

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

**ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE
DIFERENTES PARÁMETROS EN LA
PIROLISIS DE LODOS DE EDAR**

(Study of the influence of different parameters
on the pyrolysis of sewage treatment plant
sludge)

Para acceder al Título de

Graduado/a en Ingeniería Química

Autor: Óscar Casado Roque

Septiembre 2016

TÍTULO	ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE DIFERENTES PARÁMETROS EN LA PIROLISIS DE LODOS DE EDAR		
AUTOR	ÓSCAR CASADO ROQUE		
DIRECTOR/CODIRECTOR	JOSEFA FERNÁNDEZ FERRERAS		
TITULACIÓN	GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA	FECHA	19/09/2016

PALABRAS CLAVE

Estación depuradora de aguas residuales (EDAR), lodos, valorización, pirólisis, velocidad de calentamiento, flujo de gas, temperatura, tamaño de partícula.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los lodos o fangos son aquellos subproductos resultantes de los procesos de tratamiento de las aguas residuales en las EDAR. Están formados por materia orgánica y otros contaminantes inorgánicos, pudiendo además contener hasta un 90 % de agua. Debido a la problemática que presenta la gestión de lodos de depuradora, a causa de sus altos volúmenes de producción y de las legislaciones vigentes, la valorización energética de los mismos mediante pirolisis cada vez va cobrando más importancia.

La pirolisis es la degradación térmica de cualquier material orgánico en ausencia de oxígeno (solamente está presente el contenido en el lodo a tratar).

Como antecedentes a los estudios de pirólisis, citar el trabajo de “*Diseño de la planta de laboratorio y primeros ensayos*” (García Henche, A. TFC 2015), y otro trabajo en que se comenzó la caracterización de las fracciones obtenidas (Peña Pérez, M. TFG 2016).

En el presente trabajo se ha planteado como objetivo el estudio de la influencia de diferentes parámetros en la pirolisis de lodos a escala de laboratorio. Se estudiará la influencia de la velocidad de calentamiento, flujo de gas, temperatura y tamaño de partícula en el rendimiento de los tres productos, sólido, líquido y gas, obtenidos.

RESULTADOS

Se han llevado a cabo un total de 27 experimentos de pirolisis, realizándose al menos dos repeticiones para cada una de las condiciones estudiadas, con el objetivo de minimizar el error experimental. Se han estudiado: tres velocidades de calentamiento, tres condiciones de flujo de gas, tres temperaturas y tres rangos de tamaño de partícula. Se parte de pellets de lodos de la planta de secado térmico de Reocín, actualmente fuera de uso, que fueron estudiados en trabajos anteriores y son estables, representando su composición la media de los lodos de Cantabria. Se ha empleado como gas portador N₂ e introducido en un reactor de lecho fijo de vidrio

pyrex o cuarzo, cantidades de lodo entre 2 y 15 g, utilizando una planta de pirólisis a nivel de laboratorio diseñada en un estudio anterior. Se han obtenido los rendimientos de los productos sólido, líquido y gaseoso para cada experimento, y se han comparado entre sí con el fin de obtener unas condiciones óptimas de pirólisis en la instalación.

La velocidad de calentamiento no tiene influencia en los rendimientos de las fracciones, ya que las velocidades son relativamente bajas tratándose de una pirólisis convencional. Para poder observar una influencia significativa sería necesario utilizar unas velocidades superiores a 160 °C/min.

El aumento del flujo de gas introducido en el reactor influye negativamente en las fracciones sólidas y líquidas. La fracción gaseosa aumenta su rendimiento.

Aumentando la temperatura de pirólisis, la fracción sólida es menor, al contrario de los productos líquidos y gaseosos. Esto se debe a que la temperatura favorece la descomposición del lodo y su transformación en productos condensables y volátiles.

El tamaño de partícula influye ya que el tiempo de reacción depende del tamaño, ya que las partículas más pequeñas se calientan más rápido y por tanto, necesitan menor tiempo para volatilizarse. Se obtiene mayor rendimiento en el líquido cuanto menor es el tamaño de partícula.

CONCLUSIONES

A la vista de los resultados, para conseguir un mayor rendimiento en el líquido, se ha de trabajar con un flujo de gas de 200 mL/min, una temperatura de pirólisis en el entorno de 500 °C y se han de utilizar partículas pequeñas inferiores a 0.25 mm.

BIBLIOGRAFÍA

- FONTS, I. [et al.] 2012. *Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review*. Elsevier, **16**(2012), pp. 2781-2805.
- GARCÍA HENCHE, A. 2015. *Diseño y primeros ensayos de un sistema de pirólisis de lodos de EDAR a escala de laboratorio*. FERNÁNDEZ FERRERAS, J. (dir.). Trabajo fin de carrera, Universidad de Cantabria.
- INGUANZO OJEDA, M. 2004. *Valorización energética y medioambiental de lodos de EDARs mediante pirólisis*. Tesis doctoral. Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad de Oviedo.

TITLE	STUDY OF THE INFLUENCE OF DIFFERENT PARAMETERS ON THE PYROLYSIS OF SEWAGE TREATMENT PLANT SLUDGE		
AUTHOR	ÓSCAR CASADO ROQUE		
DIRECTOR/CODIRECTOR	JOSEFA FERNÁNDEZ FERRERAS		
DEGREE	DEGREE IN CHEMICAL ENGINEERING	DATE	19/09/2016

KEYWORDS

Wastewater treatment plant (WWTP), sewage sludge, valorization, pyrolysis, heating rate, gas flow, temperature, particle size.

SCOPE

Sludge or sludge are those products resulting from the treatment processes of wastewater in sewage treatment plants. They consist of organic matter and other inorganic contaminants also may contain up to 90% water.

Due to the issues presented by the management of sewage sludge because of its high production volumes and legal regulation, energy recovery therefrom by pyrolysis increasingly it is becoming more important.

Pyrolysis is the thermal degradation of any organic material in the absence of oxygen (contained in the sludge is only present to treat).

As background to the study of pyrolysis, cite the work of "*Diseño de la planta de laboratorio y primeros ensayos*" (García Henche, A. TFC 2015), and other work on the characterization of the fractions obtained (Peña Pérez, M. TFG 2016).

In this paper it has been proposed as objective the study of the influence of different parameters on the pyrolysis of sludge at laboratory scale. It will study the influence of heating rate, gas flow, temperature and particle size on performance of the three products, solid, liquid and gas, obtained.

RESULTS

They have carried out a total of 27 experiments pyrolysis, performing at least two repetitions for each of the conditions studied, in order to minimize the experimental error. Have been studied: three heating rates, three conditions of gas flow, three temperatures and three particle size ranges. In this part the pellets from the plant sludge thermal drying in Reocín, currently out of use, which were studied in previous work and are stable, representing the average composition of the sludge of Cantabria. It has been used as a carrier gas N₂ and introduced into a fixed bed reactor pyrex or quartz glass, sludge amounts from 2 to 15 g, using a pyrolysis plant at laboratory

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

designed in a previous study. They have obtained yields of solid, liquid and gaseous products for each experiment, and compared with each other in order to obtain optimal conditions of pyrolysis installation.

The heating rate has no influence on yields fractions because the speeds are relatively low in the case of a conventional pyrolysis. In order to observe a significant influence it would be necessary to use a higher speeds than 160 °C / min.

The increased flow of gas introduced into the reactor adversely affects the solid and liquid fractions. The gaseous fraction increases its yield.

Increasing the pyrolysis temperature, the solid fraction is less, unlike with liquids and gases. This is because the temperature favors the decomposition of sludge and its transformation into condensable and volatiles.

The particle size influences the results because the reaction time depends on the size, since smaller particles are heated faster and therefore require less time to volatilize. Higher performance can be obtained in the lower liquid is the particle size.

CONCLUSIONS

In view of the results, to achieve higher performance in the liquid, has to work with a gas flow of 200 mL/min, a pyrolysis temperature in the vicinity of 500 °C and have to use small particles less than 0.25 mm.

REFERENCES

- FONTS, I. [et al.] 2011. *Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review*. Elsevier, **16**(2012), pp. 2781-2805.
- GARCÍA HENCHE, A. 2015. *Diseño y primeros ensayos de un sistema de pirólisis de lodos de EDAR a escala de laboratorio*. FERNÁNDEZ FERRERAS, J. (dir.). Trabajo fin de carrera, Universidad de Cantabria.
- INGUANZO OJEDA, M. 2004. *Valorización energética y medioambiental de lodos de EDARs mediante pirólisis*. Tesis doctoral. Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad de Oviedo.

Índice

	Pág.
1. Introducción	1
1.1. Aguas residuales	1
1.1.1. Tratamiento de aguas residuales	1
1.2. Lodos de depuradora	2
1.2.1. <i>Tipos de lodos</i>	4
1.3. Planta de secado de lodos de Reocín	5
1.4. Valorización energética	7
1.4.1. Combustión/Incineración	7
1.4.2. Gasificación	8
1.4.3. Pirólisis	9
1.5. Antecedentes y objetivos	11
2. Desarrollo	13
2.1. Material	13
2.2. Equipo experimental	13
2.3. Procedimiento	15
2.4. Metodología	16
2.4.1. <i>Influencia de la velocidad de calentamiento</i>	19
2.4.2. <i>Influencia del flujo de gas</i>	19
2.4.3. <i>Influencia de la temperatura</i>	20
2.4.4. <i>Influencia del tamaño de partícula</i>	20
3. Resultados	21
3.1. Distribución de tamaños de los lodos empleados	21
3.2. Diseño de la instalación	23
3.3. Influencia de diferentes variables en el rendimiento de las fracciones obtenidas	26
3.3.1. <i>Influencia de la velocidad de calentamiento</i>	26
3.3.2. <i>Influencia del flujo de gas</i>	32
3.3.3. <i>Influencia de la temperatura</i>	37

3.3.4. <i>Influencia del tamaño de partícula</i>	41
4. Conclusiones	46
5. Referencias	48

Índice de figuras

	Pág.
Figura 1.1.1.1: Ejemplo de Estación Depuradora De Aguas Residuales (EDAR)	1
Figura 1.2.1: Esquema de la generación y el tratamiento de lodos de EDAR	4
Figura 1.2.1.1: Lodos de depuradora	5
Figura 1.3.1: Planta de secado térmico de lodos de Reocín (Cantabria)	5
Figura 1.3.2: Pellets obtenidos a partir de lodos	7
Figura 2.2.1: Instalación para pirolisis	14
Figura 2.2.2: Controlador PID de temperatura	14
Figura 2.4.1: Reactor colocado en el interior del horno	17
Figura 2.4.2: Secuencia de un proceso de pirólisis de un sólido (Niessen, 1978)	18
Figura 2.4.3: Controlador de caudal	18
Figura 3.1.1: Distribución de tamaños de la muestra inicial	23
Figura 3.2.1: Conjunto de reactor y codos	23
Figura 3.2.2: Codo superior del reactor	24
Figura 3.2.3: Codo inferior de la instalación	24
Figura 3.2.4: Erlenmeyer refrigerado para la recogida de la fracción líquida	25
Figura 3.2.5: Trampas finales de la instalación	25
Figura 3.2.6: Componentes de la instalación después del ensayo de pirolisis	26

Figura 3.3.1.1: Rendimientos acumulados para 10 °C/min	27
Figura 3.3.1.2: Rendimientos acumulados para 14.36 °C/min	28
Figura 3.3.1.3: Rendimientos acumulados para 20 °C/min	29
Figura 3.3.1.4: Comparativa rendimientos medios	31
Figura 3.3.2.1: Rendimientos acumulados para 100 mL/min	33
Figura 3.3.2.2: Rendimientos acumulados para 200 mL/min	34
Figura 3.3.2.3: Rendimientos acumulados para 300 mL/min	35
Figura 3.3.2.4: Comparativa rendimientos medios	36
Figura 3.3.3.1: Rendimientos acumulados para 550 °C	38
Figura 3.3.3.2: Rendimientos acumulados para 600 °C	39
Figura 3.3.3.3: Comparativa rendimientos medios	40
Figura 3.3.4.1: Rendimientos acumulados para partículas > 1 mm	42
Figura 3.3.4.2: Rendimientos acumulados para partículas entre 0.25 y 1 mm	43
Figura 3.3.4.3: Rendimientos acumulados para partículas < 0.25 mm	44
Figura 3.3.4.4: Comparativa rendimientos medios	45

