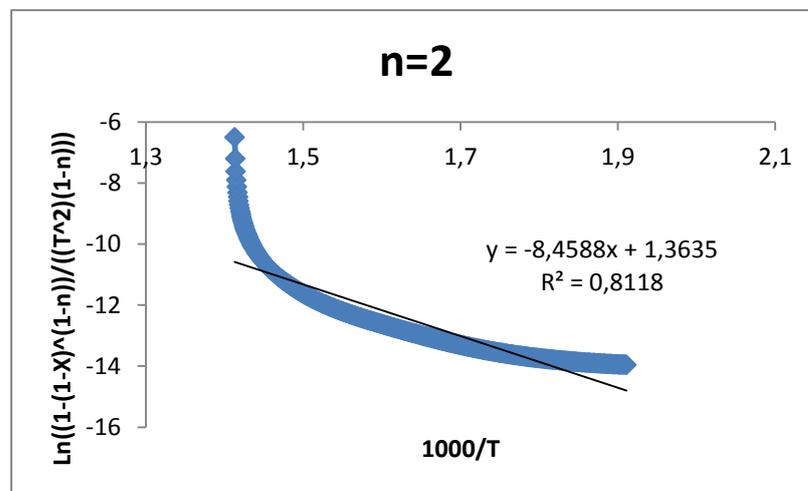
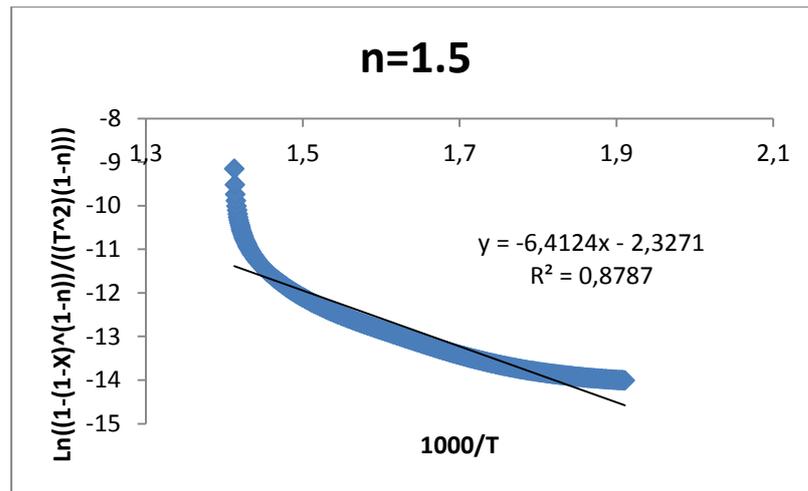
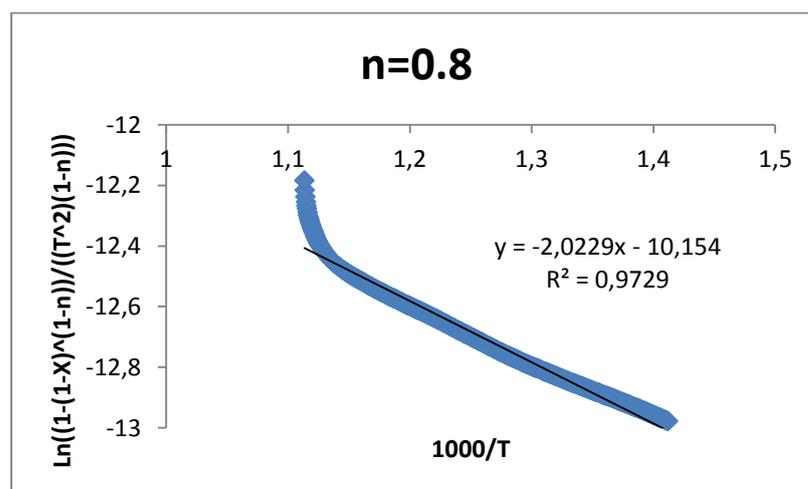
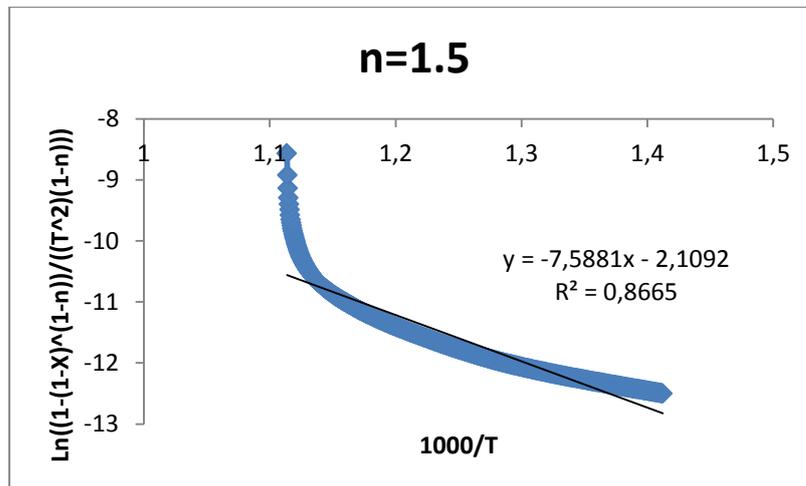
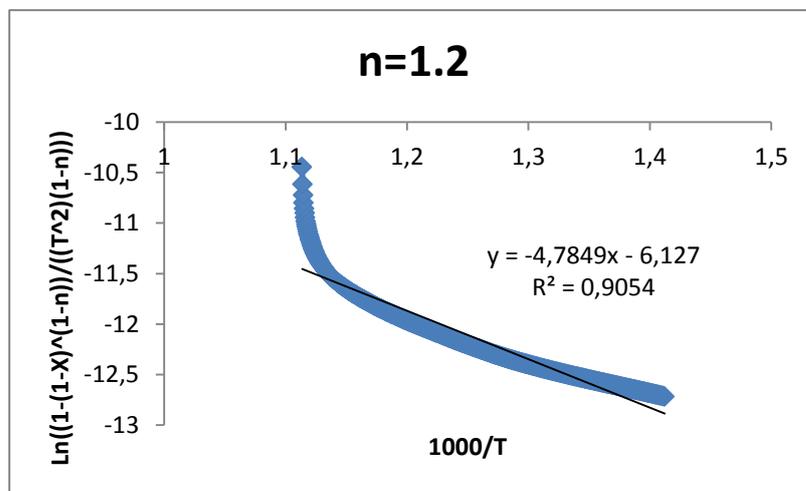
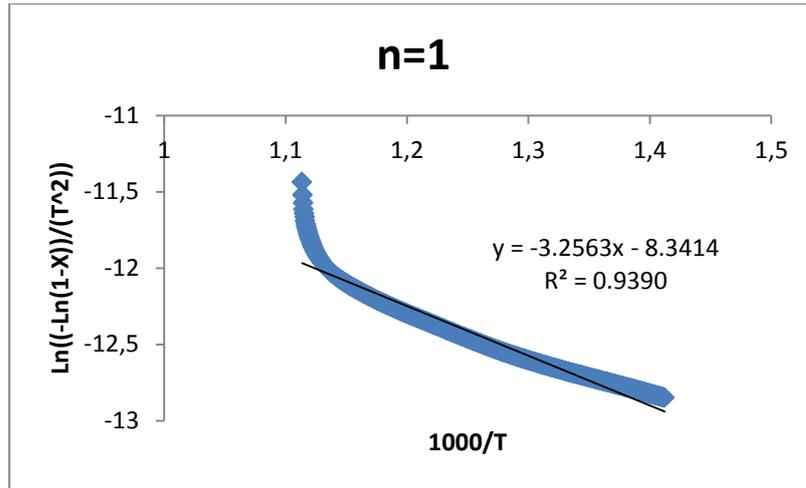
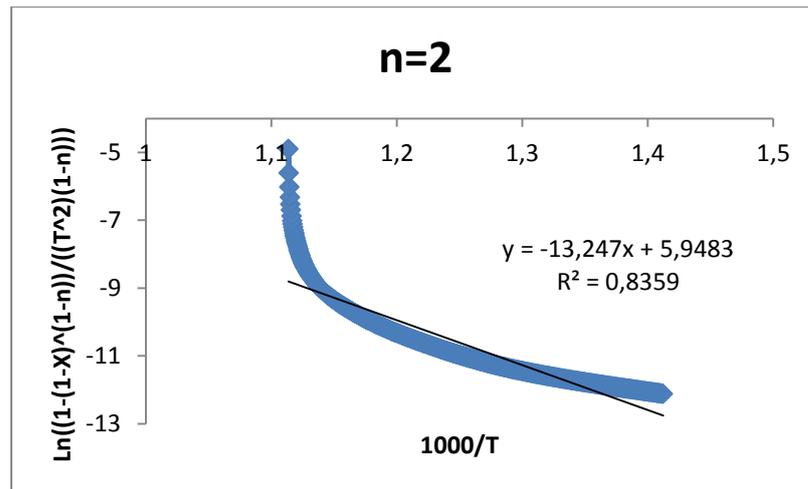


Figura 5.21: Segundo tramo: (435-625°C)



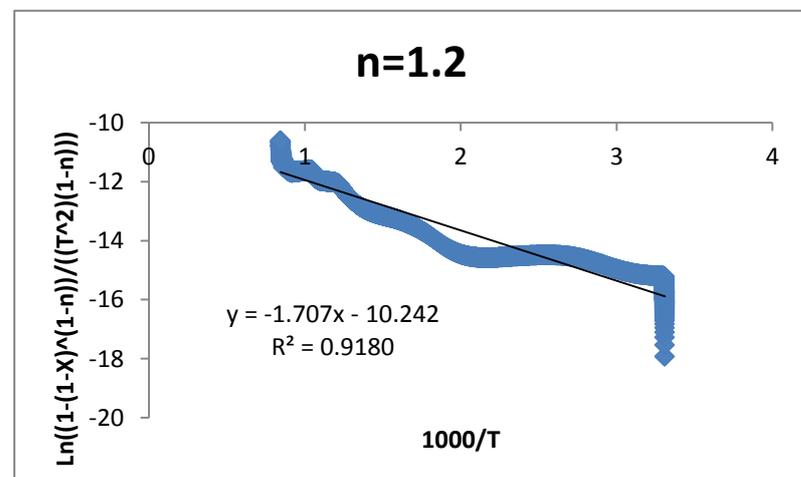
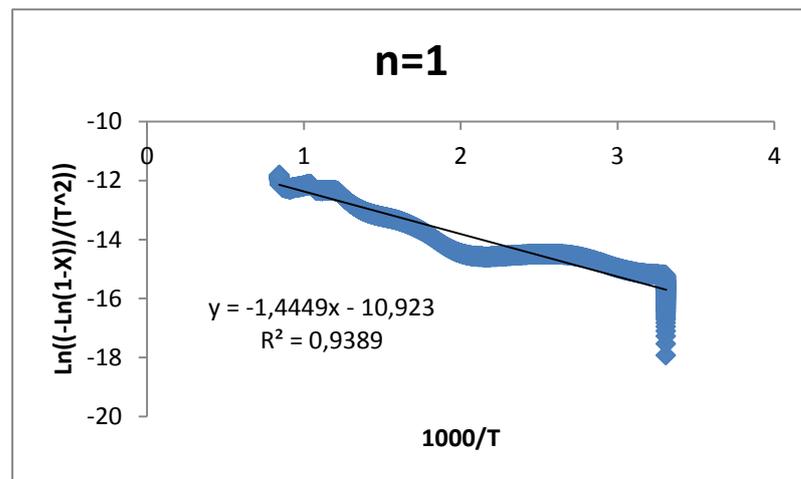
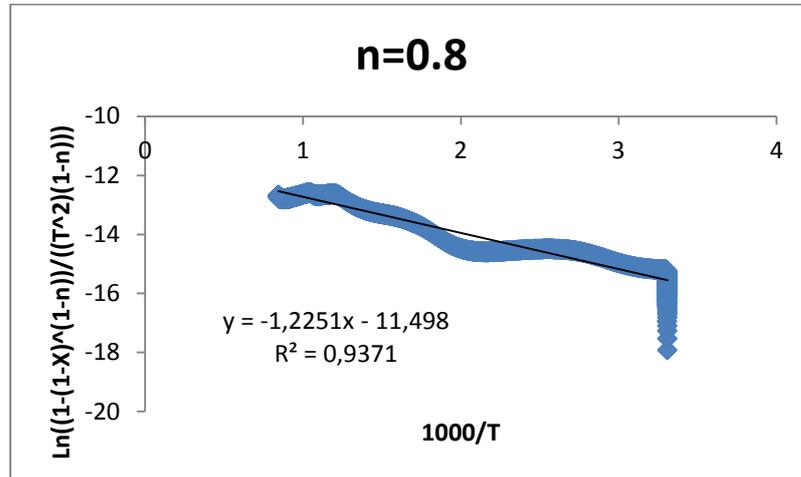


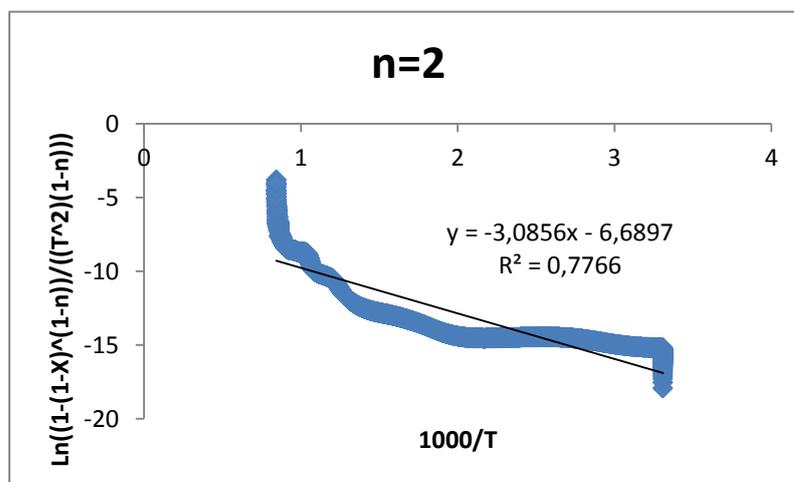
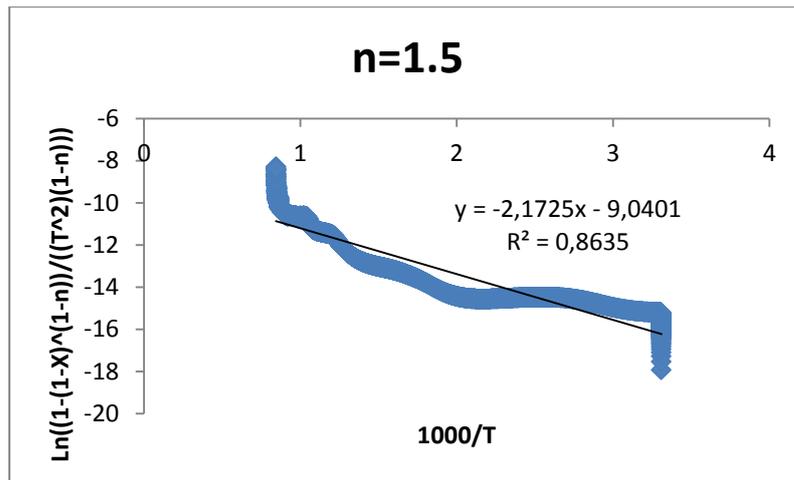


**5.3 Anexo III: Representaciones para la obtención del orden más adecuado en el proceso de gasificación (80/20% Helio-Aire).**