Índice de tablas

	<u>Pág.</u>
Tabla 2.1.1: Fecha de recogida de los pellets.	13
Tabla 3.1.1: Distribución de tamaños de la muestra para 15 min de tamizado	21
Tabla 3.1.2: Distribución de tamaños de la muestra para 30 min de tamizado	22
Tabla 3.3.1.1: Cantidades de productos obtenidas a 10 °C/min	27
Tabla 3.3.1.2: Rendimientos de los productos obtenidos a 10 °C/min	27
Tabla 3.3.1.3: Cantidades de productos obtenidas a 14.36 °C/min	28
Tabla 3.3.1.4: Rendimientos de los productos obtenidos a 14.36 °C/min	28
Tabla 3.3.1.5: Cantidades de productos obtenidas a 20 °C/min	29
Tabla 3.3.1.6: Rendimientos de los productos obtenidos a 20 °C/min	29
Tabla 3.3.1.7: Tipos de pirólisis y sus características	30
Tabla 3.3.1.8: Rendimientos medios y desviación estándar	31
Tabla 3.3.2.1: Cantidades de productos obtenidas a 100 mL/min	32
Tabla 3.3.2.2: Rendimientos de los productos obtenidos a 100 mL/min	32
Tabla 3.3.2.3: Cantidades de productos obtenidas a 200 mL/min	33
Tabla 3.3.2.4: Rendimientos de los productos obtenidos a 200 mL/min	33
Tabla 3.3.2.5: Cantidades de productos obtenidas a 300 mL/min	34
Tabla 3.3.2.6: Rendimientos de los productos obtenidos a 300 mL/min	34
Tabla 3.3.2.7: Rendimientos medios y desviación estándar	35
Tabla 3.3.3.1: Cantidades de productos obtenidas a 550 °C	37
Tabla 3.3.3.2: Rendimientos de los productos obtenidos a 550 °C	37
Tabla 3.3.3.3: Cantidades de productos obtenidas a 600 °C	38

Tabla 3.3.3.4: Rendimientos de los productos obtenidos a 600 °C/min	38
Tabla 3.3.3.5: Rendimientos medios y desviación estándar	39
Tabla 3.3.4.1: Cantidades de productos obtenidas para partículas > 1 mm	41
Tabla 3.3.4.2: Rendimientos de productos obtenidos para partículas > 1 mm	41
Tabla 3.3.4.3: Cantidades de productos obtenidos para partículas entre 0.25 y 1 mm	42
Tabla 3.3.4.4: Rendimientos de productos obtenidos para partículas entre 0.25 y 1 mm	42
Tabla 3.3.4.5: Cantidades de productos obtenidos para partículas <0.25 mm	43
Tabla 3.3.4.6: Rendimientos de productos obtenidos para partículas < 0.25 mm	43
Tabla 3.3.4.7: Rendimientos medios y desviación estándar	44

1. Introducción.

1.1. Aguas residuales.

Se define al agua residual como la combinación de los residuos líquidos, o aguas portadoras de residuos, procedentes tanto de residencias como de instituciones públicas y establecimientos industriales y comerciales, a los que pueden agregarse, eventualmente, aguas subterráneas, superficiales y pluviales.

Estas aguas deben depurarse antes de ser devueltas al río o al mar, debido a su alta carga contaminante, ya que transportan multitud de sólidos en suspensión, microorganismos patógenos, metales pesados, materia orgánica biodegradable, nutrientes, etc. Además, poseen propiedades físicas características tales como olores, alta temperatura, turbiedad, etc. (Metcalf & Eddy, 1995).

1.1.1. Tratamiento de aguas residuales.

Las aguas residuales urbanas son recogidas en comunidades y municipios y son conducidas a las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (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, aunque esta opción es poco frecuente.



Figura 1.1.1.1: Ejemplo de Estación Depuradora De Aguas Residuales (EDAR).

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. Este tratamiento consta de tres etapas:

- Tratamiento primario: contempla el uso de operaciones físicas tales como la sedimentación y desbaste para la eliminación de los sólidos sedimentables y flotables presentes en el agua residual.
- Tratamiento secundario: se basa en procesos biológicos y químicos, los cuales se emplean para eliminar la mayor parte de la materia orgánica mediante reacciones químicas (neutralización, precipitación, utilización de enzimas, procesos anaerobios, etc.).
- Tratamiento terciario: se emplean combinaciones adicionales de los procesos físicos, químicos y biológicos, 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.

Los lodos o fangos son aquellos subproductos resultantes de los procesos de tratamiento de las EDAR.

En los procesos de depuración de aguas residuales, se utilizan tratamientos destinados a retirar del caudal de agua la fracción contaminante, constituida principalmente por materia orgánica. De este proceso resultan, fundamentalmente, dos efluentes: el agua depurada, que puede ser reutilizada o eliminada por vertido directo a cauces próximos o al mar, y los lodos de EDAR, que están formados por materia orgánica y otros contaminantes pudiendo además contener hasta un 90 % de agua.

Estos lodos que se generan son sometidos posteriormente a diferentes tratamientos dependiendo del diseño de la planta, algunos de estos tratamientos son:

- Operaciones preliminares: su objetivo es obtener un lodo homogéneo.
- Espesamiento: es útil cuando los lodos son poco concentrados. Para llevarlo a cabo se utilizan decantadores por gravedad o flotación. Gracias a este proceso, se consigue reducir el volumen y concentrar los lodos.
- Estabilización: Mediante digestión aerobia o anaerobia, con productos químicos (cal), tratamiento térmico o compostaje. El objetivo de este proceso es la eliminación o reducción de agentes patógenos, malos olores y putrefacción.
- Acondicionamiento: se realiza con el fin de mejorar sus características antes de ser deshidratado. Los dos acondicionamientos más utilizados son: el acondicionamiento químico y el acondicionamiento térmico. En el primero se adiciona a los lodos productos químicos (cloruro férrico, cal...) para coagular los sólidos del lodo y liberar el agua que poseen. El segundo, se basa en calentar el fango durante media hora a 200 °C aproximadamente en una atmósfera de baja presión. Con esto se consigue esterilizar significativamente el material, además de mejorar sus características para una posterior deshidratación eficaz.
- Deshidratación: con ello se incrementa la concentración de los lodos, ya que se elimina el contenido de agua en los mismos. La deshidratación se lleva a cabo por sistemas mecánicos. Estos sistemas pueden estar formados por filtros o por centrifugadoras. Existe también el secado térmico, que es muy eficaz puesto que produce un volumen muy pequeño de materia, pero es excesivamente caro por lo que es menos utilizado. (*Inguanzo Ojeza, 2004*).

En la “Figura 1.2.1” se muestra un esquema de la generación y tratamiento de los lodos.

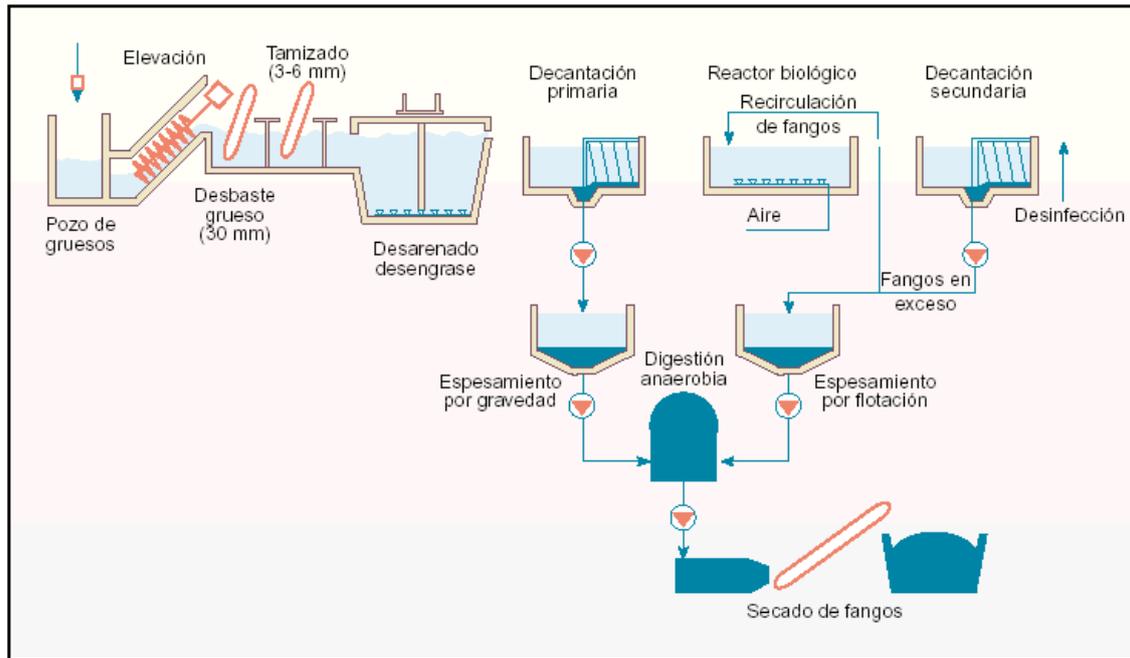


Figura 1.2.1: Esquema de la generación y el tratamiento de lodos de EDAR.

1.2.1. Tipos de lodos.

Los lodos de depuradoras se pueden clasificar en dos grandes categorías según su origen:

- **Lodos de origen industrial:** procedentes de la depuración de las aguas residuales de las industrias (alimenticia, papelera, metálica...). Estos lodos tienen un elevado contenido de sustancias tóxicas.
- **Lodos de origen urbano:** procedentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas. Poseen elevada cantidad de gérmenes patógenos, sin embargo, tienen menor cantidad de sustancias tóxicas inorgánicas.
- **Lodos mixtos:** obtenidos mediante la mezcla de los dos tipos de lodos anteriores. Para poder ser mezclados, los lodos de origen industrial deben tener baja concentración de sustancias tóxicas.

Las características físicas y químicas de los lodos vienen dadas tanto por su origen como por los diferentes procesos a los que son sometidos en las EDAR.



Figura 1.2.1.1: Lodos de depuradora.

1.3. Planta de secado térmico de lodos de Reocín.

Hasta 2014, la Planta de Secado Térmico de lodos de Reocín, que cerró en agosto de ese mismo año por el alto coste energético que suponía su uso, trataba los fangos generados en las principales depuradoras de aguas residuales urbanas de la Comunidad Autónoma de Cantabria. ,

Pese a esto, el Departamento de Química e Ingeniería de Procesos y Recursos (QuIPRe) de la Universidad de Cantabria, cuenta con muestras de lodos en forma de pellets del año 2012. Estas muestras, gracias a su composición estable tras el tratamiento térmico, han podido ser utilizadas en proyectos posteriores, incluyendo este.



Figura 1.3.1: Planta de secado térmico de lodos de Reocín (Cantabria).

El tratamiento para los lodos de depuradora consistía 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 constaba de un sistema de lavado de gases y un sistema de condensación para retirar el agua incorporada en los mismos. Concretamente, la planta tenía una capacidad de unas 52.500 toneladas anuales de lodos, con un máximo de tratamiento diario de 160 toneladas.

El tipo de tecnología escogida permitía el aprovechamiento térmico de unos motores, que a su vez generaban energía eléctrica, que era exportada a la red.

Para eliminar la humedad de los lodos, se empleaba 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.

El aporte de energía se realizaba 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.

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

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



Figura 1.3.2: Pellets obtenidos a partir de lodos.

1.4. VALORIZACIÓN ENERGÉTICA

Debido a la problemática que presenta la gestión de lodos de depuradora en la actualidad, a causa de sus altos volúmenes de producción y de las legislaciones vigentes, la valorización energética de los mismos es una técnica que cada vez va cobrando más importancia.

En la actualidad, la valorización energética de los lodos puede llevarse a cabo mediante diferentes tecnologías. Entre ellas se encuentran la combustión/incineración, la gasificación y la pirólisis. También existen las tecnologías de digestión anaerobia. Cada tecnología está en un estado de desarrollo de distinto nivel. (*Grau y Farré, 2011.*)

1.4.1. Combustión/Incineración

La incineración de los lodos es la forma de valorización energética más común en la Unión Europea. La combustión y la incineración se diferencian en la finalidad con la que se utiliza cada proceso. Cuando la finalidad es la obtención de energía, se trata de combustión, mientras que cuando el objetivo es la eliminación de residuos, se trata de incineración. La incineración es un conjunto de técnicas entre las que se incluye la propia combustión, esta afecta

de forma casi directa a la fracción orgánica de la materia que se quiere someter a tratamiento.

En la incineración se produce la combustión que es una reacción química basada en la oxidación térmica total en exceso de oxígeno.

Las principales características de la incineración de residuos son:

- Necesidad de exceso de oxígeno para asegurar una completa oxidación.
- La temperatura de combustión está entre los 850 °C y los 1100 °C dependiendo del residuo a tratar.
- Del proceso de incineración se obtiene:
 - Gases de combustión, compuestos mayoritariamente por CO₂, H₂O, O₂ no reaccionado y N₂ del aire utilizado en la combustión.
 - Residuo sólido, formado principalmente por escorias inertes, cenizas y residuos del sistema de depuración de los gases.

El proceso global transforma casi toda la energía química del combustible en energía térmica, quedando una parte de energía química sin convertir en gas de combustión y una pequeña parte de energía química no transformada en las cenizas.

1.4.2. Gasificación

Esta tecnología se basa en la oxidación parcial de la materia a temperatura elevada, obteniéndose un gas con un moderado poder calorífico. Se suele trabajar con un 25 - 30 % del oxígeno requerido para la oxidación completa.

Las características principales de la gasificación son:

- Como fuentes de oxígeno, se utilizan aire, oxígeno o vapor.
- La temperatura del proceso está comprendida entre 850 y 950 °C.
- Dos tipos de reacciones químicas se producen en la gasificación, las cuales son:
 - De cracking molecular: las moléculas de menor tamaño, principalmente hidrocarburos volátiles, son generados por la rotura de los enlaces moleculares más débiles debido al incremento de la temperatura.

- De reformado de gases: son específicas de los procesos que tienen lugar en la gasificación y como reactivo se emplea vapor de agua en la mayoría de los casos.
- Los productos obtenidos en la gasificación son:
 - Gas de síntesis, formado en su mayoría por CO, H₂, CO₂ y en menor proporción CH₄. También incluye productos secundarios como: alquitranes, compuestos halogenados y partículas.
 - Residuo sólido, cuya composición se basa en materiales no combustibles e inertes presentes en el fango.
- Los gases de la gasificación se obtienen en unas cantidades, composiciones y poder caloríficos que dependerán de la composición del lodo, de la temperatura y de las cantidades de aire y vapor empleadas.

Los usos principales del gas de síntesis obtenido son:

- Materia prima para la fabricación de compuestos orgánicos
- Combustible en los procesos de producción de energía eléctrica
- Combustible en calderas tradicionales o en hornos.

La gasificación tiene lugar en el gasificador, en su interior el carbono contenido en los fangos es convertido en gas de síntesis, el cuál será utilizado posteriormente.

1.4.3. Pirólisis

La descomposición pirolítica de lodos ha sido estudiada a escala de laboratorio por diversos investigadores, que han utilizado en muchos casos el análisis termogravimétrico con objeto de establecer o indagar en los diversos mecanismos de las reacciones que tienen lugar durante la pirólisis. Así, *Fullana et al [2001]* ha estudiado la descomposición térmica de diferentes lodos mediante termogravimetría así como en horno horizontal a escala de laboratorio, para interpretar los compuestos formados a altas temperaturas y la influencia de diversas variables. Por otro lado, *Inguanzo [2004]* ha estudiado la viabilidad de la pirólisis de lodos en horno microondas como alternativa para la

gestión de dichos residuos. Dentro del Grupo de Procesos Termoquímicos de la Universidad de Zaragoza, *Fonts et al [2011]* ha estudiado la influencia de las condiciones operacionales en el producto (gas, líquido y sólido) de la pirólisis de lodos de depuradora en un reactor de lecho fluidizado.

La pirólisis, objetivo de este proyecto, es la degradación térmica de cualquier material orgánico en ausencia de oxígeno (solamente está presente el contenido en el lodo a tratar), sin que se produzcan las reacciones de combustión.

Las principales características de la pirólisis son:

- La temperatura de pirólisis comprende entre los 300 °C y los 800 °C.
- Los productos obtenidos son:
 - Gas de síntesis: compuesto por CO, CO₂, H₂, CH₄ y compuestos más volátiles obtenidos en el cracking de las moléculas orgánicas.
 - Residuo líquido: consta de hidrocarburos de cadena larga (alquitranes, aceites, fenoles o ceras). Este producto es de gran importancia, ya que puede ser utilizado como biocombustible, gracias a la presencia de diversos hidrocarburos.
 - Residuo sólido: formado por materiales no combustibles no transformados o materiales no combustibles derivados de una condensación molecular con alto contenido en carbono, metales pesados y otros componentes inertes.

El residuo carbonoso puede emplearse como adsorbente en el tratamiento de aguas residuales y la aplicación más importante de la fracción líquida es su utilización como biocombustible.

Existen tres tipos de pirólisis en función de las condiciones de operación:

- Pirólisis lenta: proceso discontinuo, (P=atm, T=400 °C - 500 °C) con pequeña velocidad de calentamiento (< 2 °C/s) y tiempo de reacción entre 5 minutos y varias horas.

- Pirólisis rápida: proceso continuo, realizado a vacío y a temperaturas elevadas con mayor velocidad de reacción que la pirólisis lenta.
- Pirólisis “flash”: proceso continuo con un tiempo de residencia de gases menor de 0.5 s y rápida transferencia de calor.

Algunas de las ventajas de la pirólisis son:

- Posibilidad de recuperar fracciones orgánicas (ej. Metanol) y producir electricidad mediante motores o turbinas de gas.
- Reducción del volumen de gases de combustión, reducción de los costes de tratamiento.

Por el contrario, uno de los principales inconvenientes de la pirólisis es que hasta el momento es una tecnología en desarrollo.

1.5. Antecedentes y objetivos.

Desde el año 2007, el grupo CADEF del Departamento de Química e Ingeniería de Procesos y Recursos (QUIPRE) de la Universidad de Cantabria, trabaja con lodos de depuradora. Primero caracterizando los lodos de las depuradoras de Santander (EDAR de San Roman) y Casar de Periedo, así como los lodos de la planta de secado térmico de Reocín. Posteriormente, se han realizado estudios termogravimétricos con esos lodos en atmósferas que simulan la combustión, gasificación y pirólisis, y con estos datos se han analizado los parámetros cinéticos.

Como antecedentes más directos de los trabajos de pirolisis en la planta de laboratorio, citar el trabajo de *“Diseño de la planta de pirolisis y primeros ensayos”* (García, A. TFC 2015), y otro trabajo en que se comenzó la caracterización de las fracciones obtenidas (Peña, M. TFG 2016).

En el presente trabajo se ha planteado como objetivo el estudio de la influencia de diferentes parámetros en la pirolisis de lodos de depuradora a escala de laboratorio en un horno eléctrico vertical.

Para ello, se han establecido una serie de pautas a llevar a cabo:

- Estudio de los rendimientos de las tres fracciones (sólido, líquido y gas) obtenidas en la pirólisis de lodos procedentes de la planta de secado de Reocín, y recogida de muestras de productos sólidos y líquidos para su posterior caracterización.
- Estudio del efecto de la velocidad de calentamiento en los rendimientos de las fracciones de pirólisis.
- Estudio del efecto del flujo de gas introducido en el reactor en los rendimientos de las fracciones de pirolisis.
- Estudio del efecto de la temperatura en los rendimientos de las fracciones de pirólisis.
- Estudio del efecto del tamaño de partícula en los rendimientos de las fracciones de pirólisis.

2. Desarrollo.

En este apartado se presenta la metodología seguida en la realización de este proyecto. Se ha llevado a cabo una pirolisis de lodos de depuradora de la planta de secado térmico de Reocín (Cantabria) una vez caracterizados.

2.1. Material.

Para la realización de proyecto se han utilizado cuatro muestras de lodos recogidos de la planta de secado en formato de pellets. Estos pellets se han triturado en un mortero de porcelana mezclando las tres muestras de lodos para conseguir una caracterización completa de todos los tipos de residuos. Los pellets estudiados fueron recogidos en las siguientes fechas.

Tabla 2.1.1: Fecha de recogida de los pellets.

Lodo 1	30/03/2012
Lodo 2	25/06/2012
Lodo 3	20/07/2012
Lodo 4	3/08/2012

2.2. Equipo experimental.

El estudio de los lodos de depuradora se ha llevado a cabo mediante pirolisis en una instalación como la presentada en la “Figura 2.2.1”, utilizada anteriormente para llevar a cabo la desulfuración seca a temperaturas de hasta 150 °C, aunque el horno puede alcanzar temperaturas de hasta 1000 °C. Esta instalación cuenta con un reactor de vidrio pyrex o de cuarzo, dependiendo de las temperaturas máximas requeridas; un horno eléctrico vertical marca “Isuni”, en el que se lleva a cabo el calentamiento del reactor, con conexiones para el paso de gases. Las rampas de aumento de temperatura se programaban mediante un controlador de tipo PID como el de la “Figura 2.2.2”.

El diseño de la instalación necesaria para la realización de este proyecto se explica con mayor detalle en el apartado 3.2.



Figura 2.2.1: Instalación para pirólisis.



Figura 2.2.2: Controlador PID de temperatura.

2.3. Procedimiento.

Para llevar a cabo la pirolisis de los lodos son necesarios los siguientes materiales: horno eléctrico vertical, reactor de vidrio pyrex o cuarzo, codo superior e inferior del reactor de vidrio pyrex o cuarzo, Erlenmeyer de 250 mL, dos borboteadores de 100 mL, 3 “codos” para el Erlenmeyer y los borboteadores.

El procedimiento consta de dos partes, en primer lugar el montaje de la instalación y en segundo lugar los experimentos de pirolisis.

En primer lugar se pesa el reactor de vidrio, el codo inferior del reactor, el erlenmeyer, los borboteadores y el “codo” del erlenmeyer. A continuación se introduce en el interior del reactor lana de vidrio con el fin de hacer un lecho sobre el cual se asiente el sólido a pirolizar. Se vuelve a pesar el reactor con la lana de vidrio. Posteriormente se pesa la muestra para el experimento y se introduce en el reactor por la boca que queda libre y se vuelve a pesar el reactor. También se ha de llenar aproximadamente la cuarta parte de uno de los borboteadores con agua.

Para el montaje se ha de aplicar vaselina en todas las partes donde se realicen las uniones, utilizando la vaselina especial para altas temperaturas en las bocas del reactor y en la boca del codo del mismo.

El codo inferior del reactor se envuelve en una manta calefactora para prevenir la condensación de los gases antes de llegar al erlenmeyer. La instalación se ha de colocar de la siguiente forma, en primer lugar colocar los “codos” en los borboteadores, fijándose en que el último sea el del agua y que la conexión para la salida del gas quede de forma correcta, a continuación se coloca el “codo” del erlenmeyer y se conecta la goma a los borboteadores. El codo inferior del reactor se sujeta al “codo” del erlenmeyer. Por último se coloca el codo superior de entrada de gas al reactor.

Para las uniones entre el reactor y los codos se utilizan pinzas metálicas y para los borboteadores y el erlenmeyer pinzas de plástico. Tanto el erlenmeyer como los borboteadores se han de introducir en un baño refrigerado para la condensación de los gases de la pirólisis.

Una vez hecha la instalación, se conecta la goma de salida de gas al final de los borboteadores.

En segundo lugar, para comenzar el experimento, se conecta la manta calefactora, después el controlador de flujo de gas, seleccionando el caudal deseado. Se conecta el controlador del horno y se selecciona la temperatura deseada así como el tiempo de calentamiento.

Una vez finalizado el experimento y estando frío el horno, se retiran los componentes y se pesan para comprobar la variación de masa. Una vez pesado se recogen las muestras y se etiquetan para en un futuro realizar un posible análisis.

2.4. Metodología.

Como ya se ha dicho anteriormente, la pirólisis consiste en la degradación térmica de un material orgánico, en ausencia de un gas reactivo y a temperaturas entre los 300 y los 800 °C, que conduce a la obtención de tres fracciones: gas, líquido y sólido. La proporción relativa de cada fracción depende del material de partida y de las condiciones de reacción (temperatura, tiempo y velocidad de calentamiento). El residuo carbonoso puede utilizarse como adsorbente en el tratamiento de aguas residuales y el líquido pireleñoso es una mezcla de hidrocarburos y agua cuya aplicación más importante es su aprovechamiento como biocombustible.

Se ha llevado a cabo una pirólisis convencional a baja temperatura (hasta 600 °C), empleada en la producción de aceites y alquitranes, con velocidades de calentamiento bajas (0.1 - 0.3 °C/s).

Para ello, se han pesado de 2 a 15 gramos de la mezcla de lodos preparada y se han introducido en un reactor diseñado especialmente para este estudio (*Figura 2.4.1*), sobre un lecho de lana de vidrio que favorece un buen mezclado de los gases y sirve como soporte de la muestra. Este reactor se introduce después a un horno eléctrico en el que se produce el calentamiento en una atmósfera de N₂. Se ha trabajado con diferentes temperaturas, flujos de gas, velocidades de calentamiento y

tamaños de partícula para comprobar la influencia de cada variable en la obtención de las fracciones sólida, líquida y gas.



Figura 2.4.1: Reactor colocado en el interior del horno.