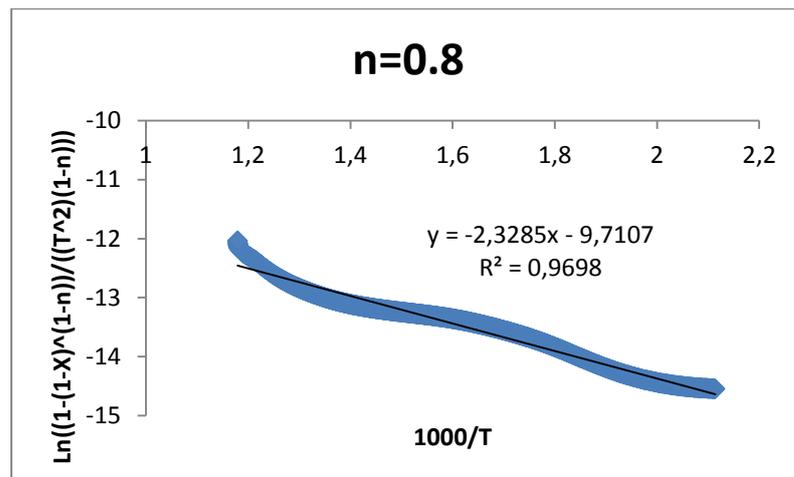
- **10°C/min**

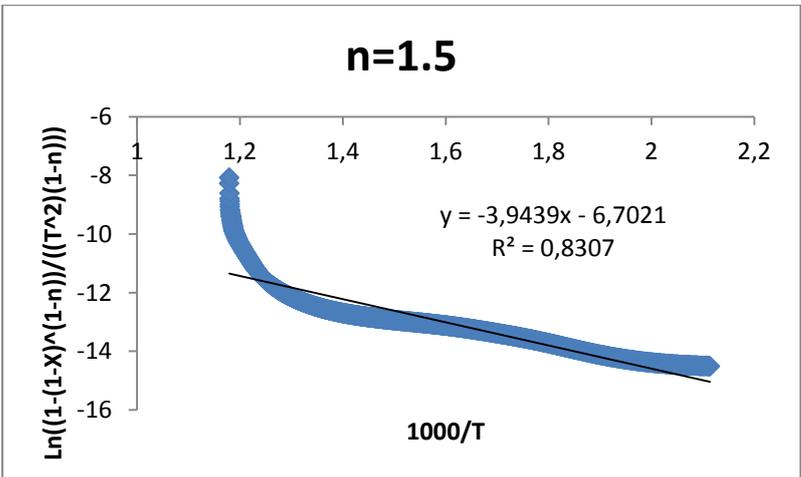
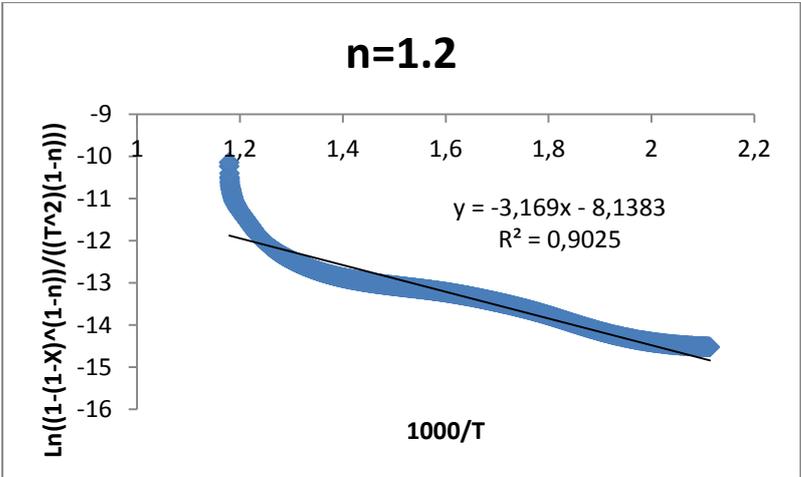
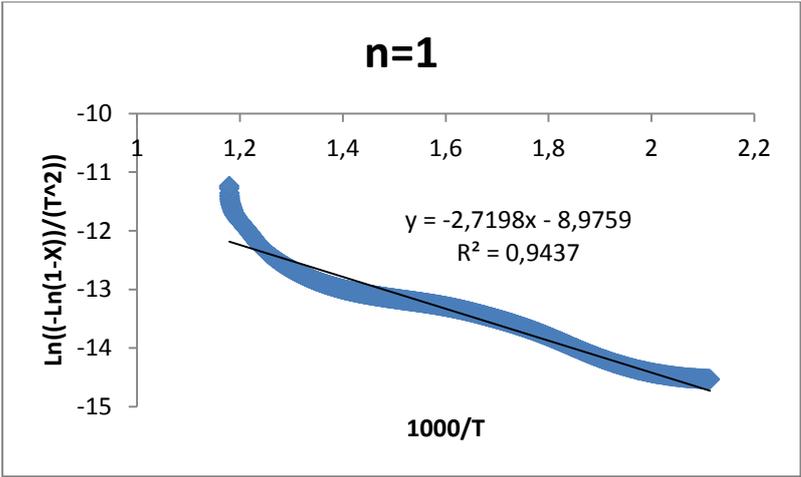
**Figura 5.22: Ajuste global**

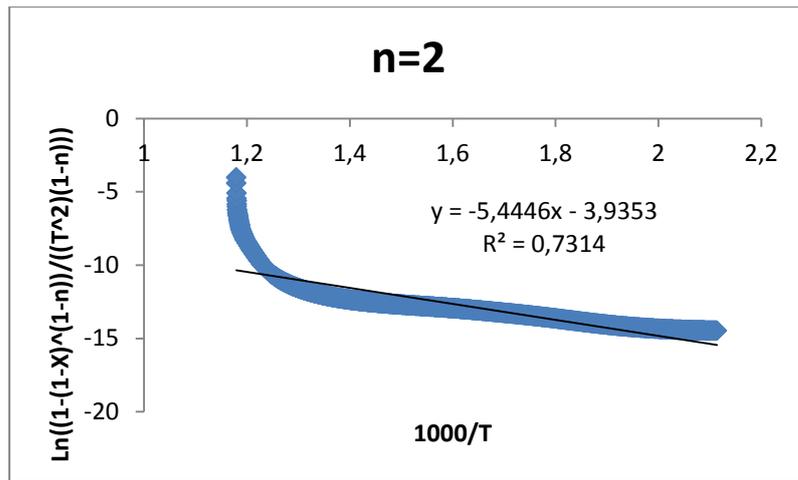




**Figura 5.23: Ajuste global sin humedad y CO<sub>2</sub> (200-575°C)**

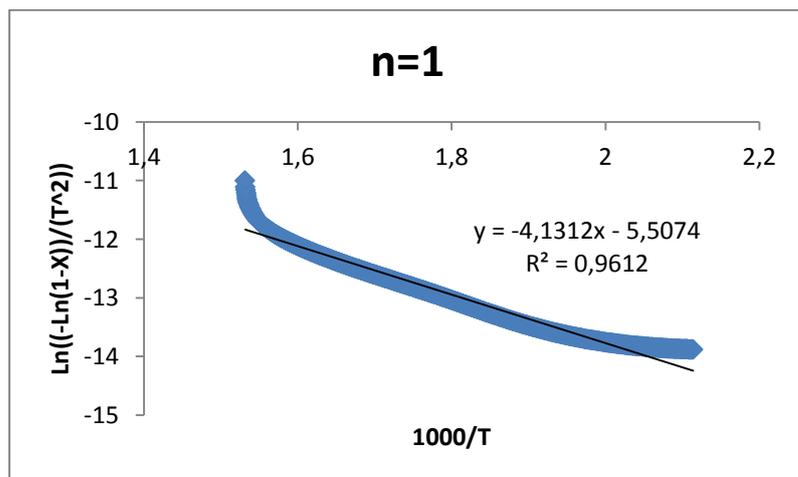
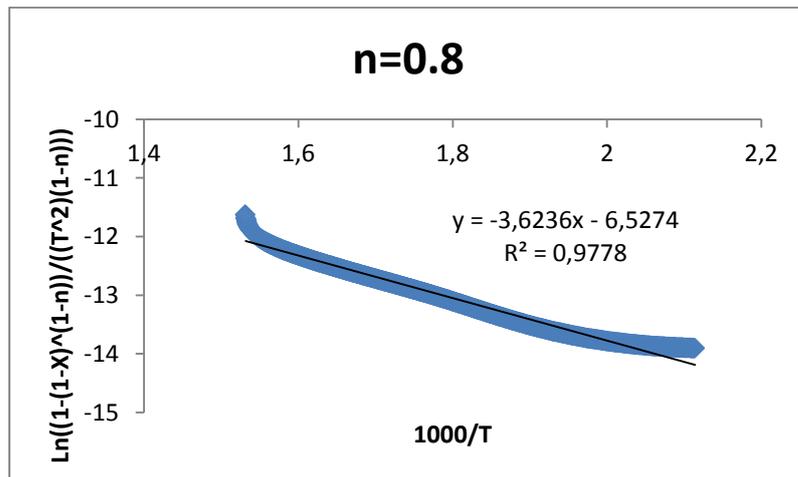






### Ajustes parciales

Figura 5.24: Primer tramo: (200-380°C)



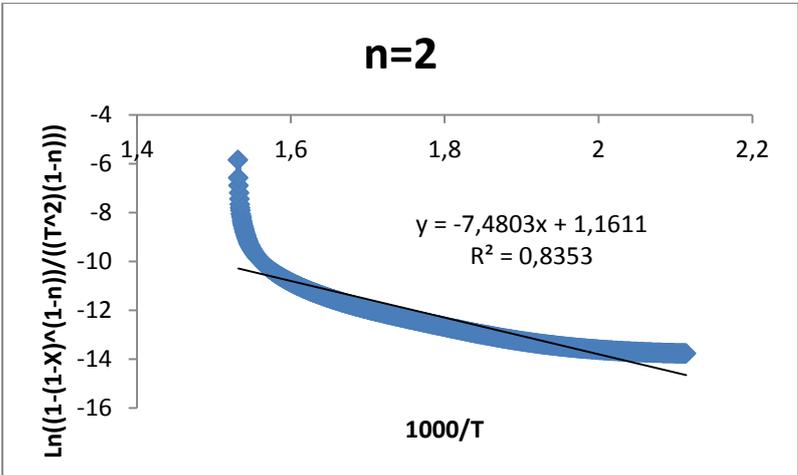
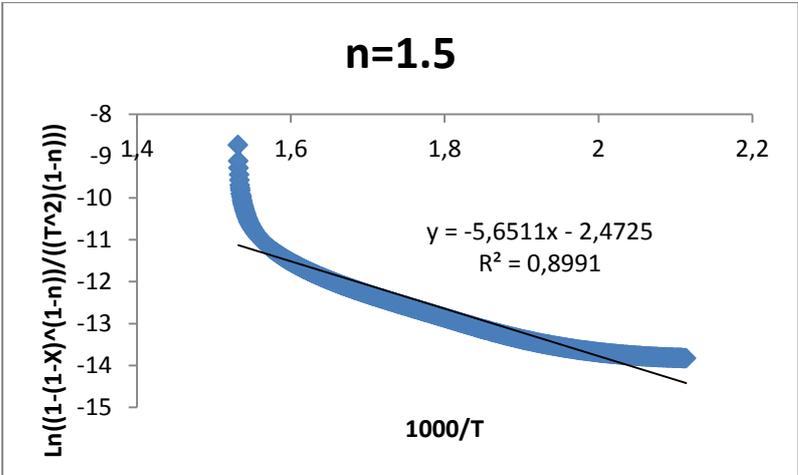
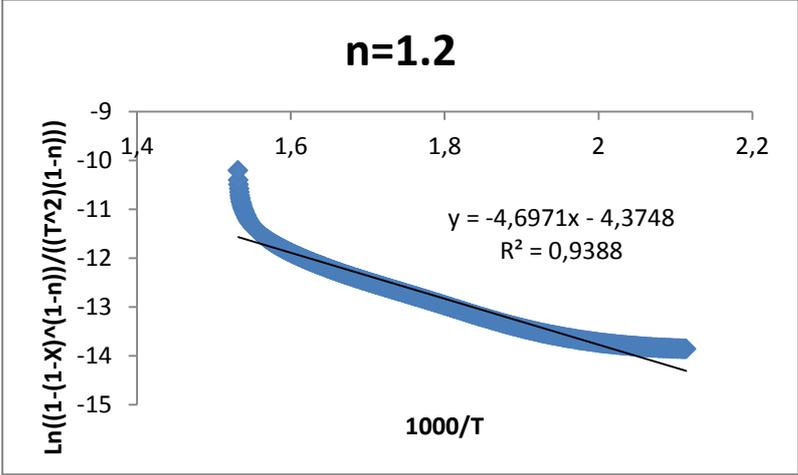
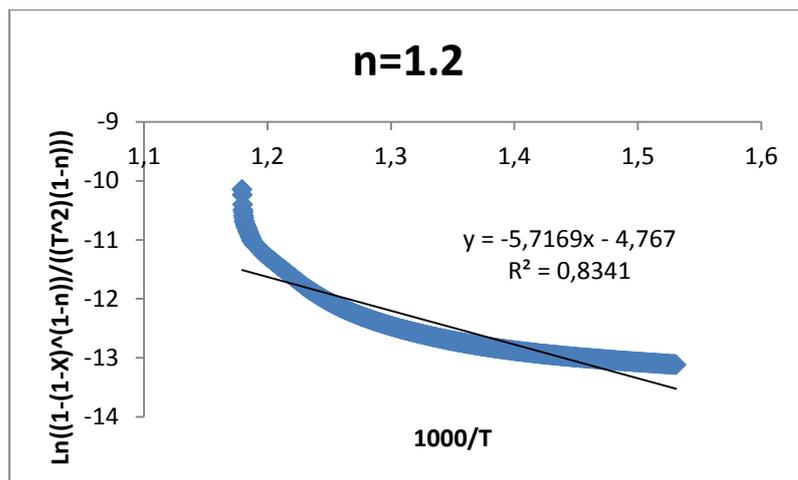
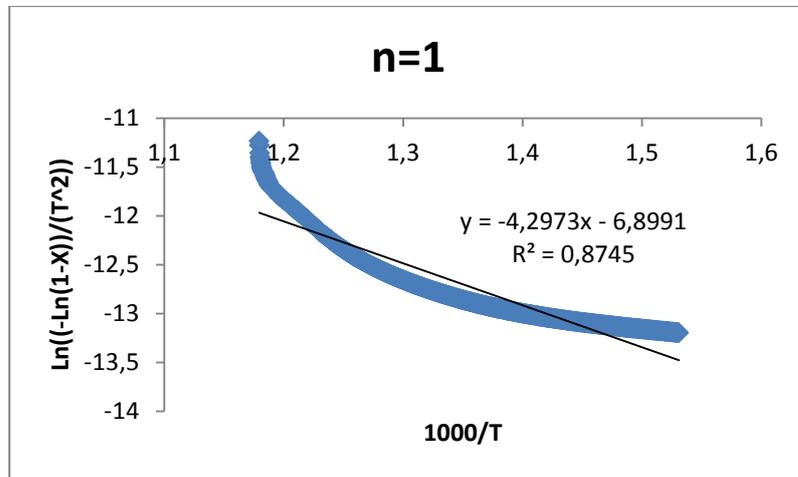
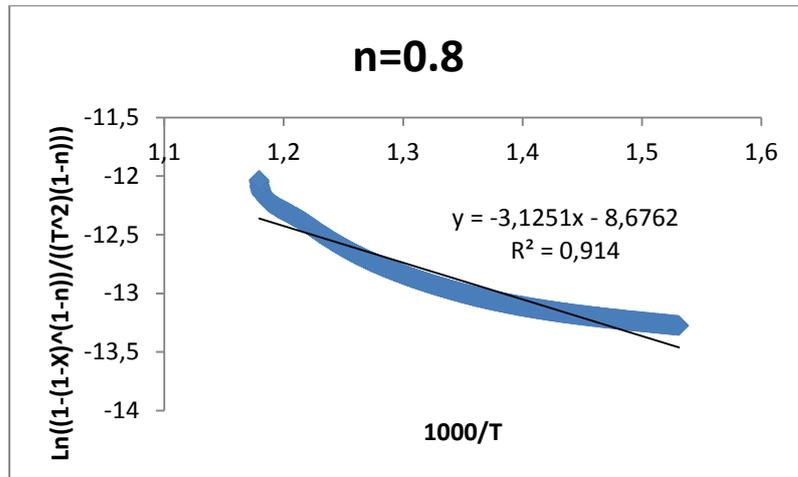
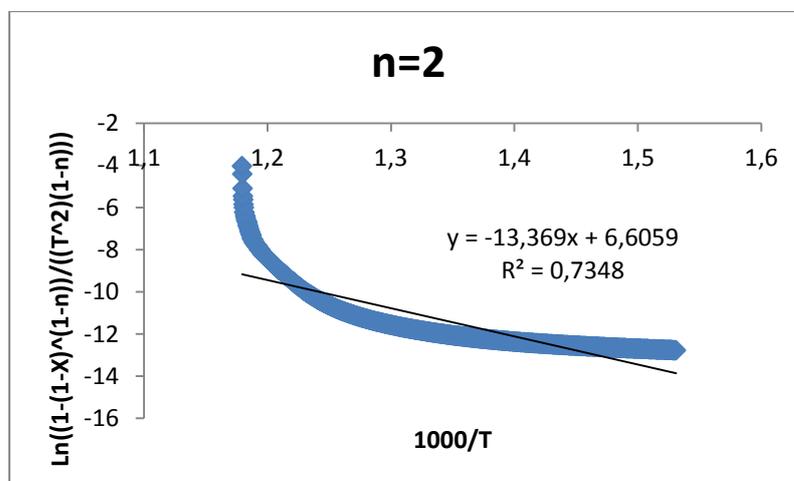
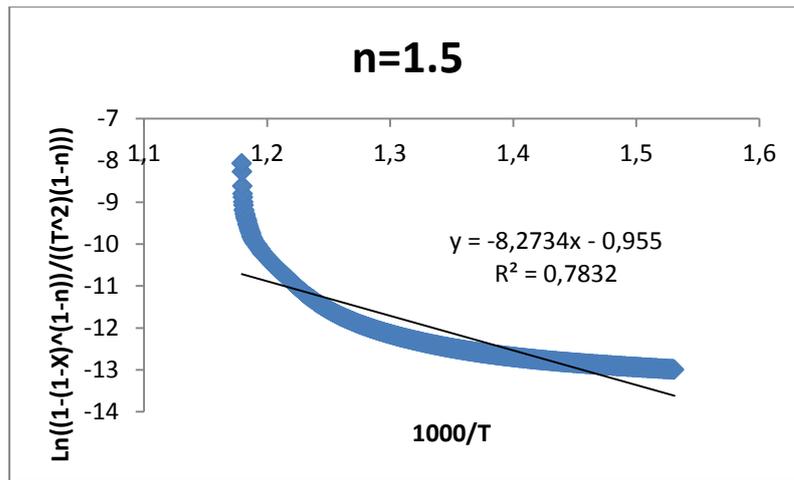


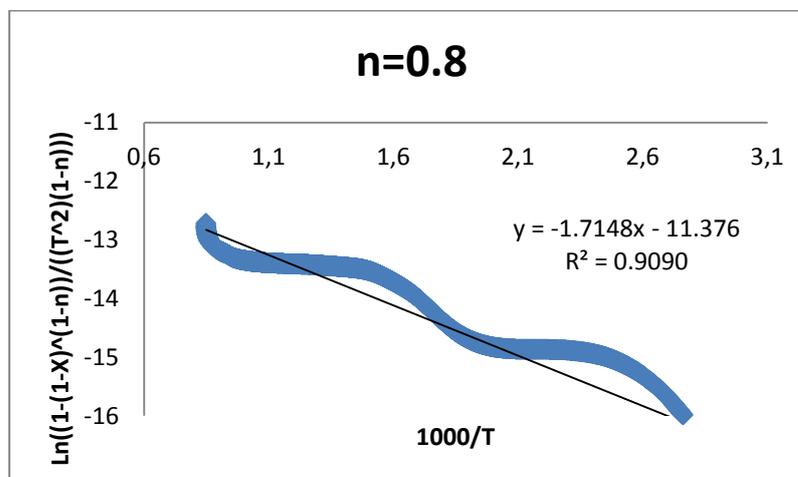
Figura 5.25: Segundo tramo: (380-575°C)

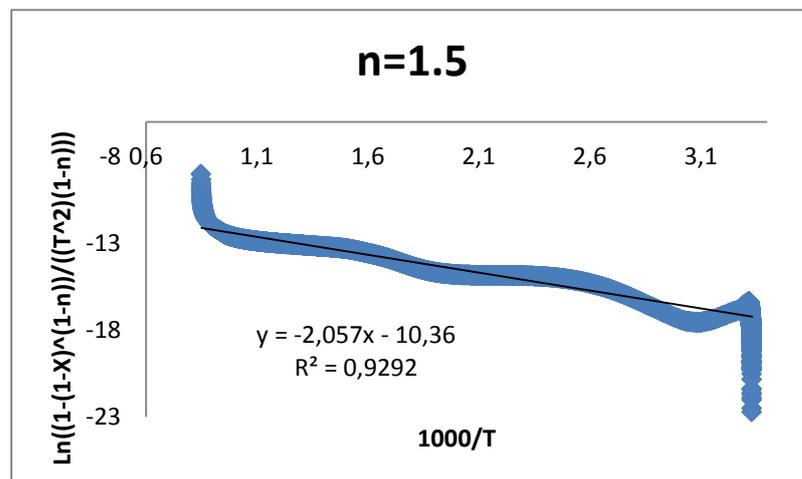
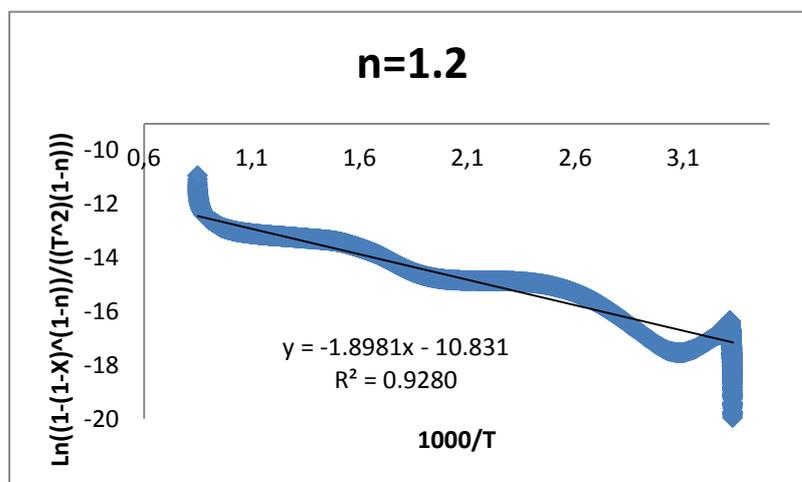
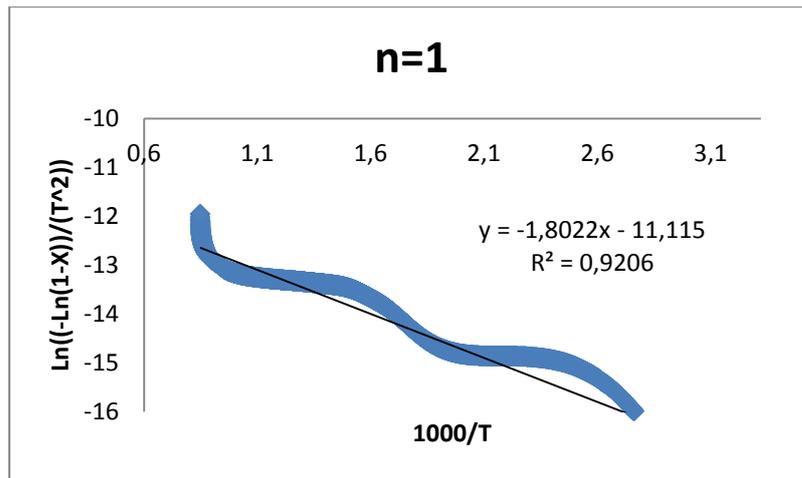


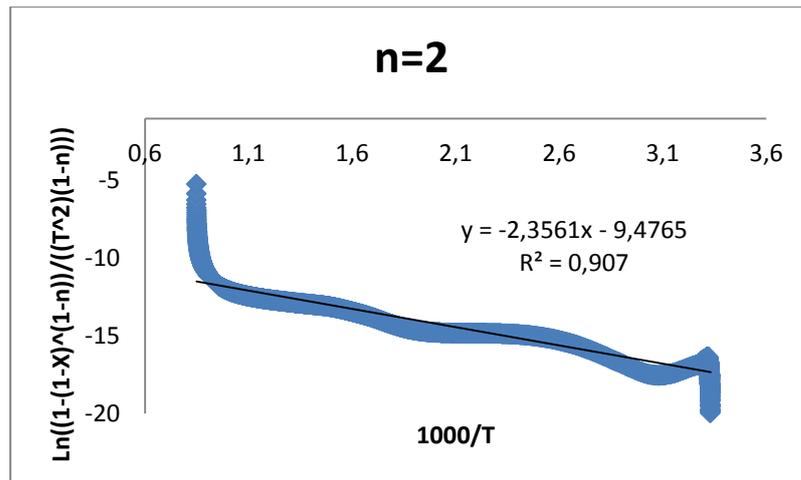


- 50°C/min

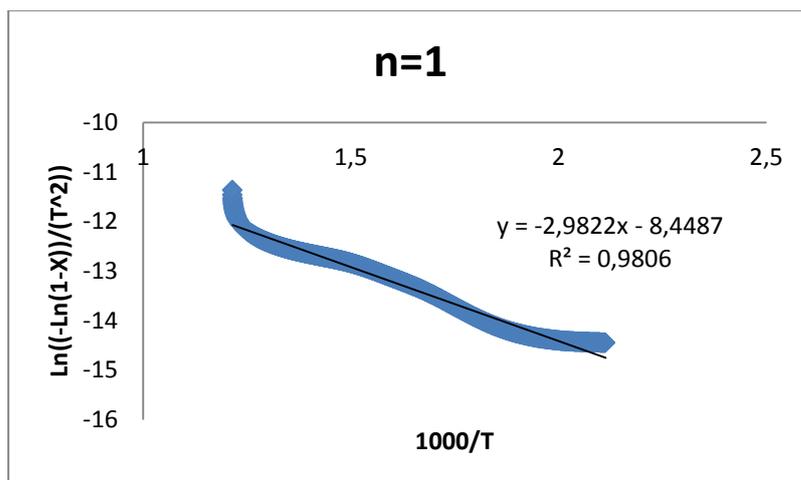
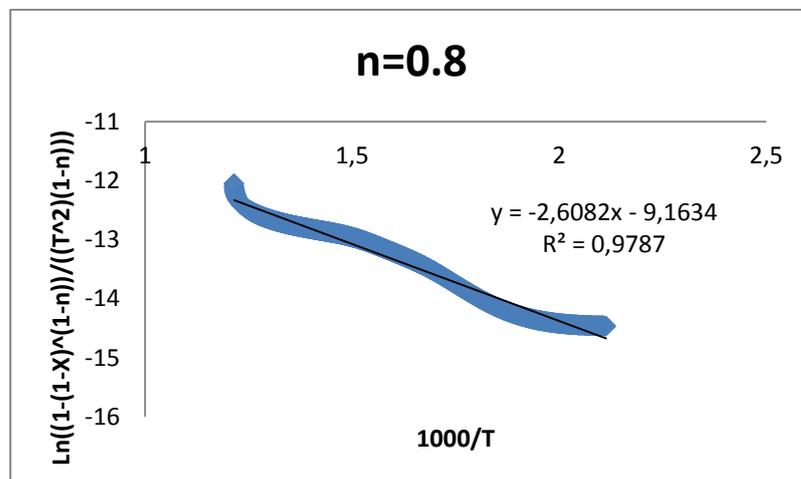
**Figura 5.26: Ajuste global**

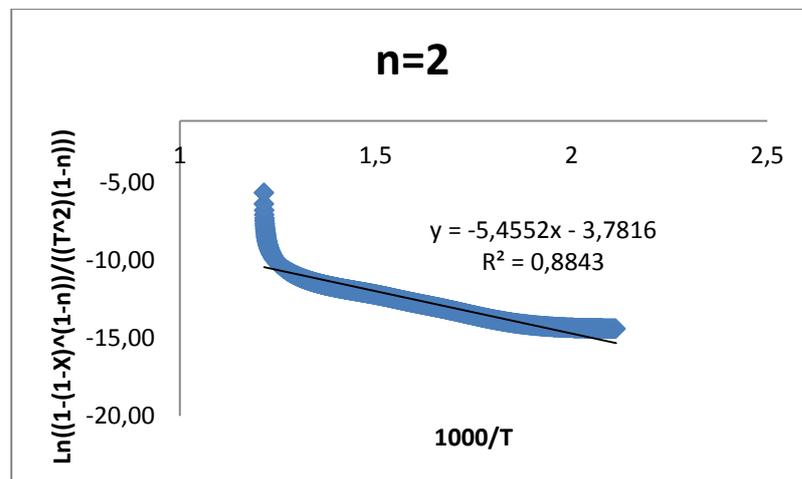
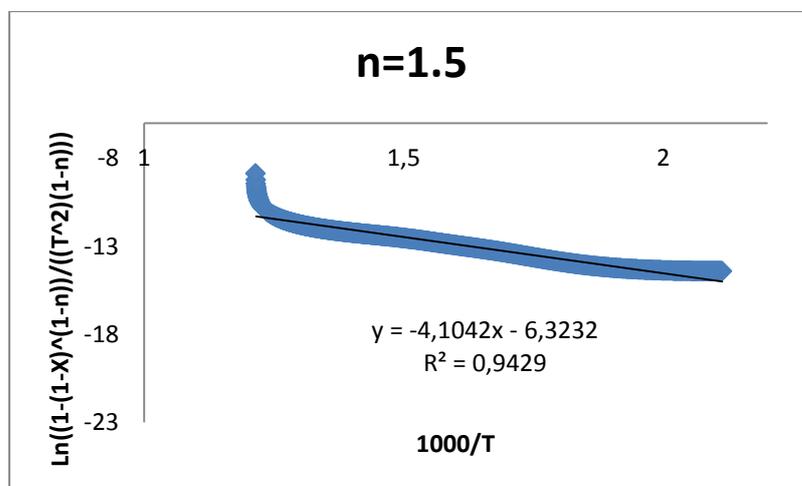
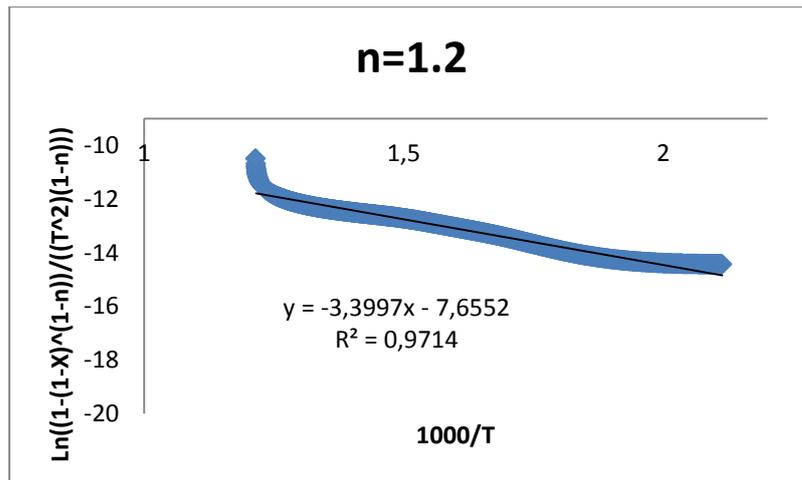