En este punto, se producen una serie de reacciones químicas complejas en el interior del reactor. Estas pueden ser secuenciales o simultáneas. En la figura siguiente puede observarse la secuencia de un proceso de pirólisis de un sólido (*Niessen, 1978*) (*Figura 2.4.2*)

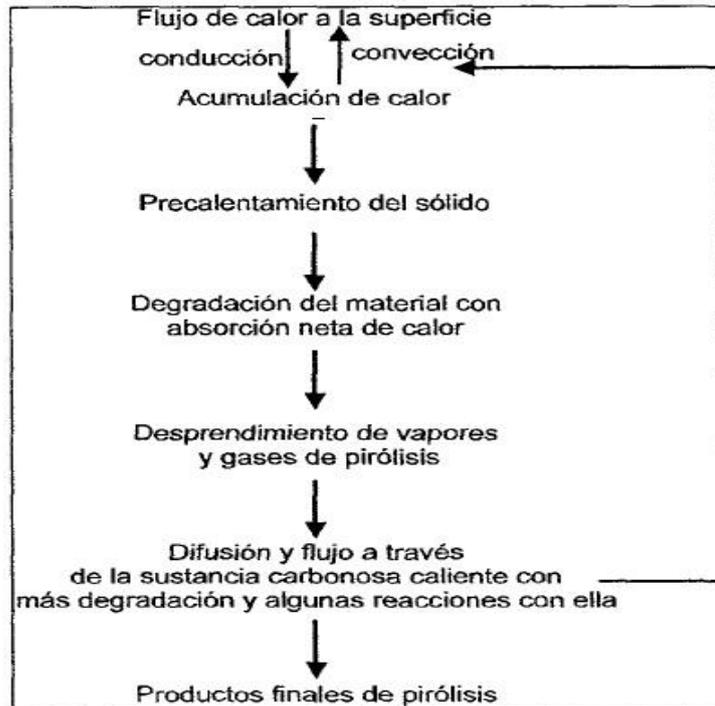


Figura 2.4.2: Secuencia de un proceso de pirólisis de un sólido (Niessen, 1978).

Una vez acabado el experimento, se deja enfriar el horno libremente hasta temperatura ambiente para poder retirar el reactor.

El nitrógeno se introduce en sentido descendente con un flujo variable, dependiendo de cada experimento, hasta que se alcance la temperatura deseada. Durante el enfriamiento, habiendo transcurrido 30 min desde la finalización del experimento, el flujo de N_2 se reduce a 100 mL/min para mantener la atmósfera inerte en todo momento. El control del flujo se llevaba a cabo mediante un controlador de caudal marca "Brooks Instrument" como el de la "Figura 2.4.3".



Figura 2.4.3: Controlador de caudal.

Tras la pirólisis, se recoge la muestra sólida sobrante en el reactor y se compara con la masa inicial introducida para observar las pérdidas durante el experimento. Del mismo modo se pesan los líquidos condensados en las trampas, para poder hacer un estudio del comportamiento de cada fracción obtenida, puesto que el gas se puede calcular por diferencia con los pesos del sólido y el líquido y la muestra inicial.

Las muestras recogidas de sólido y líquido se almacenan y clasifican para su posterior caracterización.

A continuación se desarrolla con mayor detalle cada estudio de las diferentes variables modificadas.

2.4.1. Influencia de la velocidad de calentamiento.

Para estudiar este caso se han pesado 15 gramos de la mezcla de lodos anteriormente preparados y se han introducido en el reactor de vidrio pyrex.

En dicho horno se produce el calentamiento en una atmósfera de nitrógeno. Para este caso, la temperatura seleccionada ha sido de 450 °C en todos los experimentos. La variable a estudiar es la velocidad de calentamiento, por lo que para observar su impacto se han seleccionado tiempos de calentamiento de 22, 30 y 43 minutos (que se corresponden con velocidades de calentamiento de 10, 14.36 y 20 °C/min). Posteriormente se mantiene la temperatura de 450 °C durante una hora.

El flujo de gas se mantiene constante a 200 mL/min hasta la finalización del experimento.

2.4.2. Influencia del flujo de gas.

Para llevar a cabo esta parte del estudio se han utilizado muestras de 15 gramos nuevamente y se ha variado el flujo de gas entre 100, 200 y 300 mL/min, manteniendo constantes la temperatura y la velocidad de calentamiento en 450 °C y 30 min (14.36 °C/min) respectivamente. Los flujos

de gas en cada experimento se han mantenido constantes durante todo el experimento.

2.4.3. Influencia de la temperatura.

En este experimento, se han reproducido las condiciones de operación llevadas a cabo en el proyecto "*Diseño y primeros ensayos de un sistema de pirólisis de lodos de EDAR a escala de laboratorio*" de Ana García Henche.

La muestra utilizada en este caso es de 2 gramos. En este experimento, la pirólisis se ha llevado a cabo a 550 y 600 °C. La velocidad de calentamiento se ha mantenido constante en 30 min. Así mismo el flujo de gas se ha mantenido en 200 mL/min durante el tiempo de calentamiento y una vez alcanzada la temperatura deseada se ha aumentado hasta los 400 mL/min durante la pirólisis.

Como en este caso se ha llevado a cabo la pirólisis a temperaturas superiores a 500 °C se ha utilizado un reactor de cuarzo, ya que el vidrio pyrex no es seguro utilizarle a mayor temperatura de 500 °C.

2.4.4. Influencia del tamaño de partícula.

Para llevar a cabo este experimento, en primer lugar ha sido necesario separar la muestra particulada por tamaños, para ello se ha utilizado una tamizadora con unos platos cuya luz de malla varía entre los 5 y 0.04 mm. Una vez tamizada toda la muestra se ha separado ésta en tres rangos diferentes, mayor de 1 mm, entre 1 y 0.25 mm y menor de 0.25 mm.

De cada uno de los rangos de tamaño se han tomado 6 gramos de muestra. La pirolisis se ha llevado a cabo a temperatura, velocidad de calentamiento y flujo de gas constante (450 °C, 30 min y 200 mL/min respectivamente).

3. Resultados.

3.1. Distribución de tamaños de los lodos empleados.

Debido a que el tamaño de partícula puede afectar a la pirolisis, se prepara una muestra de lodos (110 g aprox.) y se lleva a una tamizadora para conocer la distribución de tamaño de partícula que presenta. A continuación se muestran los resultados del tamizado de la muestra a 15 y 25 min (“Tabla 3.1.1” y “Tabla 3.1.2”).

Tabla 3.1.1: Distribución de tamaños de la muestra para 15 minutos de tamizado.

t = 15 min			
Luz malla (mm)	D. Medio (mm)	Muestra tamiz (g)	Masa (%)
5	-	0	0
3.55	4.275	0.4746	0.44
1.6	2.575	15.7737	14.78
1	1.3	18.3011	17.14
0.63	0.815	19.7553	18.51
0.4	0.515	15.5194	14.54
0.3	0.35	5.7447	5.38
0.25	0.275	7.2523	6.79
0.15	0.2	9.5142	8.91
0.08	0.115	8.8422	8.28
0.063	0.0715	5.3240	4.99
< 0.04	0.02	0.2509	0.24
		106.7524	100

Tabla 3.1.2: Distribución de tamaños de la muestra para 30 minutos de tamizado.

t = 30 min			
Luz malla (mm)	D. Medio (mm)	Muestra tamiz (g)	Masa (%)
5	-	0	0
3.55	4.275	0.4619	0.43
1.6	2.575	15.2753	14.34
1	1.3	18.2287	17.11
0.63	0.815	19.6167	18.42
0.4	0.515	15.3939	14.45
0.3	0.35	5.4468	5.11
0.25	0.275	7.2103	6.77
0.15	0.2	9.3169	8.75
0.08	0.115	8.0813	7.59
0.063	0.0715	4.8914	4.59
< 0.04	0.02	2.5985	2.44
		106.5217	100

A continuación, en la “Figura 3.1.1” se representan los resultados obtenidos para los 15 y 30 min de duración de tamizado. Ambas curvas prácticamente se solapan, por lo que se puede concluir que es suficiente ambos tiempos de tamizado. El diámetro característico de la muestra se sitúa un intervalo de 0.5 y 1 mm. El diámetro medio en masa de la muestra es de 0.91 mm. Para llevar a cabo los experimentos se ha intentado seleccionar cada muestra con todo tipo de tamaños para que no hubiera variaciones en los resultados.

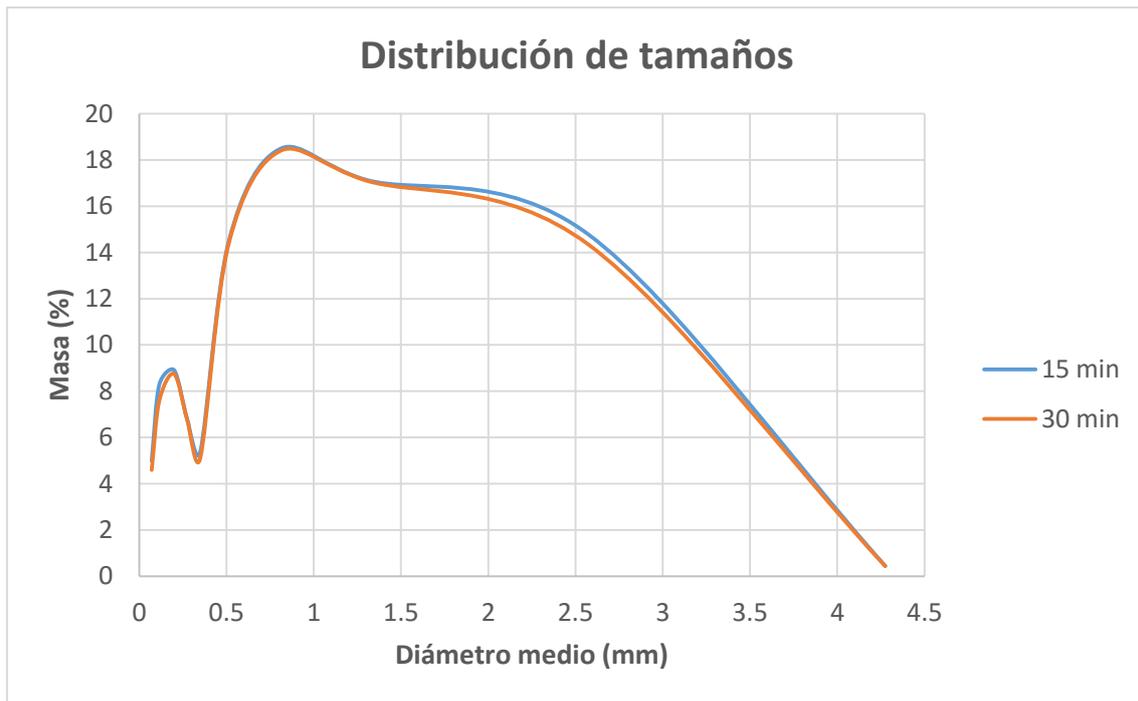


Figura 3.1.1: Distribución de tamaños de la muestra inicial.

3.2. Diseño de la instalación.

Para la realización de este experimento se ha contado con un horno eléctrico vertical en el que se ha introducido un reactor de vidrio pyrex, el cual se ha unido en sus extremos con dos codos de vidrio pyrex esmerilado. En la “Figura 3.2.1” se pueden observar estas tres piezas.



Figura 3.2.1: Conjunto de reactor y codos.

Desde el codo superior (*Figura 3.2.2*) se introduce el gas inerte, nitrógeno en este caso, y por el codo inferior (*Figura 3.2.3*) se colocan las diversas piezas que se encargan de recoger la fracción líquida. En primer lugar se sitúa un erlenmeyer (*Figura 3.2.4*) y posteriormente dos trampas (*Figura 3.2.5*), estas tres piezas están introducidas en un baño de agua con hielo para que tanto el líquido procedente del reactor como la mayor parte del gas de la pirolisis se condensen.



Figura 3.2.2: Codo superior del reactor.



Figura 3.2.3: Codo inferior de la instalación.



Figura 3.2.4: Erlenmeyer refrigerado para la recogida de la fracción líquida.



Figura 3.2.5: Trampas finales de la instalación.

En la “Figura 3.2.6” se muestran los diferentes componentes de la instalación una vez finalizado el experimento y previo a la recogida de muestras.



Figura 3.2.6: Componentes de la instalación después del ensayo de pirólisis.

Una vez realizados los experimentos con esta instalación se quiso comprobar como afectaba la temperatura de la pirólisis a la obtención de las diferentes fracciones, por lo que se decidió realizar el estudio a temperaturas por encima de 500 °C, y se utilizó un reactor cuarzo, así como ambos codos también de cuarzo, material que soporta temperaturas más altas.

3.3. Influencia de diferentes variables en el rendimiento de las fracciones obtenidas.

A continuación se expondrán los resultados obtenidos en los diferentes experimentos realizados a los lodos de depuradora.

3.3.1. Influencia de la velocidad de calentamiento.

Se indican las cantidades obtenidas de cada producto para cada tipo de experimento. Se han realizado tres réplicas (excepto el último caso que solo han sido dos) para cada velocidad de calentamiento con el fin de minimizar los errores.