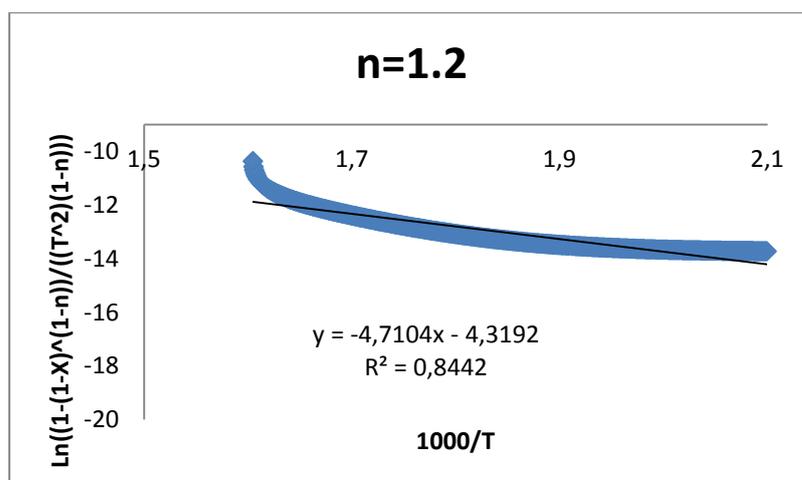
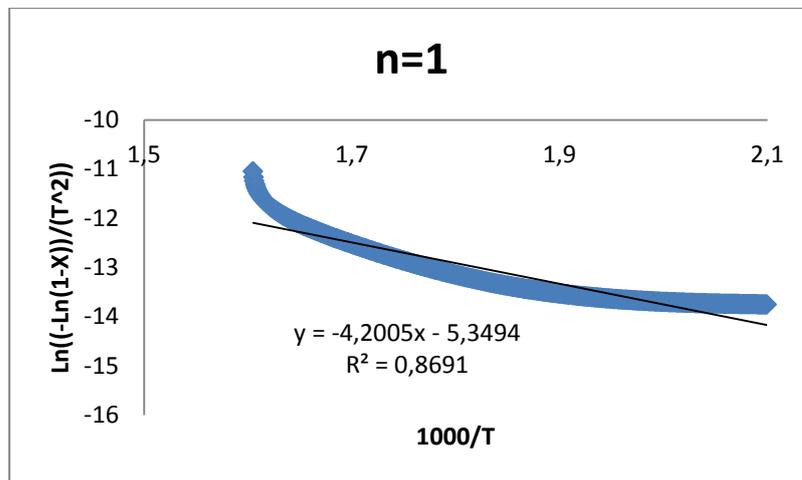
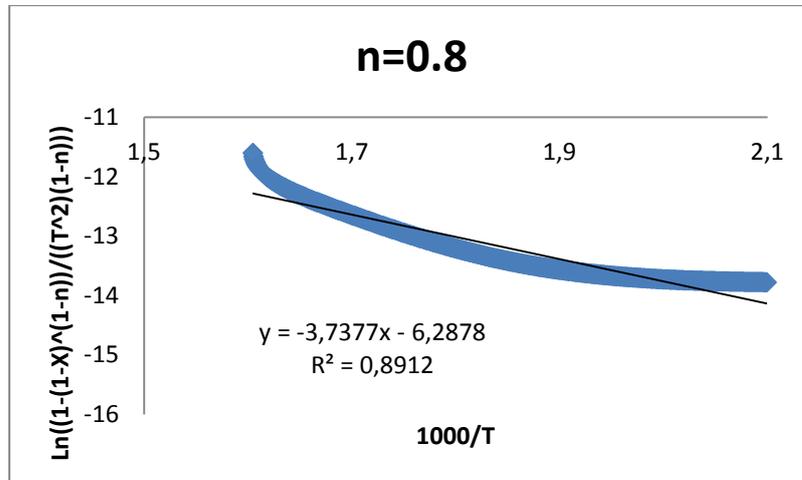
**Figura 5.27: Ajuste global sin humedad y CO<sub>2</sub> (200-550°C)**





## Ajustes parciales

Figura 5.28: Primer tramo: (200-350°C)



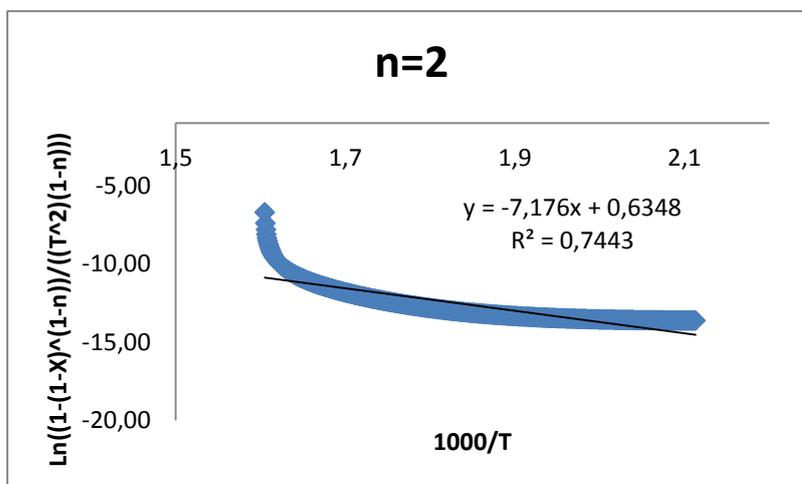
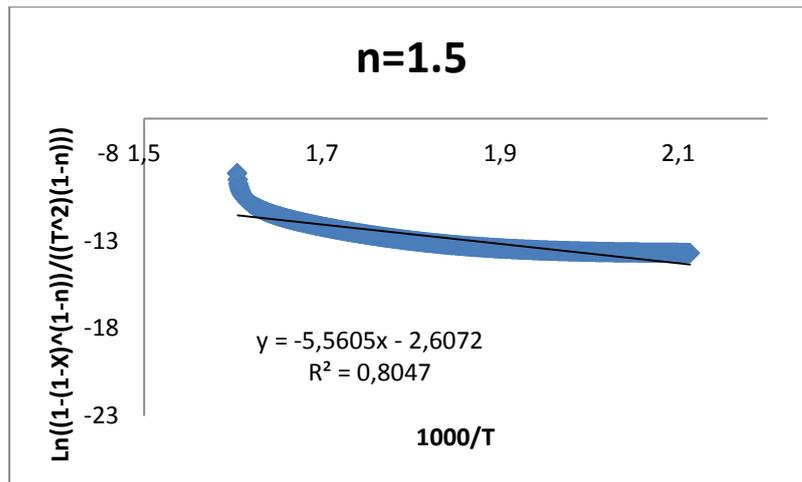
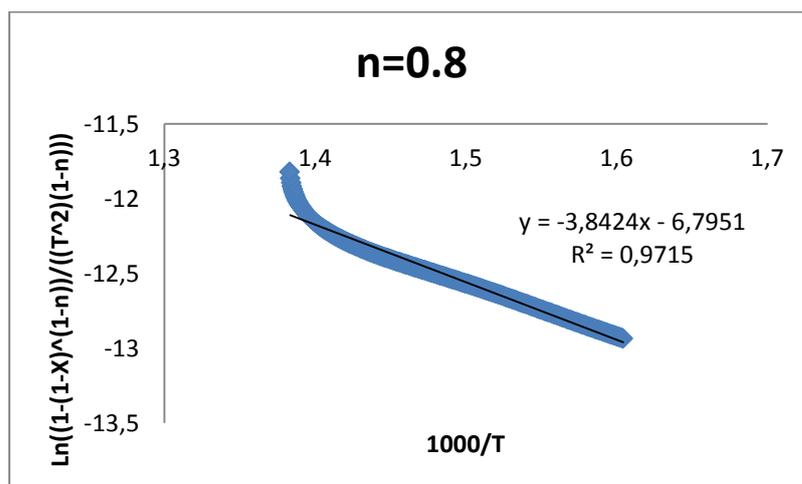
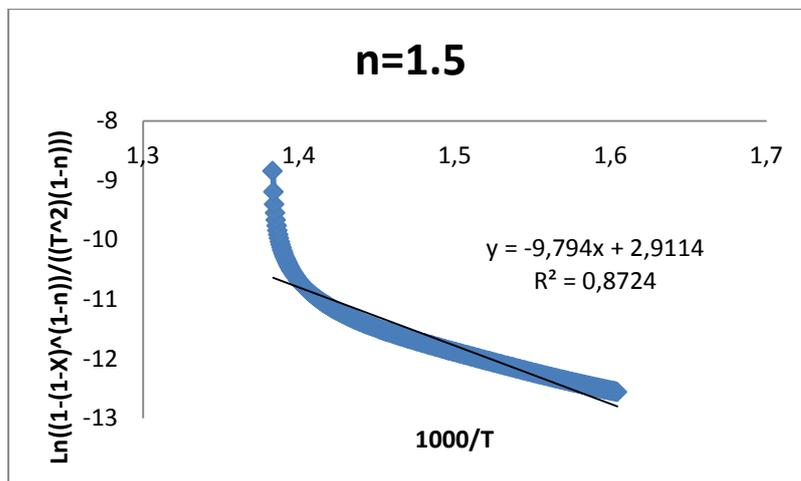
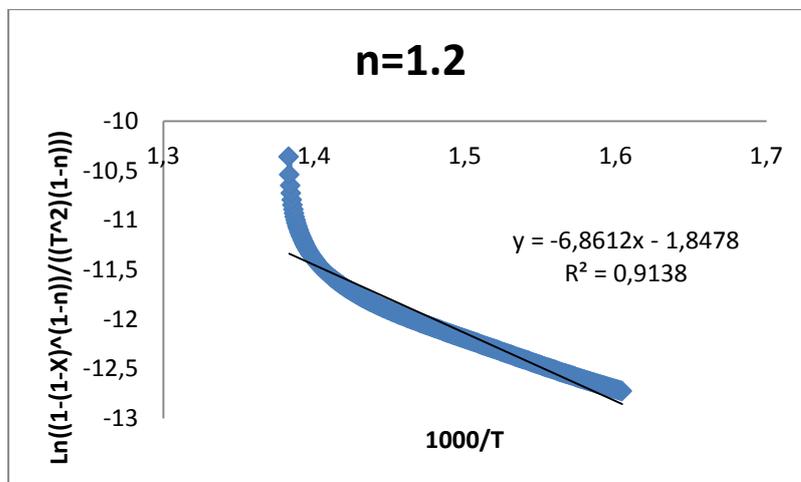
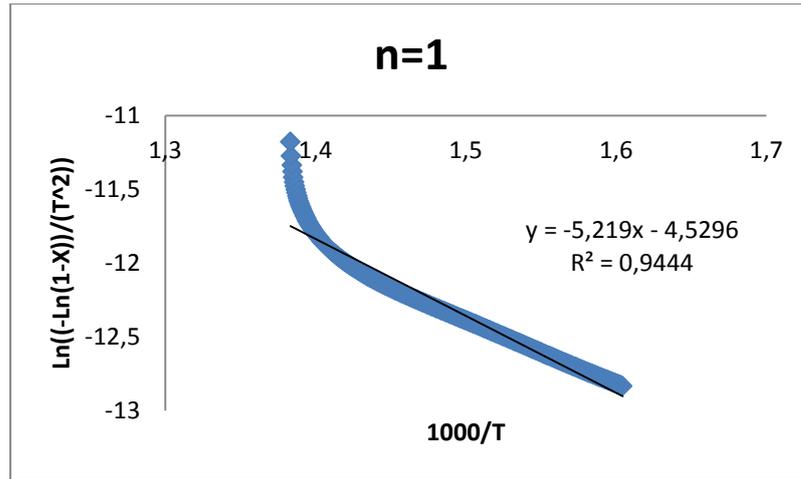


Figura 5.29: Segundo tramo: (350-450°C)





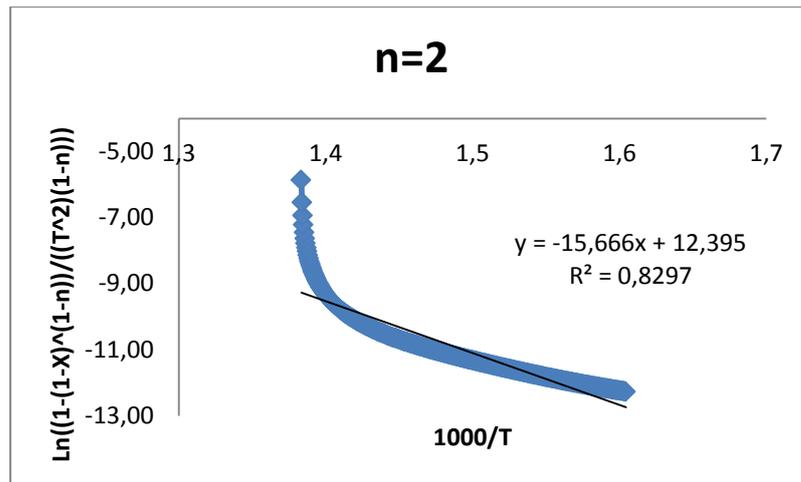
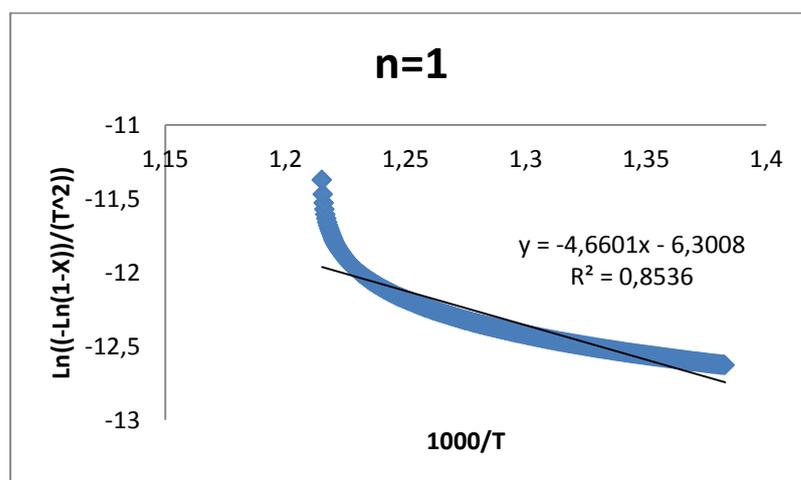
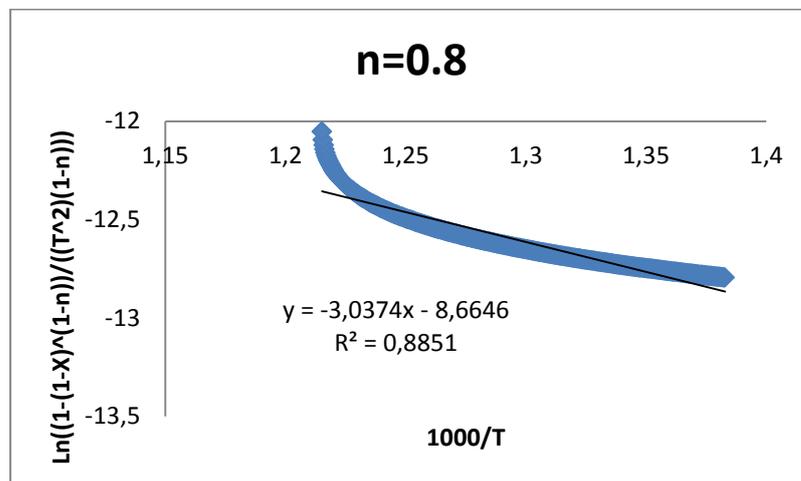
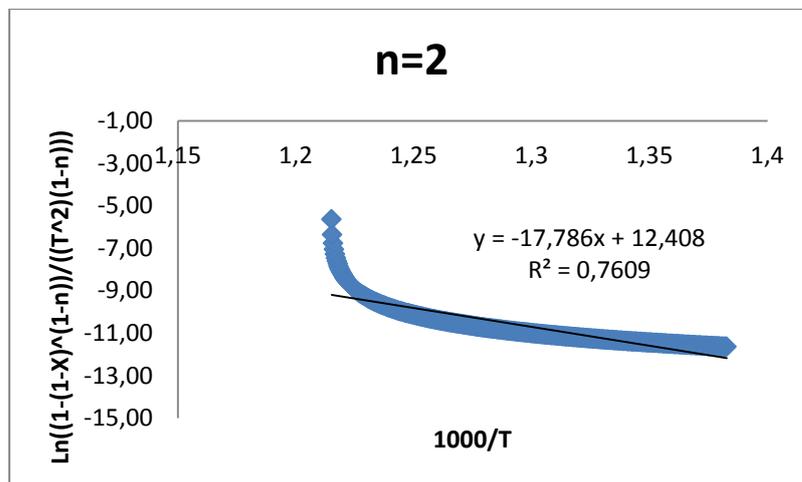
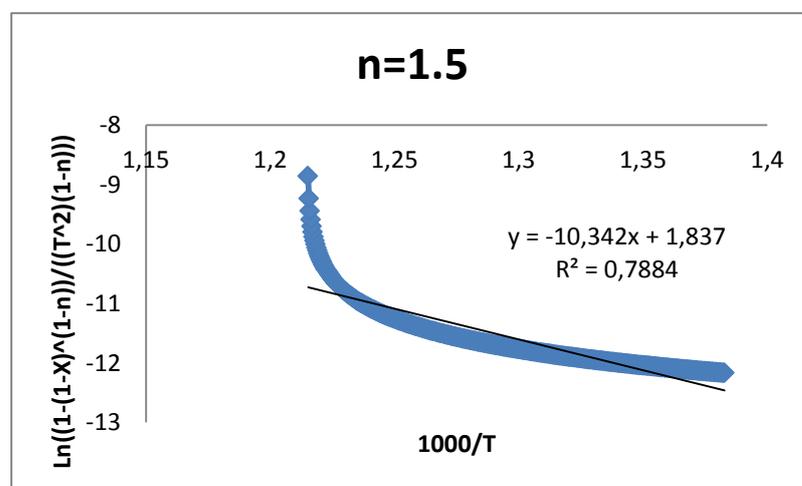
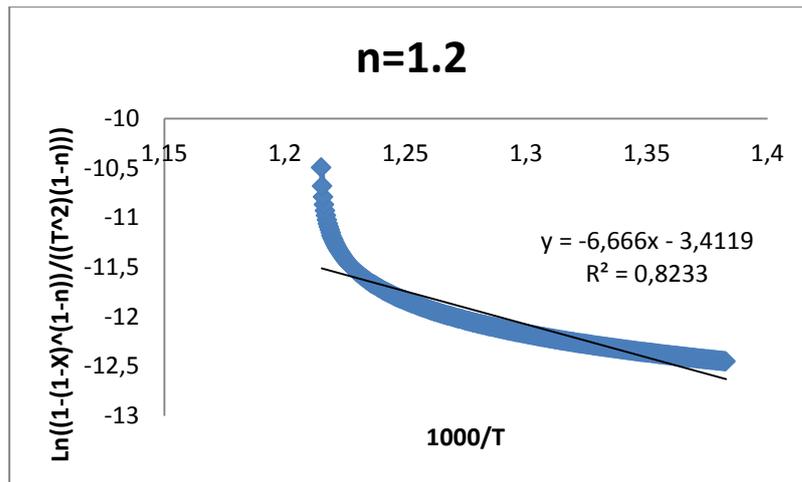


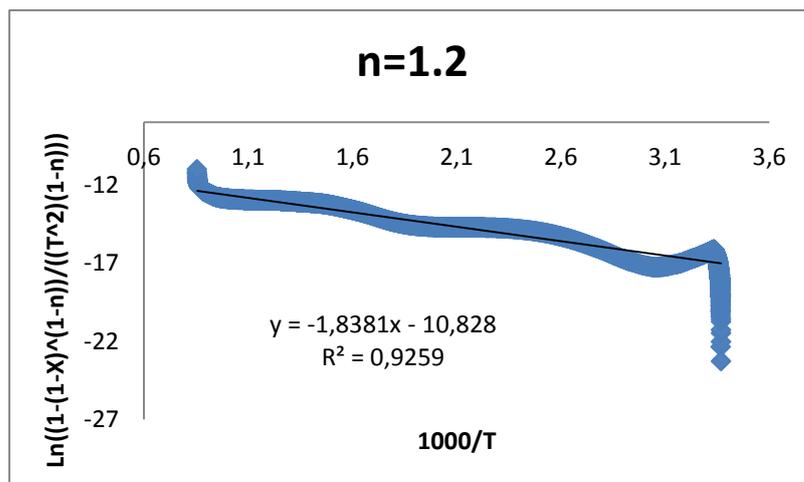
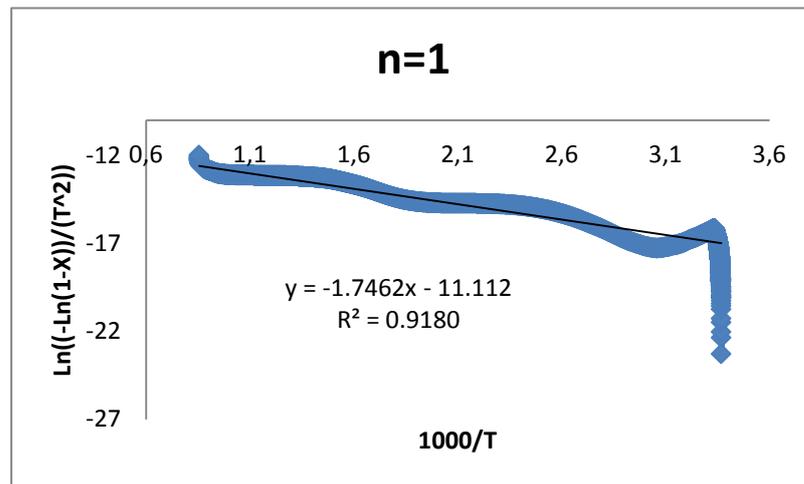
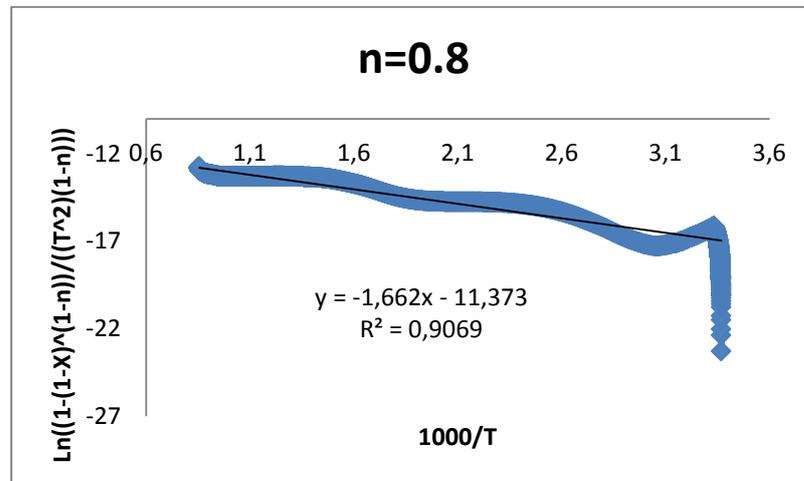
Figura 5.30: Tercer tramo: (450-550°C)

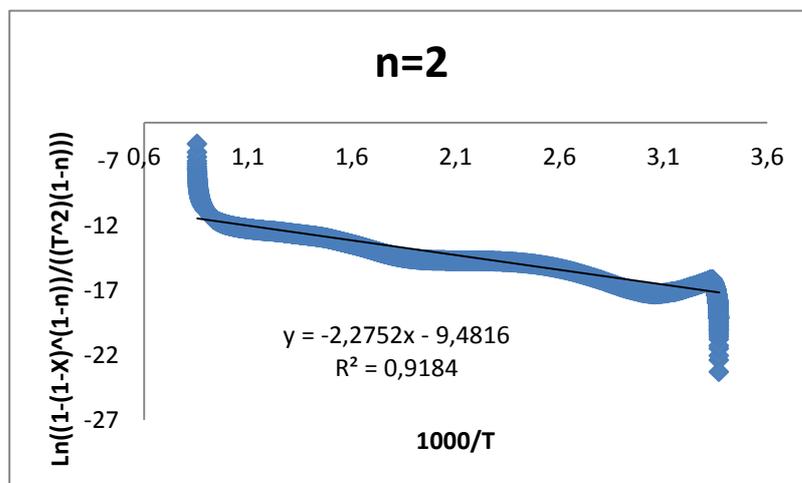
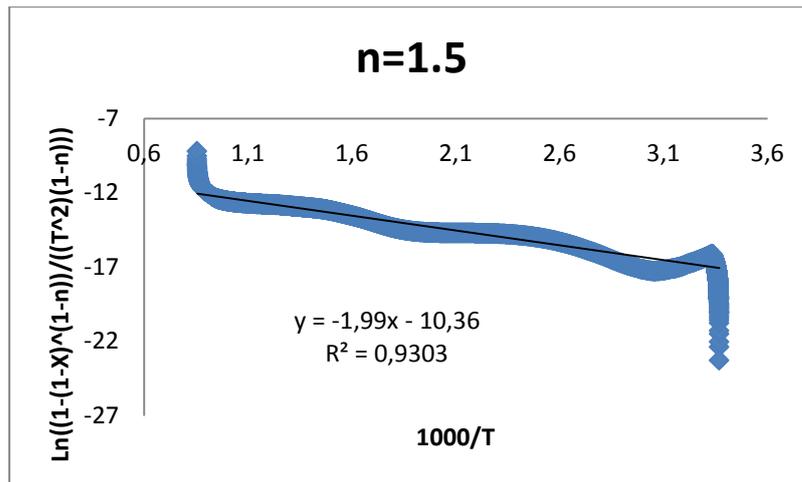




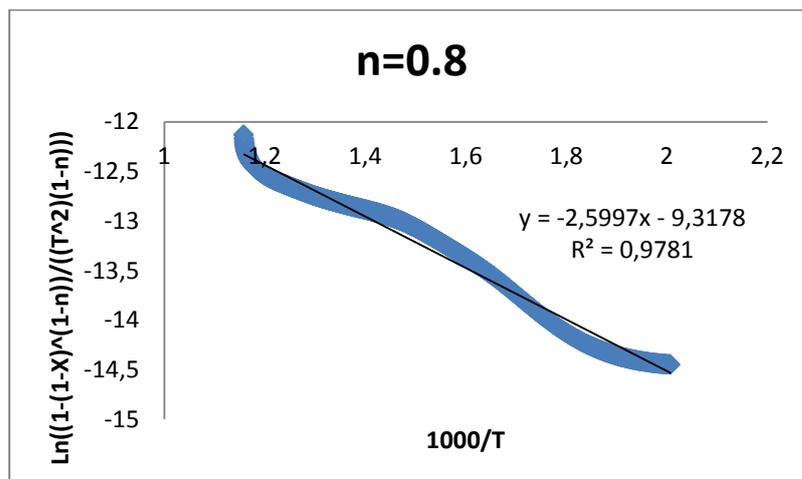
- 80°C/min

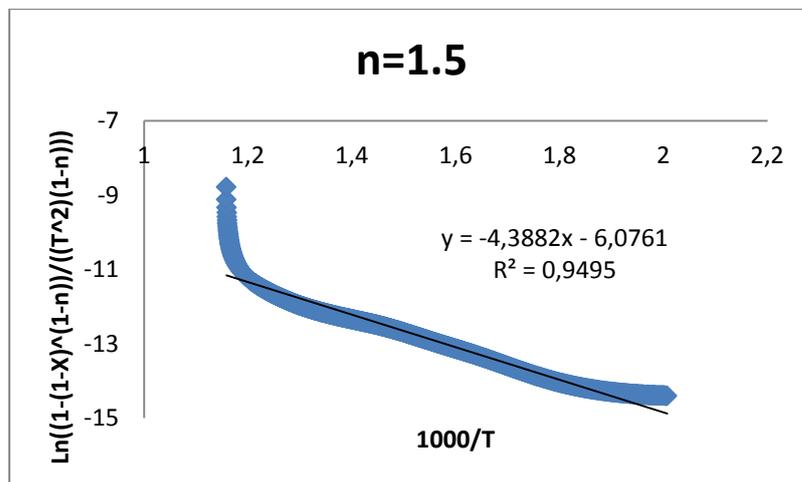
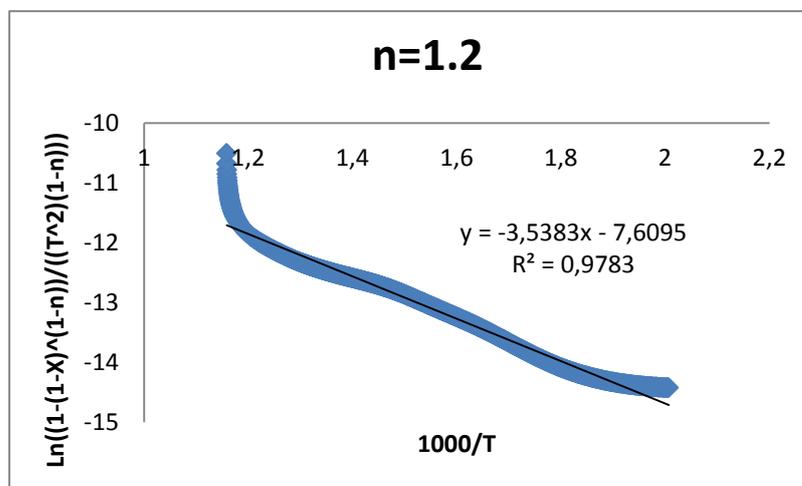
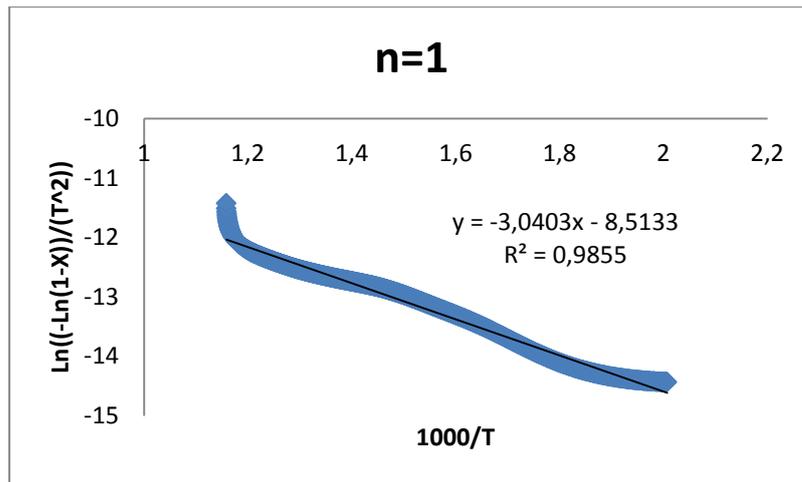
Figura 5.31: Ajuste global