10 °C/min

Tabla 3.3.1.1: Cantidades de productos obtenidas a 10 °C/min.

	Experimento 1 (g)	Experimento 2 (g)	Experimento 3 (g)
Muestra inicial	14.9882	14.9475	14.9709
Sólido final	9.7345	10.2123	9.2506
Fase Líquida			
Codo inferior reactor	0.0445		0.0687
Erlenmeyer	3.4459	3.3980	4.1857
Trampa 1	0.1482	0.0768	0.0687
Total Líquido	3.6386	3.5344	4.3411
Gas desprendido	1.6151	1.2008	1.3792

Tabla 3.3.1.2: Rendimientos de los productos obtenidos a 10 °C/min.

Rendimientos (%)	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
Sólido	64.95	68.32	61.79
Líquido	24.28	23.65	29.00
Gas	10.78	8.03	9.21

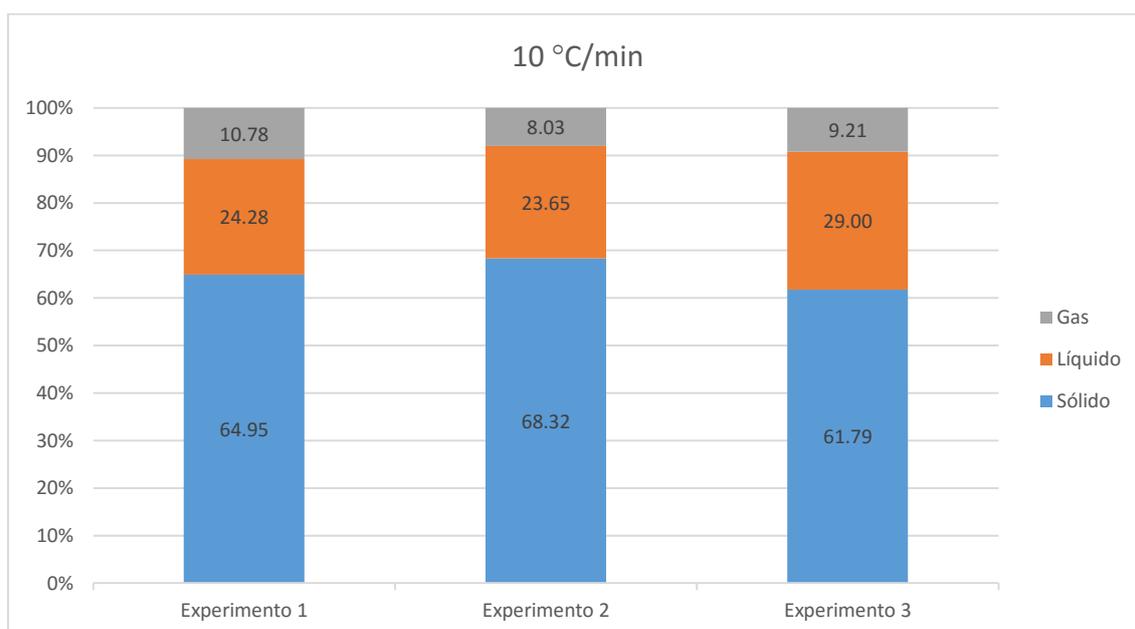


Figura 3.3.1.1: Rendimientos acumulados para 10 °C/min.

14.36 °C/min

Tabla 3.3.1.3: Cantidades de productos obtenidas a 14.36 °C/min.

	Experimento 4 (g)	Experimento 5 (g)	Experimento 6 (g)
Muestra inicial	15.0212	14.9768	14.9428
Sólido final	9.6362	9.7885	9.4504
Fase Líquida			
Codo inferior reactor	0.1295	0.0519	0.0487
Erlenmeyer	3.6889	3.6238	3.9856
Trampa 1	0.1488	0.0913	0.0358
Total Líquido	3.9672	3.7670	4.0701
Gas desprendido	1.4178	1.4213	1.4223

Tabla 3.3.1.4: Rendimientos de los productos obtenidos a 14.36 °C/min.

Rendimientos (%)	Experimento 4	Experimento 5	Experimento 6
Sólido	64.15	65.36	63.24
Líquido	26.41	25.15	27.24
Gas	9.44	9.49	9.52

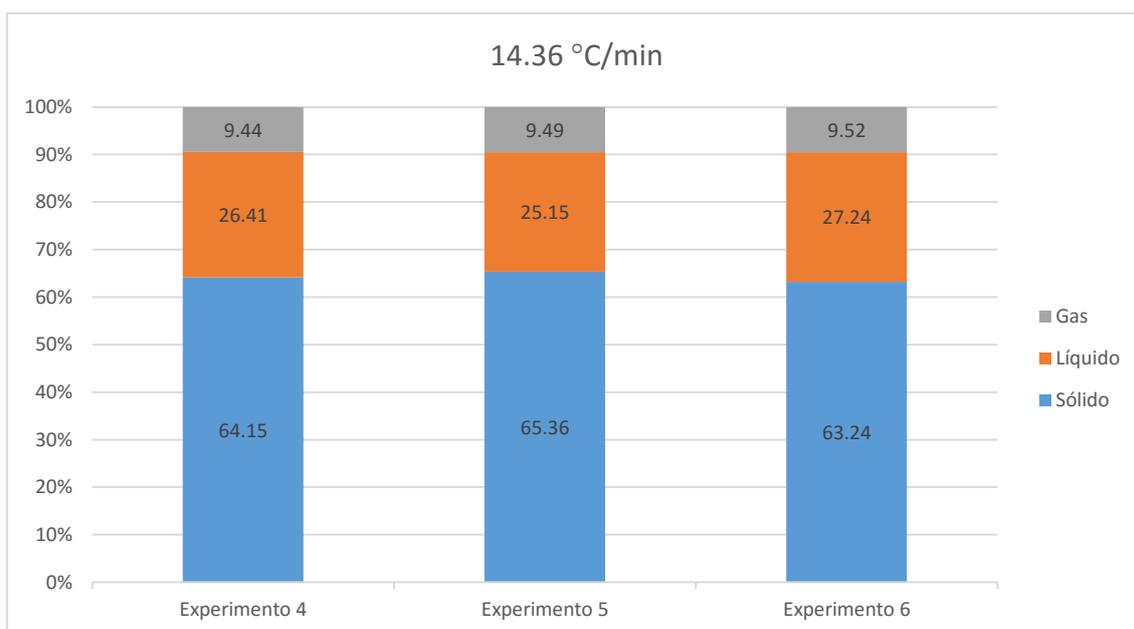


Figura 3.3.1.2: Rendimientos acumulados para 14.36 °C/min.

20 °C/min

Tabla 3.3.1.5: Cantidades de productos obtenidas a 20 °C/min.

	Experimento 7 (g)	Experimento 8 (g)
Muestra inicial	14.9699	14.9308
Sólido final	9.8383	9.7348
Fase Líquida		
Codo inferior reactor	0.0426	0.0455
Erlenmeyer	3.6878	3.8097
Trampa 1	0.0561	0.0413
Total Líquido	3.7865	3.8965
Gas desprendido	1.3451	1.2995

Tabla 3.3.1.6: Rendimientos de los productos obtenidos a 20 °C/min.

Rendimientos (%)	Experimento 7	Experimento 8
Sólido	65.72	65.20
Líquido	25.29	26.10
Gas	8.99	8.70

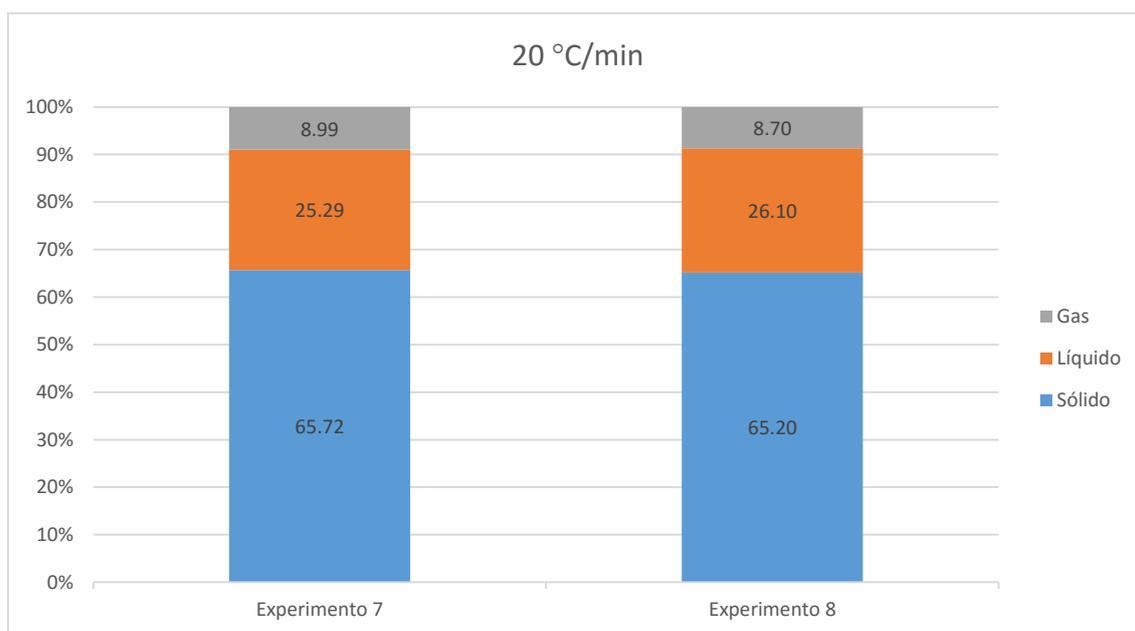


Figura 3.3.1.3: Rendimientos acumulados para 20 °C/min.

La velocidad de calefacción es un parámetro de gran importancia en este proceso ya que determina el tipo de pirólisis llevado a cabo. Cuando se trabaja a velocidades de calefacción bajas (de 5 a 30 °C/min) y para una temperatura final de 200 a 500 °C, como en este caso, según la bibliografía las distintas velocidades tienen poca influencia sobre los productos de pirólisis (*Helt y Mallya, 1988; Helt y Agrawal, 1988*). Según *Leu (1975)*, a velocidades de calefacción por debajo de 160 °C/min, el mecanismo de pirólisis es normalmente independiente de esa velocidad. En este proyecto no se ha podido experimentar a velocidades de calentamiento tan altas debido a que el horno se deteriora y no puede aguantar con estas condiciones.

En estas condiciones de pirólisis suave (convencional), el rendimiento de gases y líquidos es menor, y mayor la cantidad de residuo sólido carbonoso.

Tabla 3.3.1.7: Tipos de pirólisis y sus características.

	Tiempo de residencia	Velocidad de Calentamiento	Temperatura máxima (°C)	Producto mayoritario
Pirólisis suave				
Carbonización	Horas - días	Muy baja	400	Sólido
Convencional	5 - 30 min	baja	600	Gas, líq. y sólido
Pirólisis rápida				
Rápida	0.5 - 5s	Bastante alta	650	Líquido
Flash-líquido	< 1 s	Alta	< 650	Líquido
Flash-gas	< 1 s	alta	> 650	gas

Por tanto, se deduce que en este proyecto la velocidad de calentamiento no tendrá una influencia significativa en los rendimientos de las fracciones obtenidas sólida, líquida y gas, al tratarse de una pirólisis convencional con velocidades bajas. Gracias a la "*Figura 3.3.1.4*" se puede comprobar esta deducción.

Tabla 3.3.1.8: Rendimientos medios y desviación estándar.