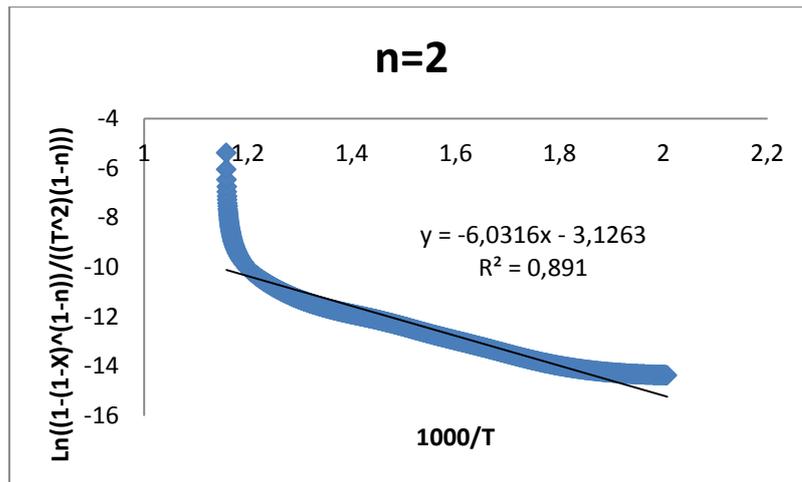




**Figura 5.32: Ajuste global sin humedad y CO<sub>2</sub> (225-590°C)**

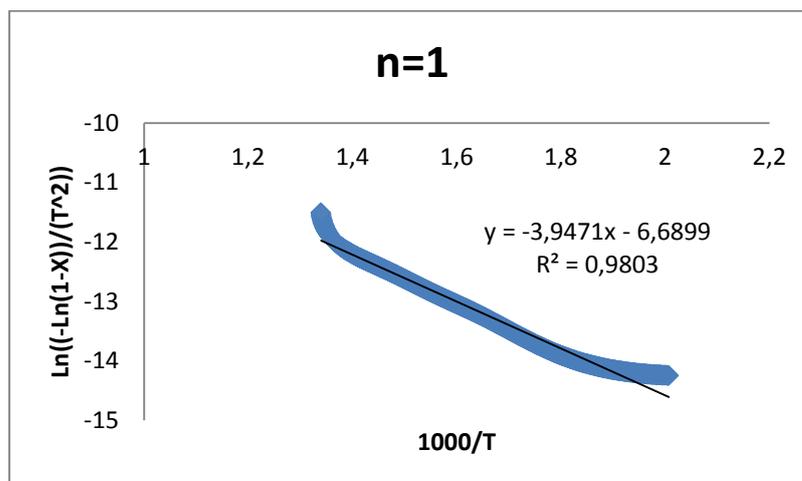
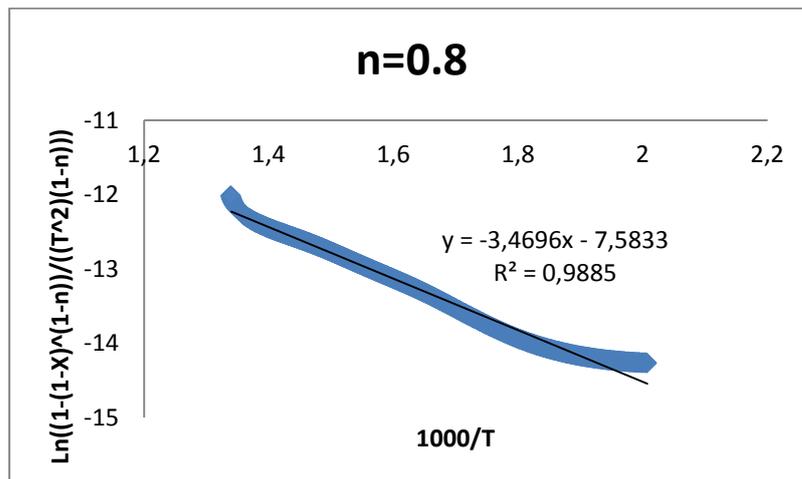






### Ajustes parciales

Figura 5.33: Primer tramo: (225-475°C)



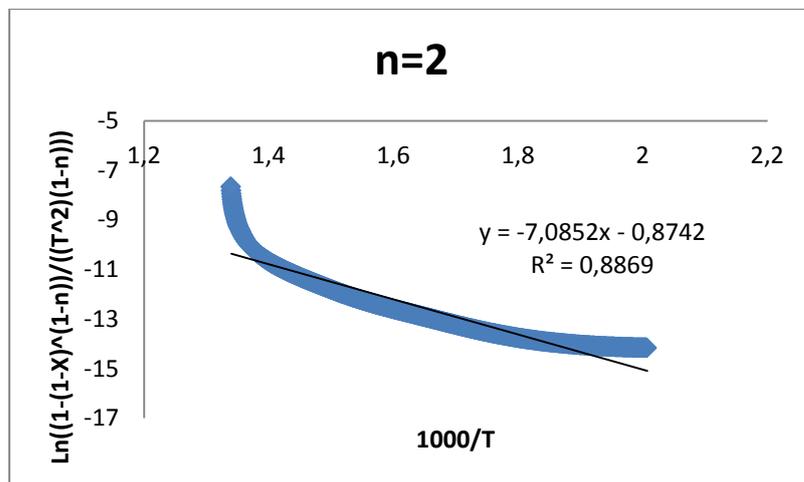
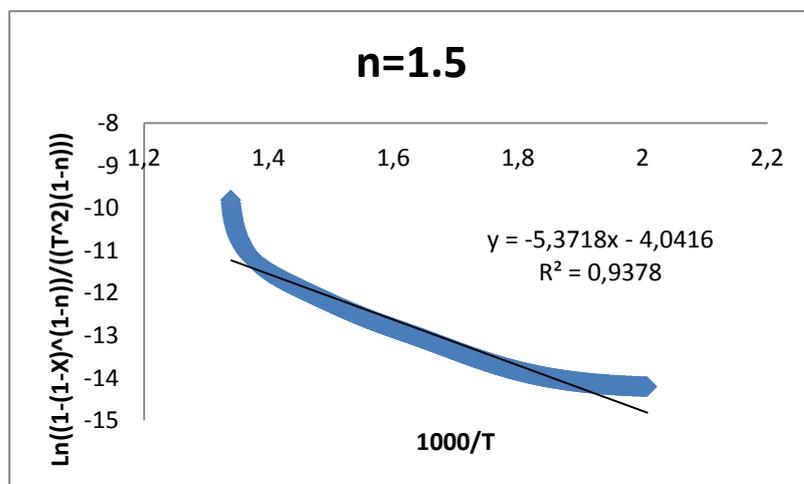
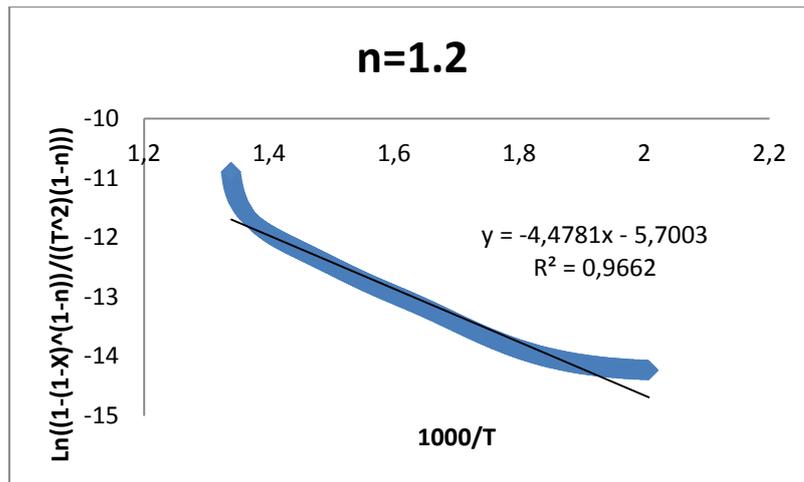
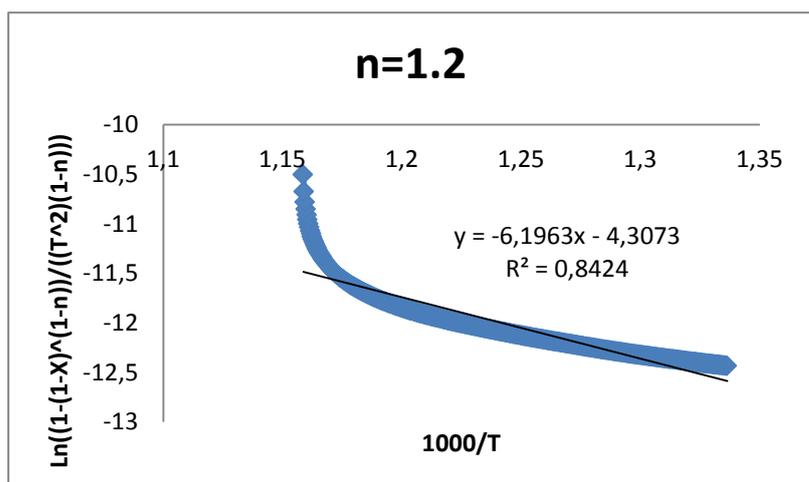
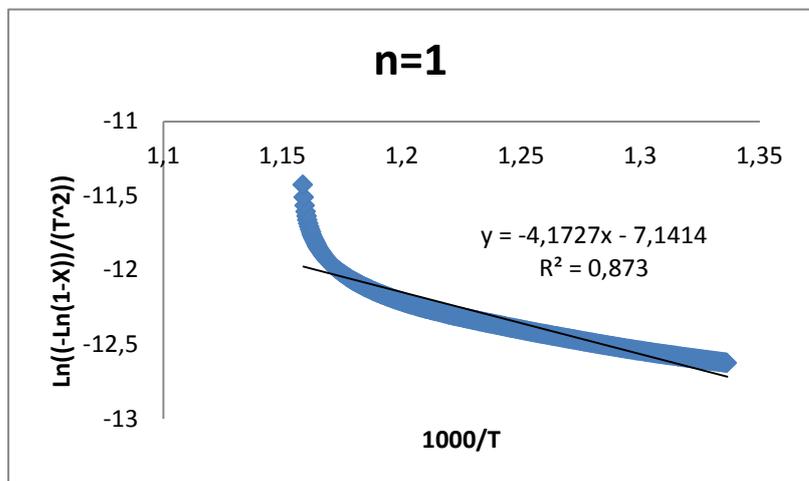
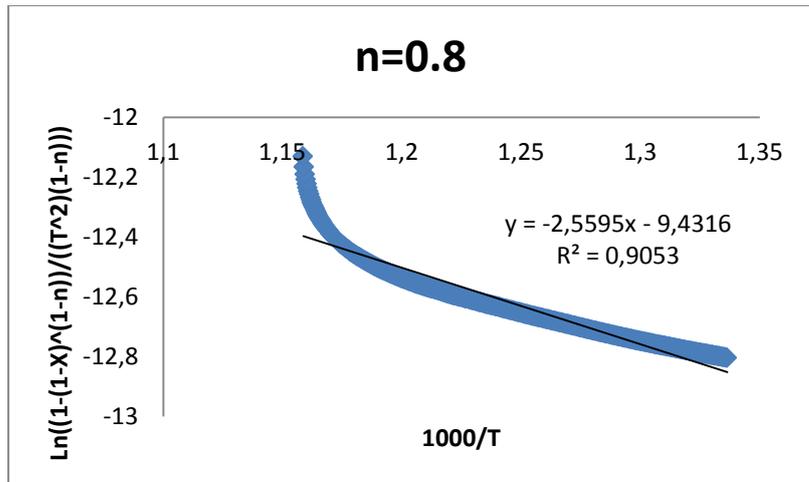
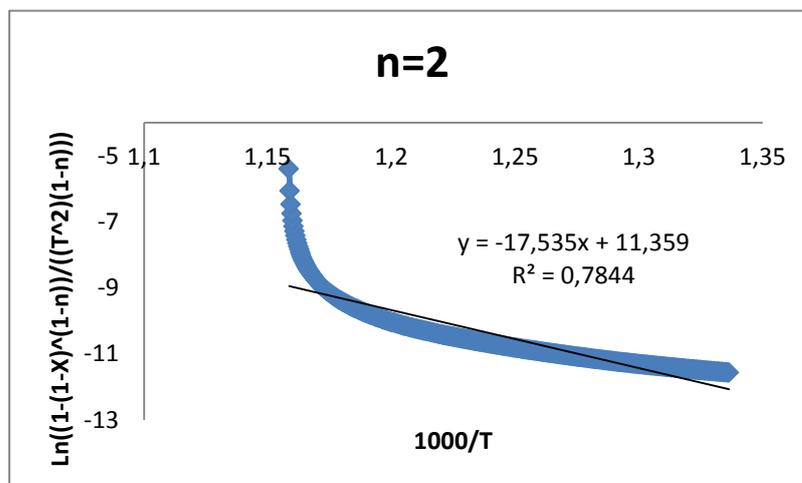
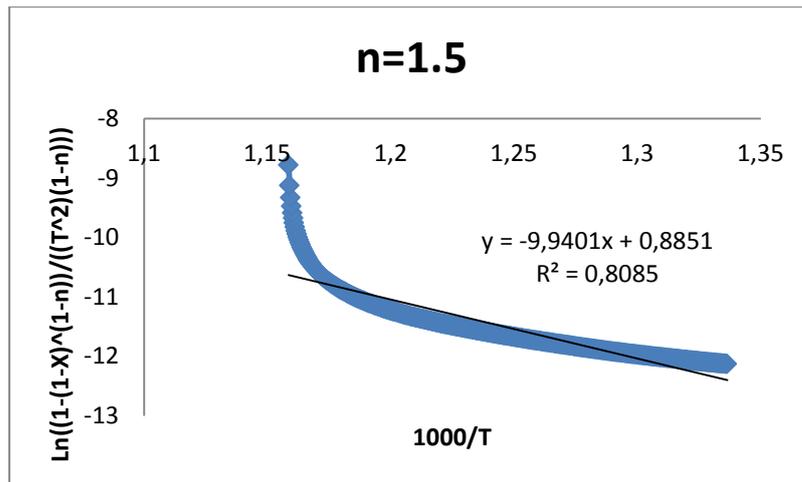


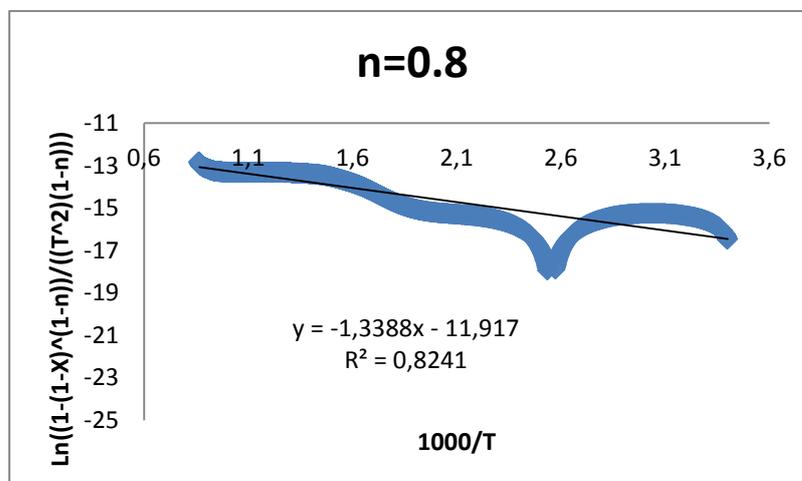
Figura 5.34: Segundo tramo: (475-590°C)

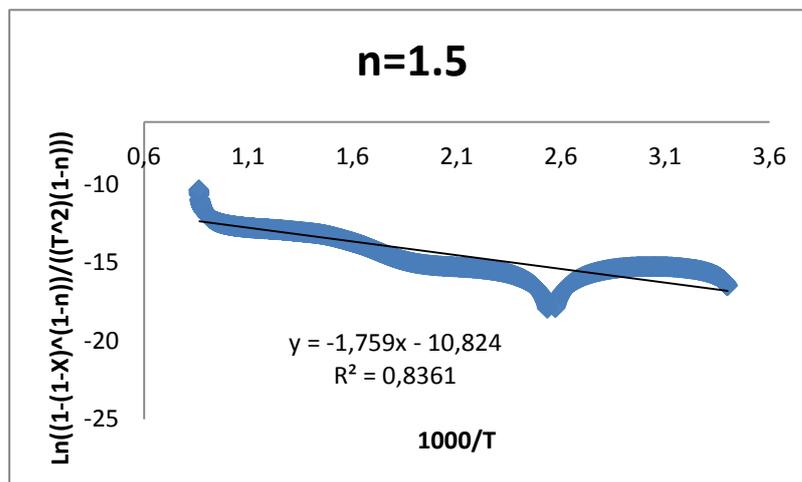
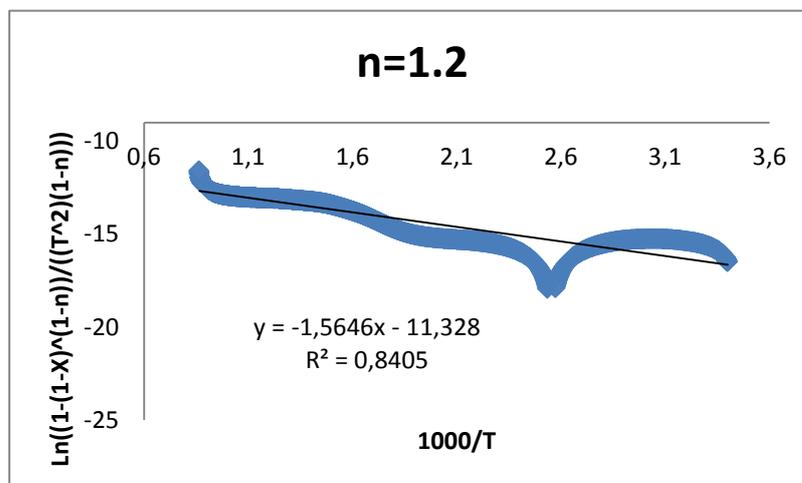
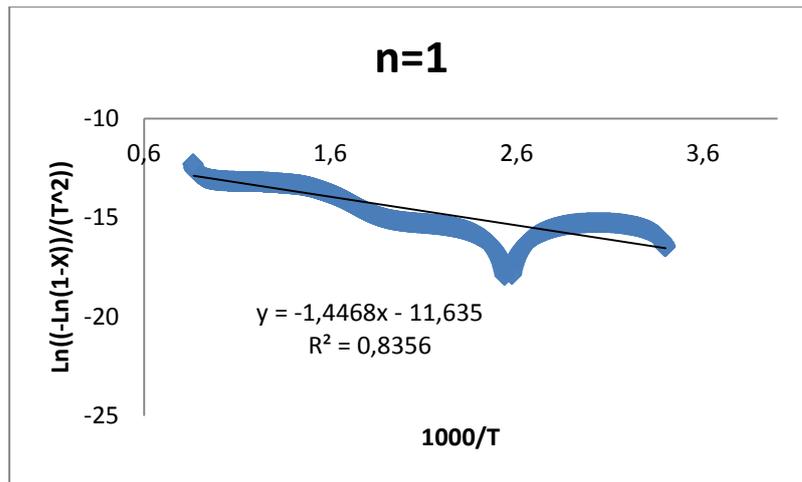


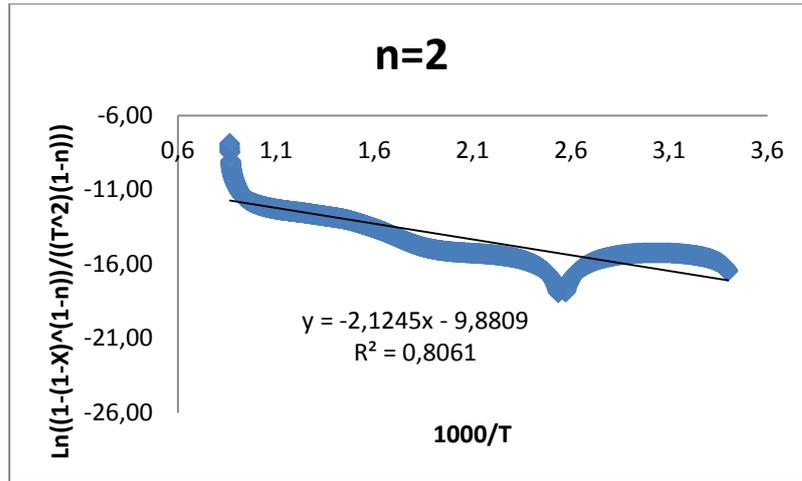


- 100°C/min

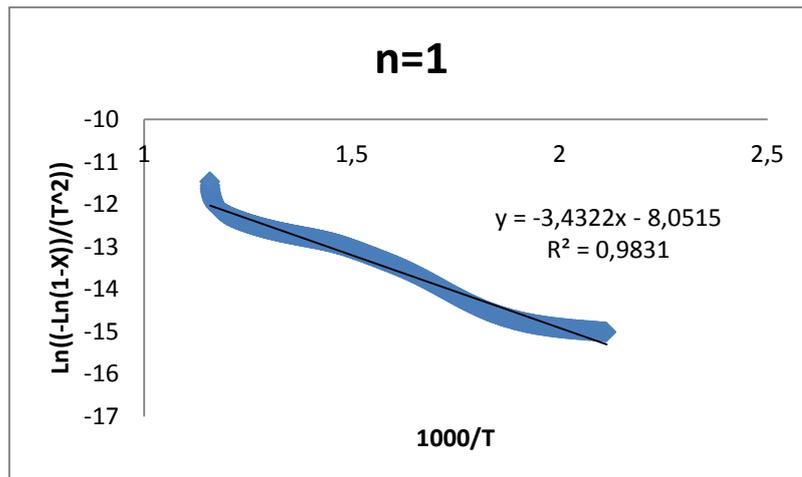
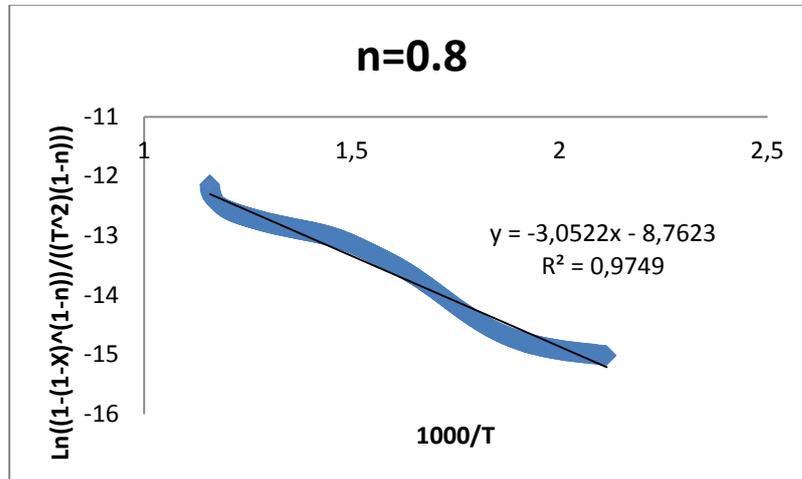
**Figura 5.35: Ajuste global**

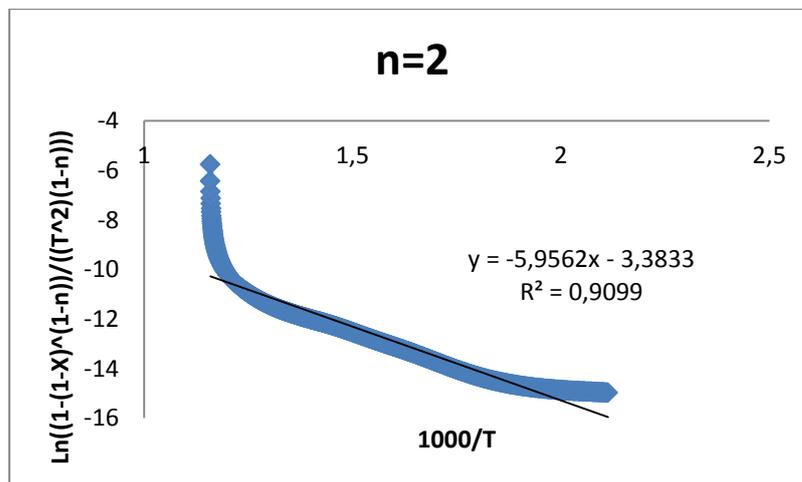
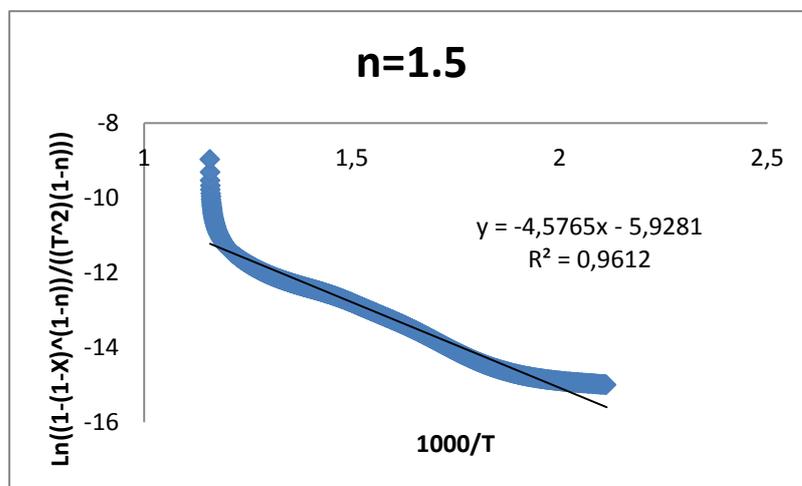
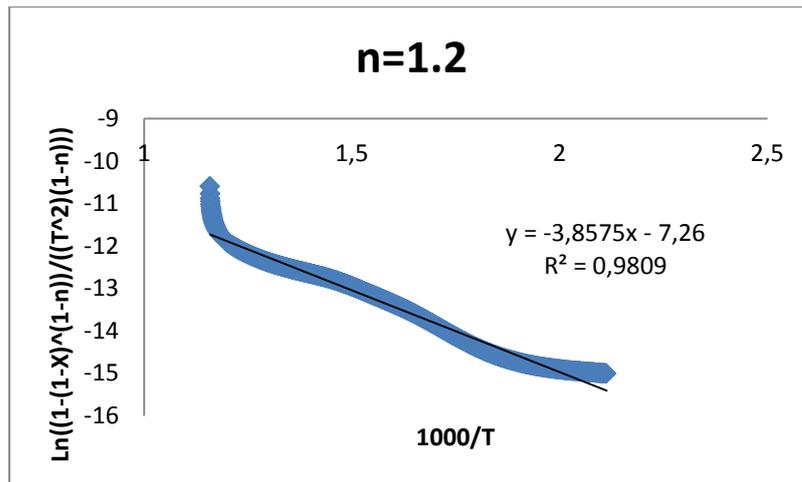






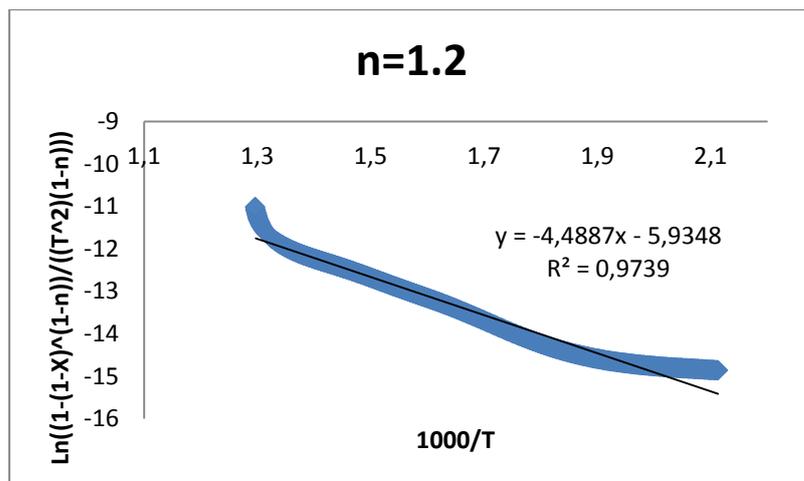
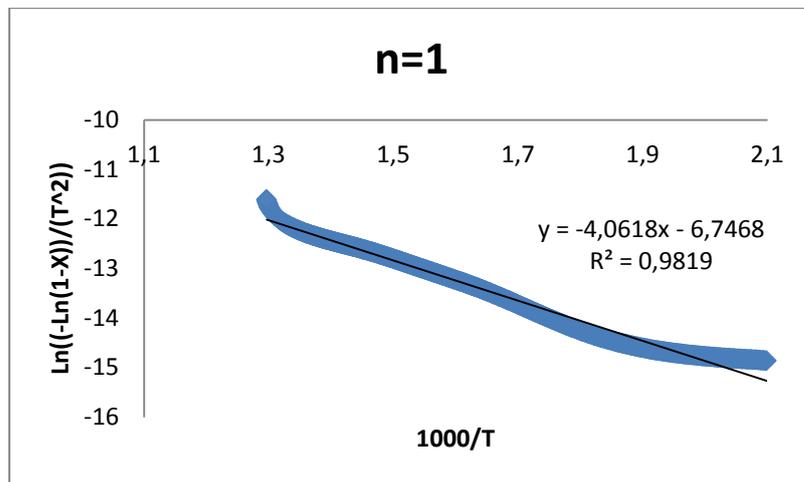
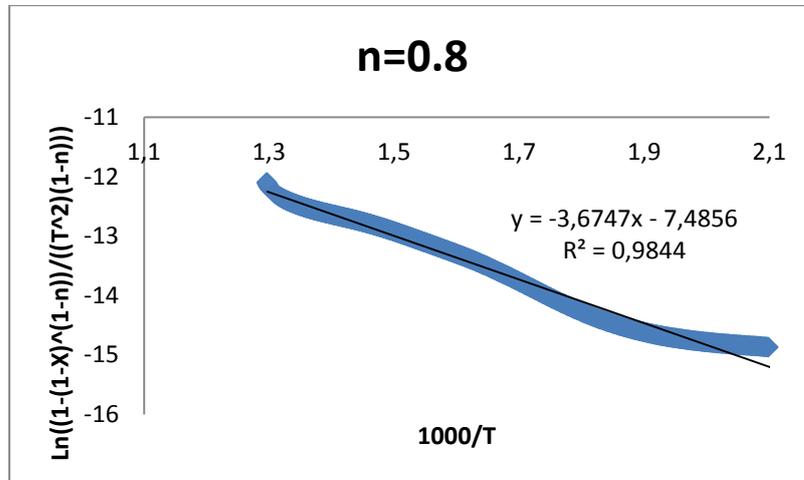
**Figura 5.36: Ajuste global sin humedad y CO<sub>2</sub> (200-590°C)**