Rendimientos medios (%)	10 °C/min Rend (Desv. Est.)	14.36 °C/min Rend (Desv. Est.)	20 °C/min Rend (Desv. Est.)
Sólido	65.02 (± 2.66)	64.25 (± 0.86)	65.46 (± 0.26)
Líquido	25.64 (± 2.38)	26.2 (± 0.85)	25.70 (± 0.405)
Gas	9.34 (± 1.12)	9.48 (± 0.033)	8.84 (± 0.145)

Para los cálculos de la desviación estándar se ha utilizado la siguiente expresión:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

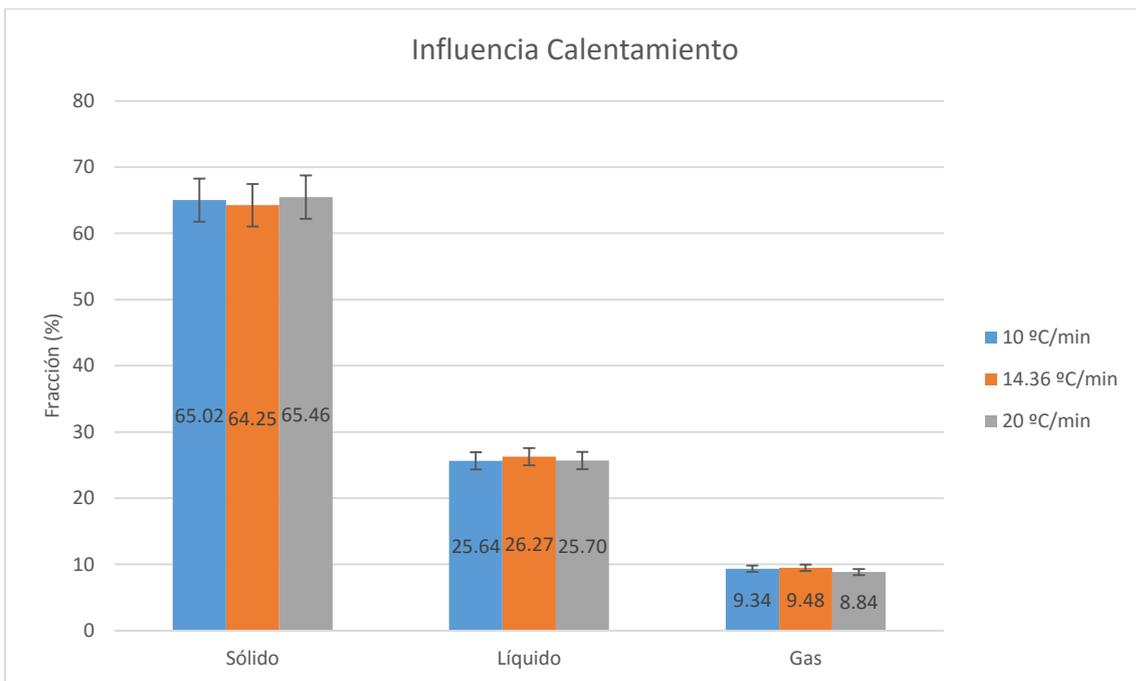


Figura 3.3.1.4: Comparativa rendimientos medios.

3.3.2. Influencia del flujo de gas.

En las siguientes tablas se muestran los resultados para cada uno de los experimentos a diferentes flujos de gas. Se han realizado dos experimentos para cada una de las variables con el fin de minimizar errores.

100 mL/min

Tabla 3.3.2.1: Cantidades de productos obtenidas a 100 mL/min.

	Experimento 9 (g)	Experimento 10 (g)
Muestra inicial	14.9574	15.0193
Sólido final	9.9860	9.9421
Fase Líquida		
Codo inferior reactor	0.0060	0.0407
Erlenmeyer	3.6784	3.9754
Trampa 1	0.0612	0.0103
Total Líquido	3.7456	4.0264
Gas desprendido	1.2258	1.0508

Tabla 3.3.2.2: Rendimientos de los productos obtenidos a 100 mL/min.

Rendimientos (%)	Experimento 9	Experimento 10
Sólido	66.76	66.20
Líquido	25.04	26.81
Gas	8.20	7.00

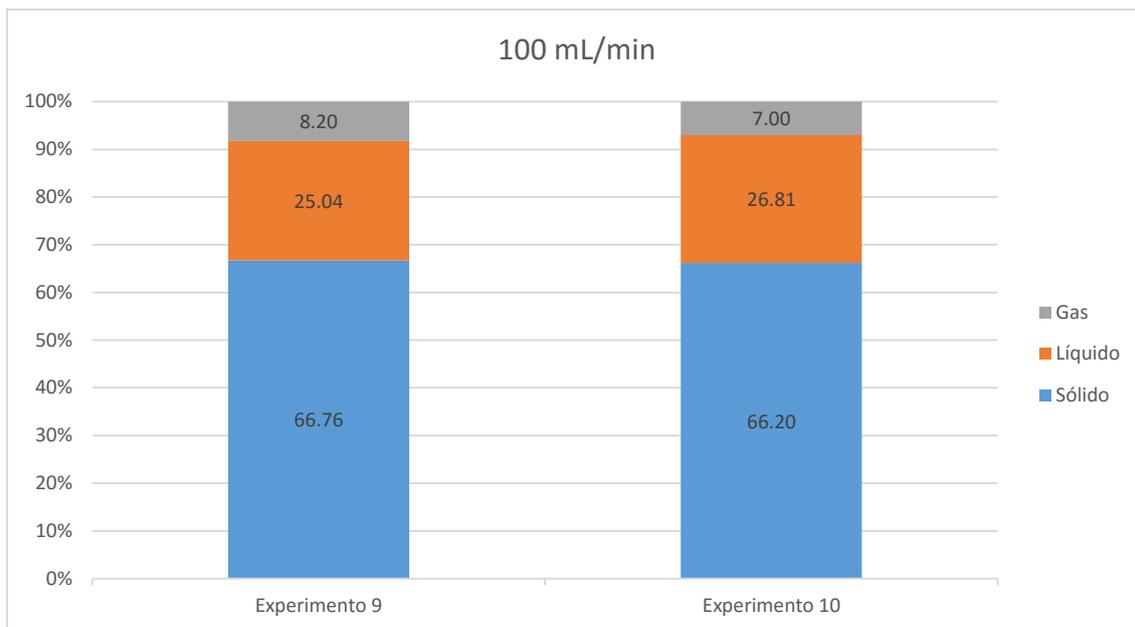


Figura 3.3.2.1: Rendimientos acumulados para 100 mL/min.

200 mL/min

Tabla 3.3.2.3: Cantidades de productos obtenidas a 200 mL/min.

	Experimento 11 (g)	Experimento 5 (g)*	Experimento 12 (g)
Muestra inicial	15.0212	14.9768	14.9428
Sólido final	9.6362	9.7885	9.4504
Fase Líquida			
Codo inferior reactor	0.1295	0.0519	0.0487
Erlenmeyer	3.6889	3.6238	3.9856
Trampa 1	0.1488	0.0913	0.0358
Total Líquido	3.9672	3.7670	4.0701
Gas desprendido	1.4178	1.4213	1.4223

Tabla 3.3.2.4: Rendimientos de los productos obtenidos a 200 mL/min.

Rendimientos (%)	Experimento 11	Experimento 5*	Experimento 12
Sólido	64.15	65.36	63.24
Líquido	26.41	25.15	27.24
Gas	9.44	9.49	9.52

* Estos valores son coincidentes con el apartado anterior.

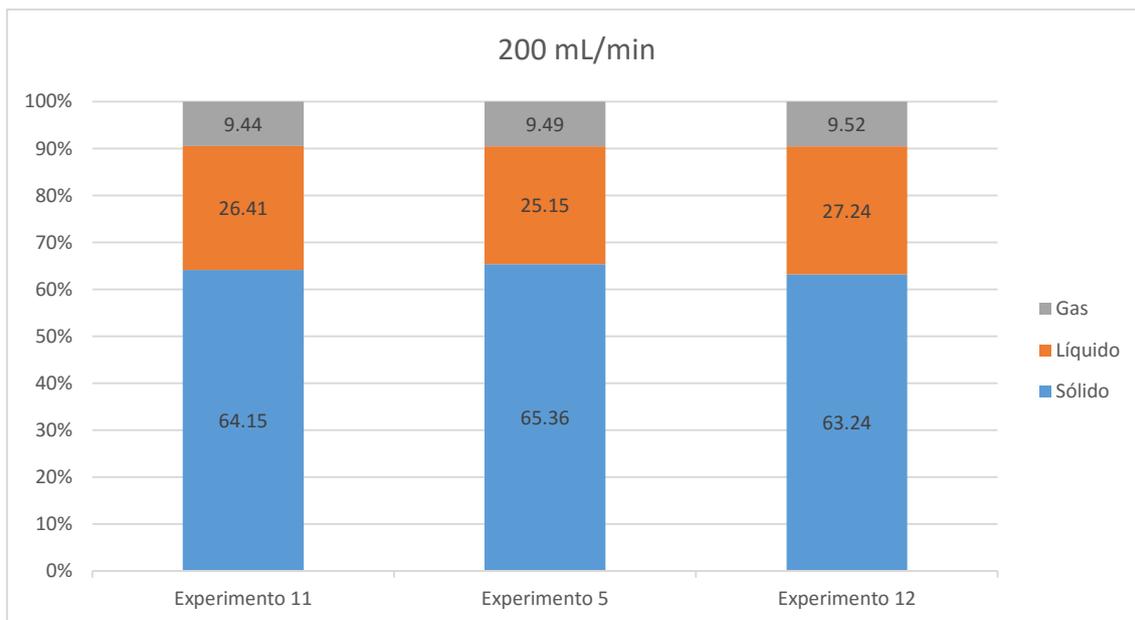


Figura 3.3.2.2: Rendimientos acumulados para 200 mL/min.

300 mL/min

Tabla 3.3.2.5: Cantidades de productos obtenidas a 300 mL/min.

	Experimento 13 (g)	Experimento 14 (g)
Muestra inicial	14.9650	15.0101
Sólido final	9.7396	9.2839
Fase Líquida		
Codo inferior reactor	0.0749	0.0412
Erlenmeyer	3.2946	3.7530
Trampa 1	0.1848	0.1359
Total Líquido	3.5543	3.9301
Gas desprendido	1.6711	1.7961

Tabla 3.3.2.6: Rendimientos de los productos obtenidos a 300 mL/min

Rendimientos (%)	Experimento 13	Experimento 14
Sólido	65.08	61.85
Líquido	23.75	26.18
Gas	11.17	11.97

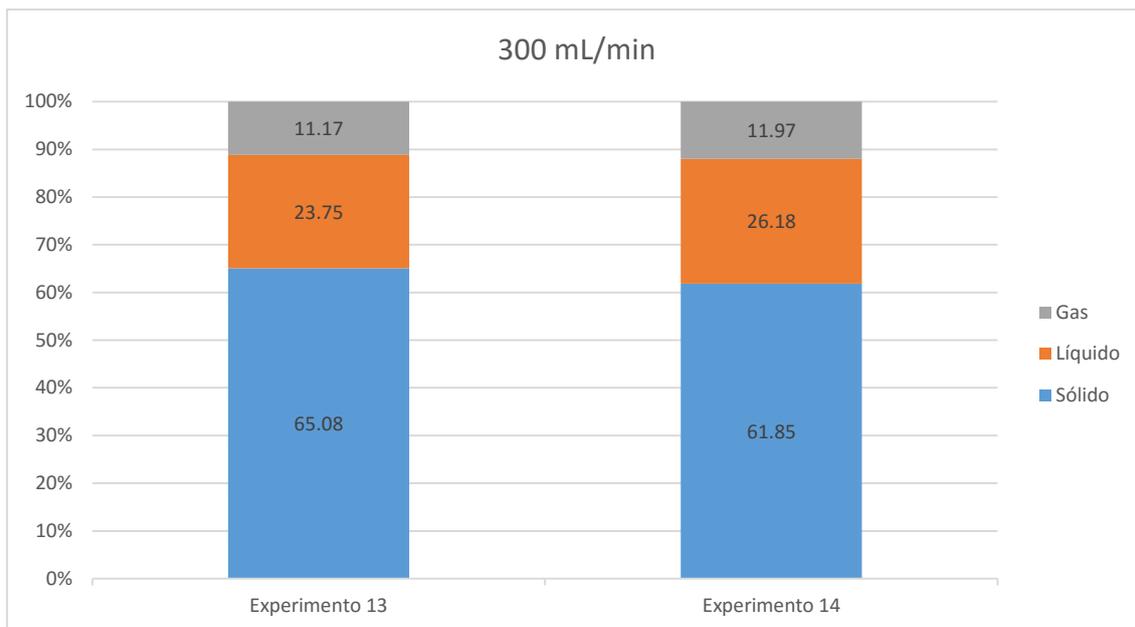


Figura 3.3.2.3: Rendimientos acumulados para 300 mL/min.

Tabla 3.3.2.7: Rendimientos medios y desviación estándar.

Rendimientos medios (%)	100 mL/min	200 mL/min	300 mL/min
	Rend (Desv. Est.)	Rend (Desv. Est.)	Rend (Desv. Est.)
Sólido	66.48 (± 0.28)	64.25 (± 0.86)	63.46 (± 1.615)
Líquido	25.93 (± 0.885)	26.27 (± 0.85)	24.97 (± 1.215)
Gas	7.59 (± 0.6)	9.48 (± 0.033)	11.57 (± 0.4)

Existen varios estudios sobre la influencia del flujo de gas (o del tiempo de residencia), sin embargo existen diferencias entre todos ellos. Varias razones pueden explicar la variabilidad en los diferentes estudios. En primer lugar, el intervalo utilizado para analizar el efecto del tiempo de residencia del gas varía entre los 3 y los 32 L/min. En segundo lugar, la mayoría de los autores han estudiado el tiempo de residencia de gas a una sola temperatura de pirólisis, a 450 °C (Piskorz J, et al. 1986, Park ES. Et al, 2008) o 525 °C (Shen L. et al. 2003). A pesar de las discrepancias entre los autores, todos ellos coinciden en la explicación de la disminución en el líquido al aumentar el tiempo de residencia del gas por la aparición de reacciones de craqueo secundarias que transforman

las especies más grandes de los vapores en gases no condensables (Fonfs et al. 2011).