## Ajustes parciales

Figura 5.37: Primer tramo: (200-500°C)



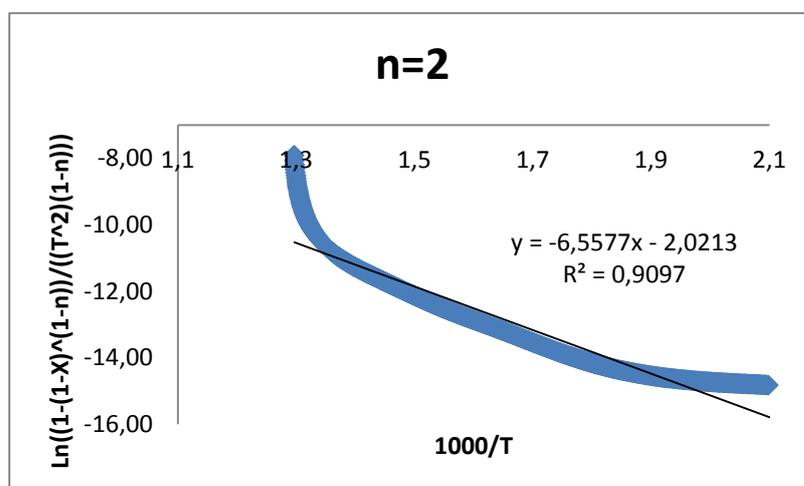
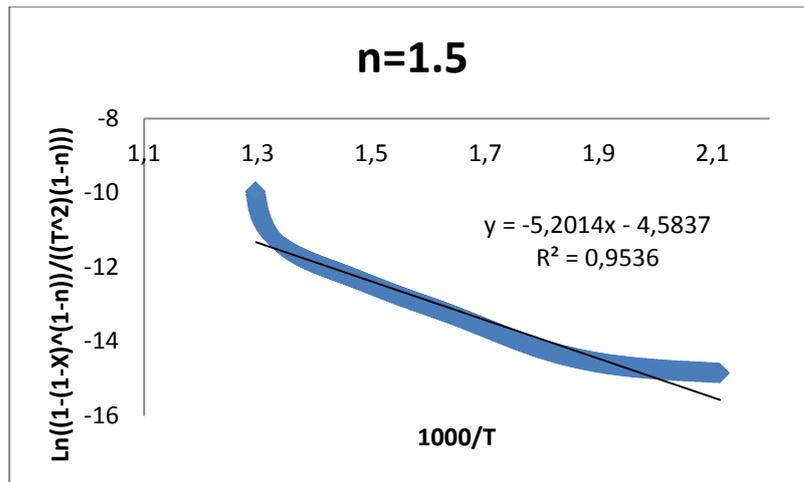
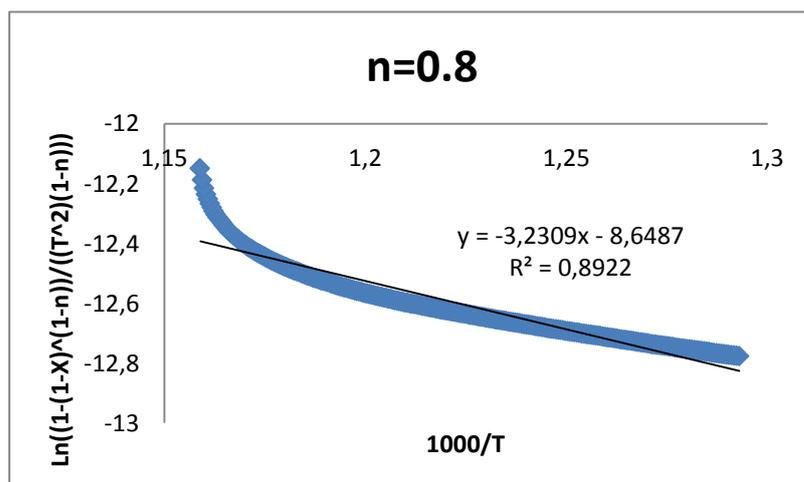
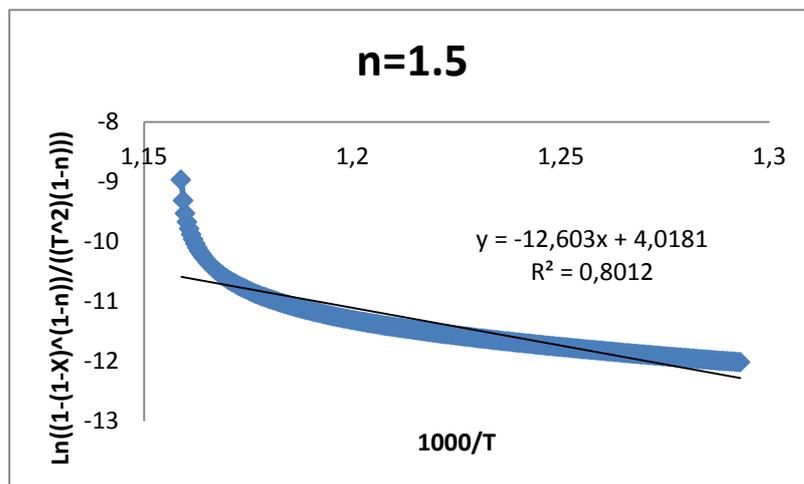
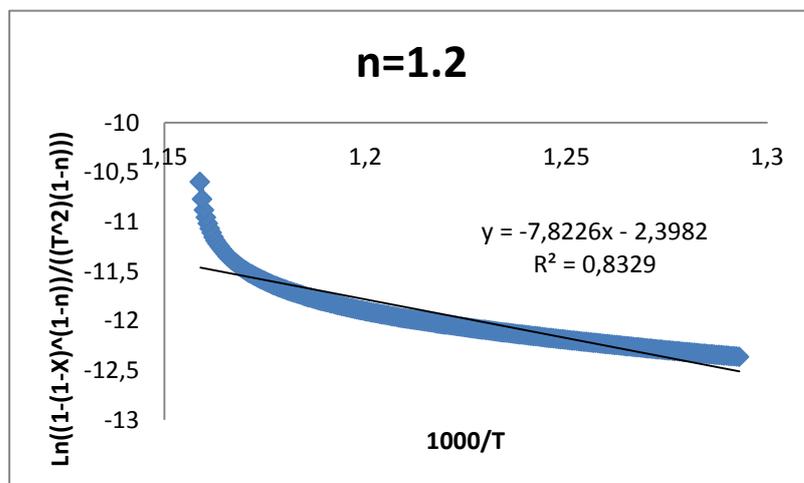
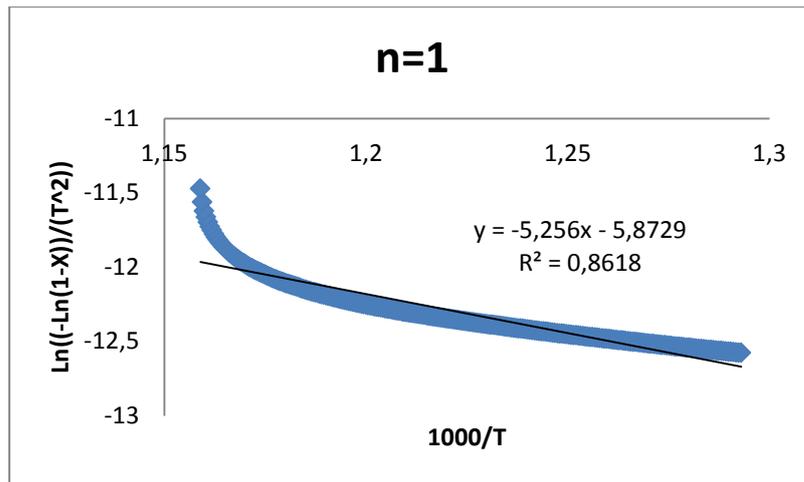
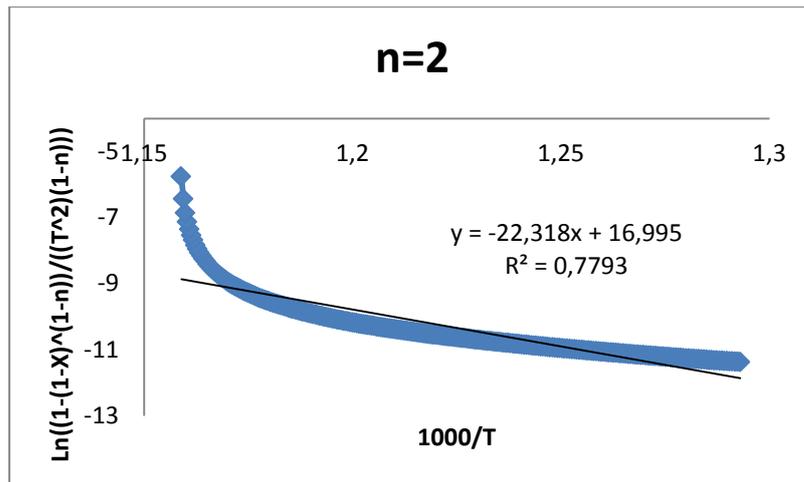


Figura 5.38: Segundo tramo: (500-590°C)







## **6. BIBLIOGRAFÍA**

## **6. BIBLIOGRAFÍA.**

- **LIBROS Y REVISTAS:**

\* Elías, X. 2007. *Problema energético asociado a la gestión de fangos de EDAR*. Barcelona: Díaz de Santos.

\* Elías, X. 2009. *Vías de tratamiento y valorización de fangos de depuradora*. Barcelona: Díaz de Santos.

\* Fytili, D.; Zabaniotou, A. 2008. *Utilización de los lodos de depuradora en la UE, aplicación de nuevos y antiguos métodos – Una revisión*. Opiniones de energía renovable y sostenible. s.v.: (116-140).

\* Gómez, X.; Sánchez, M.E.; Morán, A. et al. 2003. *Estabilización de lodos de depuradora. Seguimiento mediante termogravimetría*. Ingeniería química. Instituto de Recursos Naturales de la Universidad de León. s.v.: (140-148).

\* Hernández Muñoz, A. 1992. *Depuración de aguas residuales*. 2ª ed. s.l.: Senior.

\* Manahan Stanley, E. 2007. *Introducción a la Química Ambiental*. 1ª ed. s.l.: Reverté.

\* Mehrabian, R.; Scharler, R.; Obernbenger, I. 2012. *Efectos de las condiciones de pirólisis sobre la velocidad de calentamiento de las partículas de biomasa y la aplicabilidad de parámetros cinéticos TGA en el modelado de las partículas de conversión térmica*. s.l.: Fuel 93, (567-575).

\* Metcalf & Eddy. 1995. *Ingeniería de aguas residuales*. 3ª ed. México: McGraw-Hill. ISBN 970-10-1005-1.

\* Van de Velden, M.; Baeyens, J.; Brems, A. et al. 2010. *Fundamentos de la cinética y la endotermicidad de la reacción de pirólisis de la biomasa*. s.l.: Renewable energy 35, (232-242).

- PROYECTOS Y TESIS:

\* Cotera Canales, S. 2010. *Caracterización de lodos de la depuradora de San Román*. Proyecto Fin de Carrera. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación de la Universidad de Cantabria.

\* Cuadrado Torre, P. 2013. *Caracterización de lodos de la planta de secado térmico de Reocín Parte 2*. Proyecto Fin de Carrera, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación de la Universidad de Cantabria.

\* De Andrés Almeida, J.M. 2010. *Gasificación de lodos de estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas (EDAR)*. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid.

\* Gálvez Moreno, A. 2009. *Formación y eliminación de contaminantes procedentes de la combustión de lodos de depuradora*. Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica de la Universidad de Alicante.

\* Gómez-Rico Núñez de Arenas, M.F. 2008. *Estudio de contaminantes orgánicos en el aprovechamiento de lodos de depuradora de aguas residuales urbanas*. Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica de la Universidad de Alicante.

\* Herrero Rodrigo, M. 2011. *Estudio del comportamiento térmico del lodo de Casar de Periedo mediante TG-DSC-MS*. Proyecto Fin de Carrera, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación de la Universidad de Cantabria.

\* Hidalgo Ruiz, L. 2013. *Estudio del comportamiento térmico del lodo de Reocín mediante TG-DSC-MS*. Proyecto Fin de Carrera, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación de la Universidad de Cantabria.

\* Inguanzo Ojeda, M. 2004. *Valorización energética y medioambiental de lodos de EDAR mediante pirolisis*. Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente de la Universidad de Oviedo.

\* Laiglesia Ortiz de Viñaspre, C. 2011. *Estudio de la generación de lodos de EDAR de Cantabria*. Proyecto Fin de Carrera, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación de la Universidad de Cantabria.

\* Macho Fernández, E. 2010. *Caracterización de lodos de la depuradora de Casar de Periedo*". Proyecto Fin de Carrera. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación de la Universidad de Cantabria.

\* Puente Villanueva, M. 2010. *Estudio inicial del comportamiento de un lodo de depuradora mediante TG-DSC-MS*. Proyecto Fin de Carrera, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación de la Universidad de Cantabria.

\* San Millán Pelayo, J. 2012. *Estudio cinético de la combustión, gasificación y pirólisis del lodo de la EDAR de Casar de Periedo*. Proyecto Fin de Carrera, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación de la Universidad de Cantabria.

\* Solana Pérez, M.J. 2009. *Caracterización de los lodos de EDAR calcinados a 900°C, preparación de sólidos desulfurantes*. Proyecto Fin de Carrera, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación de la Universidad de Cantabria.

- PÁGINAS WEB:

\* Consejería de Medio Ambiente, Ordenación del Territorio y Urbanismo. [CIMA]. 2012. */Calidad y evaluación ambiental/ PRTR - España y Cantabria*. Gobierno de Cantabria. [Consulta: 9/12/2012]. Disponible en: [www.medioambientecantabria.com](http://www.medioambientecantabria.com)

\* Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. 2012. *Plan nacional de lodos de depuradoras de aguas residuales*. Gobierno de Cantabria. [Consulta: 9/12/2012]. Disponible en: [www.mma.es](http://www.mma.es)

\* Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. 2012. *Registro Estatal de Fuentes de Emisiones y Fuentes de Contaminantes*. Gobierno de Cantabria. [Consulta: 9/12/2012]. Disponible en: [www.prtr-es.es](http://www.prtr-es.es)