Sin embargo, en los resultados mostrados en esta figura (Figura 3.3.2.4) se observa que el comportamiento es totalmente contrario al descrito anteriormente. Eso, posiblemente, es debido a que con el aumento del flujo gaseoso, algunas partículas sólidas caigan del lecho, lo que disminuye la fracción sólida (Fonfs I. 2008). Del mismo modo puede ocurrir con el rendimiento del gas, es decir, al aumentar el flujo, éste arrastre tanto los gases no condensables como los condensables, lo que aumentaría dicha fracción. No se observa variación significativa de la fracción líquida con el aumento del flujo.

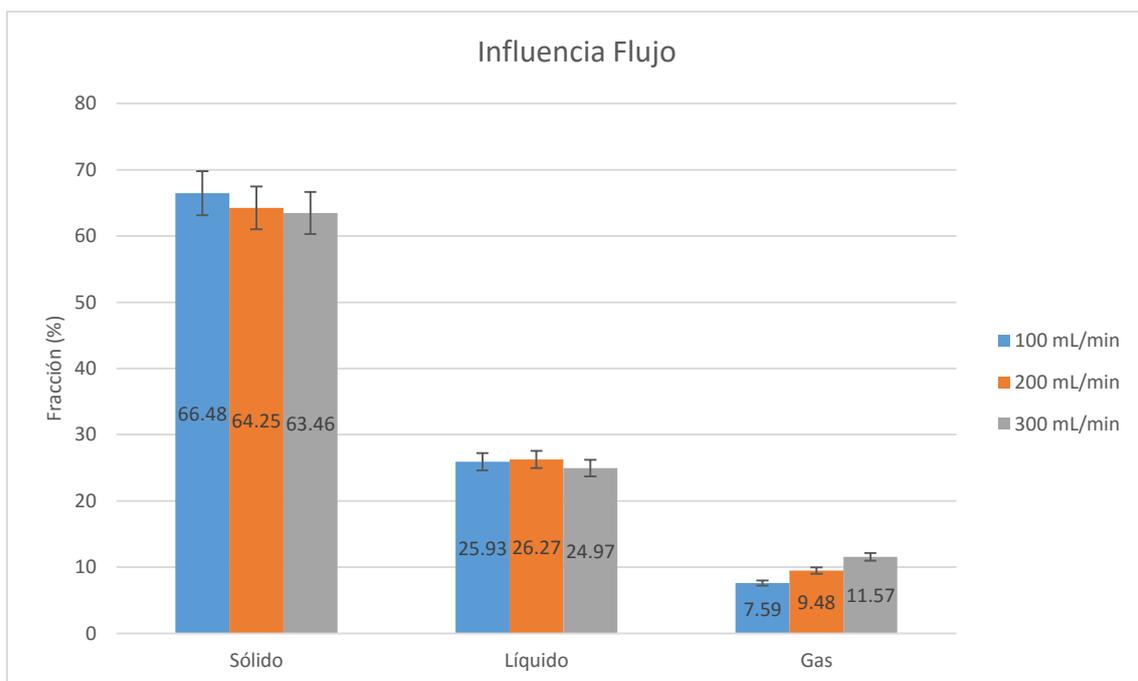


Figura 3.3.2.4: Comparativa rendimientos medios.

3.3.3. Influencia de la temperatura.

A continuación se muestran los resultados del estudio de la influencia de la temperatura. En este caso se han estudiado dos temperaturas (550 y 600 °C) y se ha completado el estudio con los datos recogidos en el proyecto “Diseño y primeros ensayos de un sistema de pirólisis de lodos de EDAR a escala de laboratorio” de Ana García Henche.

550 °C

Tabla 3.3.3.1: Cantidades de productos obtenidas a 550 °C.

	Experimento 15 (g)	Experimento 16 (g)*	Experimento 17 (g)
Muestra inicial	2.0453	1.9974	1.9816
Sólido final	1.1738	1.0640	1.0688
Fase Líquida			
Codo inferior reactor	0.0327	0.0611	0.0448
Erlenmeyer	0.2946	0.3115	0.3000
Trampa 1	0.0101	0.0069	0.0078
Total Líquido	0.3374	0.3795	0.3526
Gas desprendido	0.5341	0.5539	0.5602

Tabla 3.3.3.2: Rendimientos de los productos obtenidos a 550 °C.

Rendimientos (%)	Experimento 15	Experimento 16	Experimento 17
Sólido	57.39	53.27	53.94
Líquido	16.50	19.00	17.79
Gas	26.11	27.73	28.27

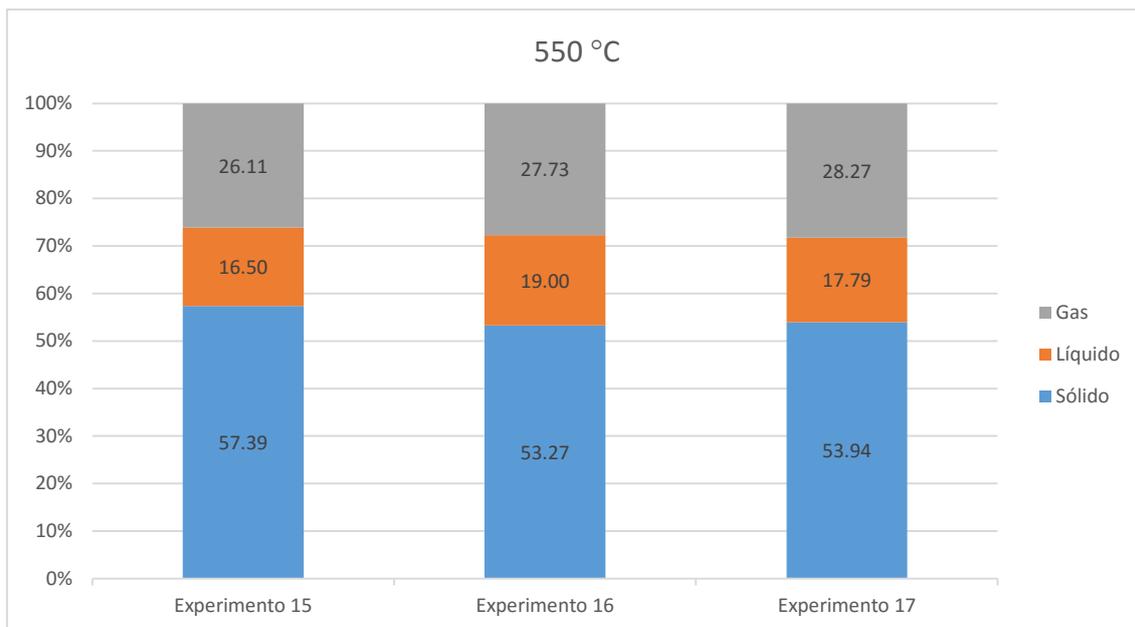


Figura 3.3.3.1: Rendimientos acumulados para 550 °C.

600 °C

Tabla 3.3.3.3: Cantidades de productos obtenidas a 600 °C.

	Experimento 18 (g)	Experimento 19 (g)	Experimento 20 (g)	Experimento 21 (g)*
Muestra inicial	2.0662	2.0688	1.9916	2.0191
Sólido final	1.0564	1.0565	1.0233	1.0642
Fase Líquida				
Codo inferior reactor	0.0453	0.0500	0.0470	0.0499
Erlenmeyer	0.3584	0.3289	0.3353	0.3560
Trampa 1	0.0085	0.0089	0.0062	0.0059
Total Líquido	0.4122	0.3878	0.3885	0.4118
Gas desprendido	0.5976	0.6245	0.5798	0.5431

Tabla 3.3.3.4: Rendimientos de los productos obtenidos a 600 °C/min.

Rendimientos (%)	Experimento 18	Experimento 19	Experimento 20	Experimento 21*
Sólido	51.13	51.07	51.38	52.71
Líquido	19.95	18.75	19.51	20.40
Gas	28.92	30.19	29.11	26.90

* Los resultados de este experimento se obtuvieron con una muestra anterior de Ana García Henche.

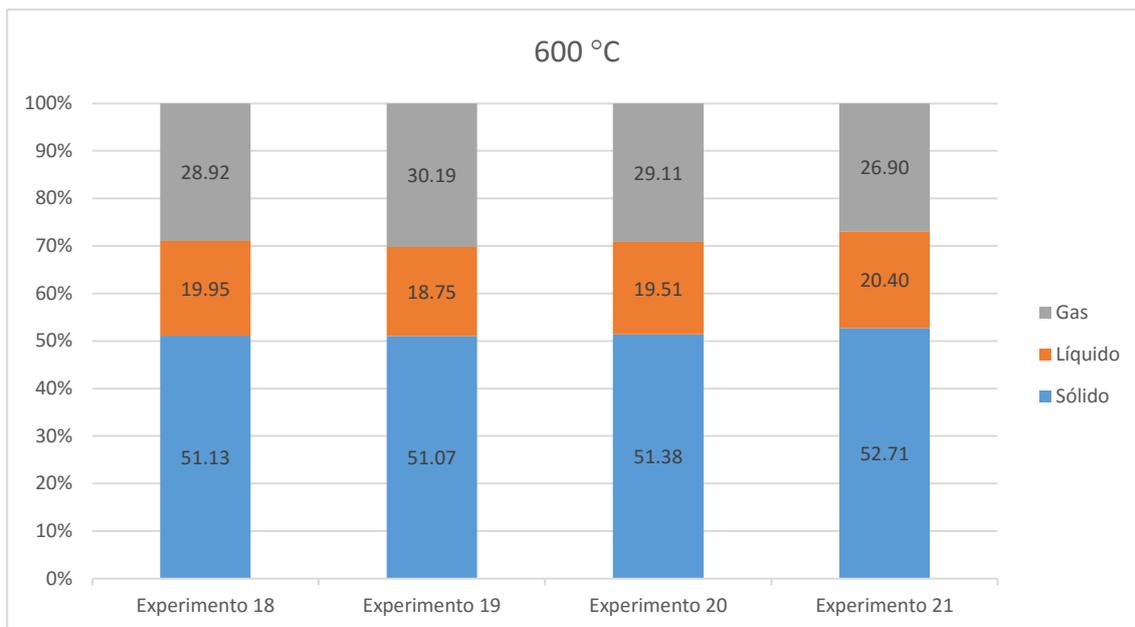


Figura 3.3.3.2: Rendimientos acumulados para 600 °C.

Tabla 3.3.3.5: Rendimientos medios y desviación estándar.

Rendimientos medios (%)	550 °C	600 °C
	Rend (Desv. Est.)	Rend (Desv. Est.)
Sólido	54.89 (± 1.80)	51.19 (± 0.66)
Líquido	17.79 (± 1.02)	19.40 (± 0.60)
Gas	27.36 (± 0.91)	29.41 (± 1.18)

En estudios realizados de pirólisis en reactores de lecho fijo (como es este caso) el rendimiento de la fracción líquida aumenta con la temperatura, ya que el producto líquido es el resultado de la acumulación de vapores condensables (Inguanzo Met al. 2002, Kim Y. et al 2008, Jindarom et al. 2007).

Se observa en la “Figura 3.3.3.3” se puede observar cómo se cumple lo anteriormente descrito. Para la fracción sólida, disminuye su rendimiento con el aumento de temperatura, contrariamente, el aumento de temperatura aumenta el rendimiento de las fracciones líquida y gaseosa.

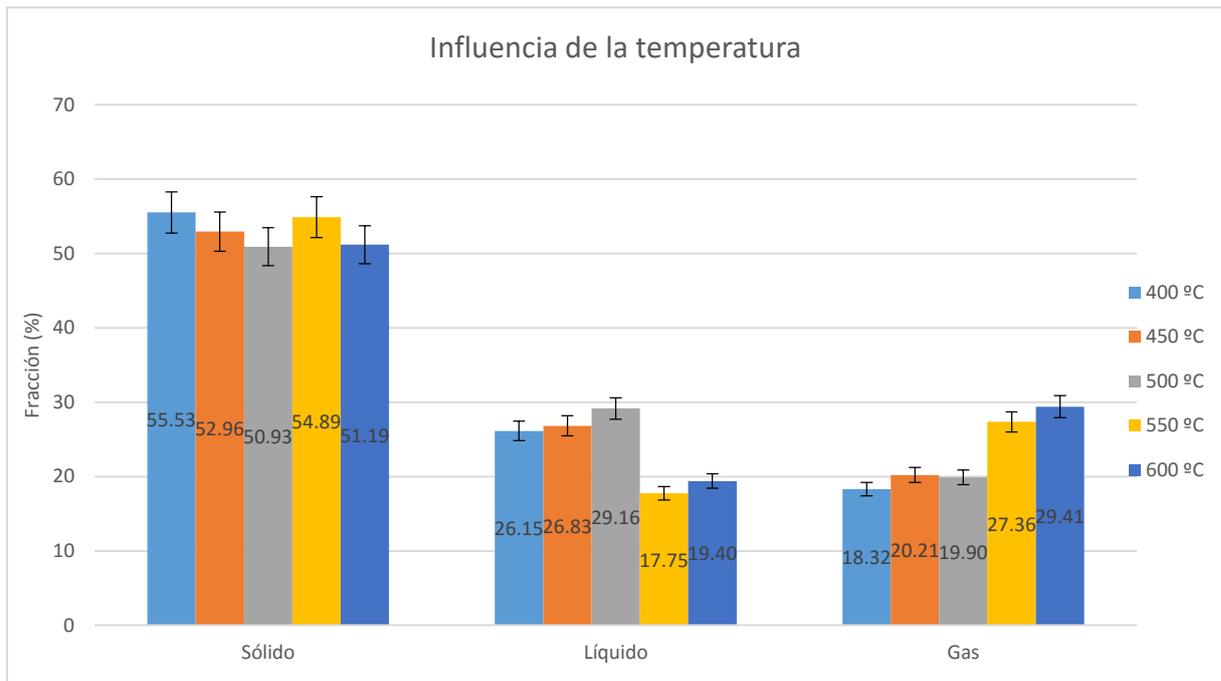


Figura 3.3.3.3: Comparativa rendimientos medios.

Como se puede ver como existen grandes diferencias entre los resultados de ambos experimentos, esto podría ser debido a que para las tres primeras temperaturas se ha utilizado un reactor de vidrio y para las dos últimas uno de cuarzo, con una sección interior mayor. Esta diferencia de secciones puede ocasionar que el tiempo de residencia del gas de arrastre dentro del reactor aumente, por lo que, como se ha explicado en el apartado anterior, con el aumento del tiempo de residencia, la fracción gaseosa incrementa su rendimiento y la fracción líquida disminuye.

Añadiendo a este hecho el incremento de temperatura, se puede ver cómo la fracción gaseosa aumenta su rendimiento considerablemente (se favorece en ambos casos), la fracción sólida por su parte, contrarresta la influencia de los dos parámetros. El caso tan pronunciado del líquido posiblemente esté ocasionado porque las elevadas temperaturas evaporen parte de este líquido, pasando a la corriente gaseosa.

3.3.4. Influencia del tamaño de partícula.

Para finalizar, se muestran los resultados de los últimos experimentos, esta vez con la muestra separada por tamaños y con las variables de velocidad de calentamiento, flujo de gas y temperatura fijos en 30 min, 200 mL/min y 450 °C respectivamente.

> 1 mm

Tabla 3.3.4.1: Cantidades de productos obtenidas para partículas > 1 mm.

	Experimento 22 (g)	Experimento 23 (g)
Muestra inicial	6.0475	6.0318
Sólido final	4.2954	4.3358
Fase Líquida		
Codo inferior reactor	0.0430	0.0344
Erlenmeyer	0.9043	0.8905
Trampa 1	0.0094	0.0729
Total Líquido	0.9567	0.9978
Gas desprendido	0.7954	0.6982

Tabla 3.3.4.2: Rendimientos de productos obtenidos para partículas > 1 mm.

Rendimientos (%)	Experimento 22	Experimento 23
Sólido	71.03	71.88
Líquido	15.82	16.54
Gas	13.15	11.58

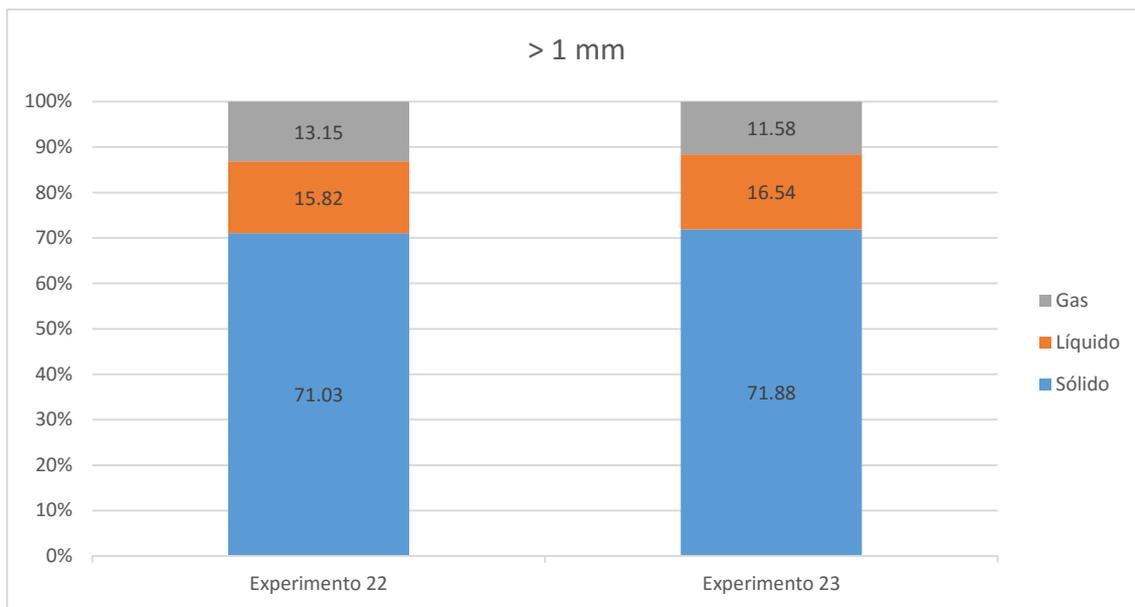


Figura 3.3.4.1: Rendimientos acumulados para partículas > 1 mm.

0.25 mm < d < 1 mm

Tabla 3.3.4.3: Cantidades de productos obtenidas para partículas entre 0.25 y 1 mm.

	Experimento 24 (g)	Experimento 25 (g)
Muestra inicial	6.0268	6.0695
Sólido final	4.3896	4.4429
Fase Líquida		
Codo inferior reactor	0.0418	0.0285
Erlenmeyer	0.8964	0.9362
Trampa 1	0.0007	0.0438
Total Líquido	0.9389	1.0085
Gas desprendido	0.6983	0.6181

Tabla 3.3.4.4: Rendimientos de productos obtenidas para partículas entre 0.25 y 1 mm.

Rendimientos (%)	Experimento 24	Experimento 25
Sólido	72.83	73.20
Líquido	15.58	16.62
Gas	11.59	10.18

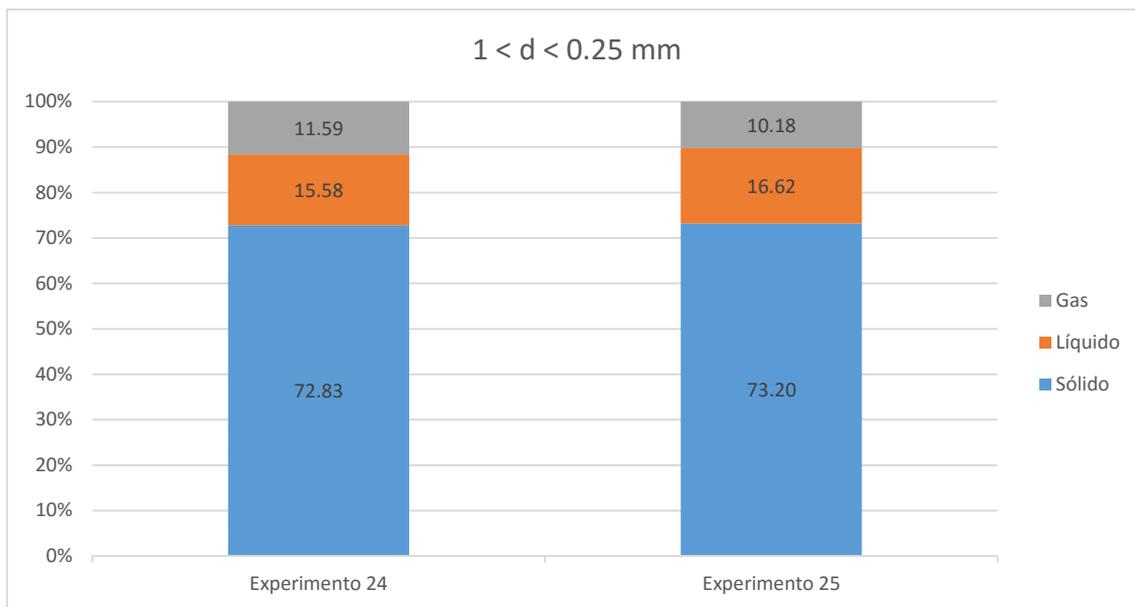


Figura 3.3.4.2: Rendimientos acumulados para partículas entre 0.25 y 1 mm.

< 0.25 mm

Tabla 3.3.4.5: Cantidades de productos obtenidas para partículas < 0.25 mm.

	Experimento 26 (g)	Experimento 27 (g)
Muestra inicial	6.0174	5.9749
Sólido final	4.2707	4.2278
Fase Líquida		
Codo inferior reactor	0.0091	0.0035
Erlenmeyer	1.1268	1.1356
Trampa 1	0.0373	0.0403
Total Líquido	1.1732	1.1794
Gas desprendido	0.5735	0.5677

Tabla 3.3.4.6: Rendimientos de productos obtenidas para partículas < 0.25 mm.

Rendimientos (%)	Experimento 26	Experimento 27
Sólido	70.97	70.76
Líquido	19.50	19.74
Gas	9.53	9.50

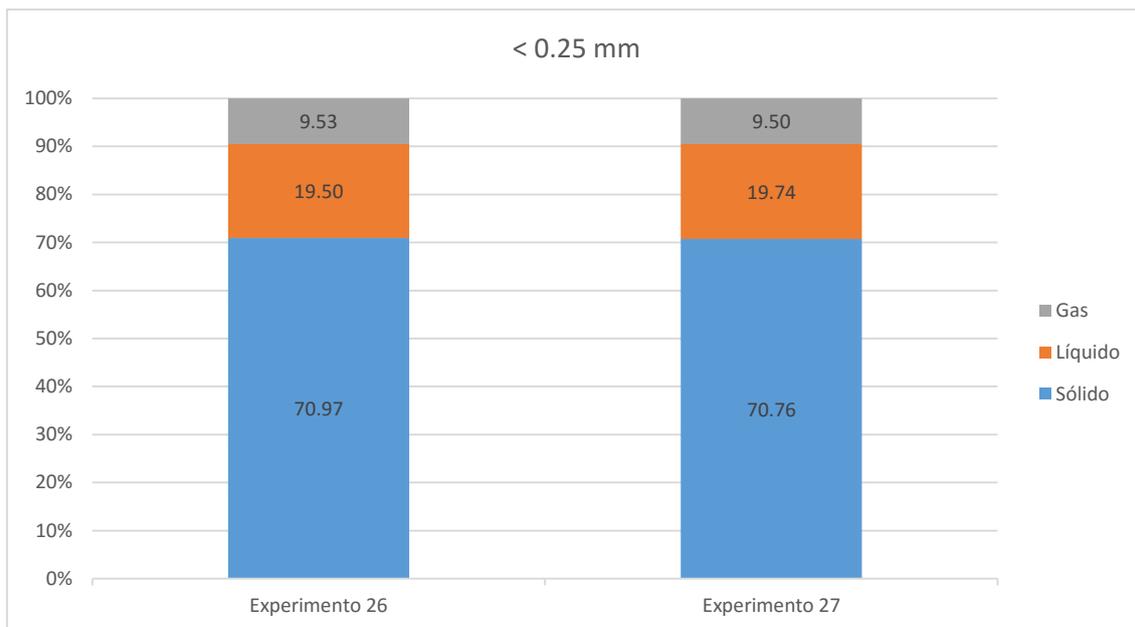


Figura 3.3.4.3: Rendimientos acumulados para partículas < 0.25 mm.

Tabla 3.3.4.7: Rendimientos medios y desviación estándar.

Rendimientos medios (%)	> 1 mm	0.25 < d < 1 mm	< 0.25 mm
	Rend (Desv. Est.)	Rend (Desv. Est.)	Rend (Desv. Est.)
Sólido	71.45 (± 0.425)	73.02 (± 0.18)	70.87 (± 0.10)
Líquido	16.18 (± 0.36)	16.10 (± 0.52)	16.10 (± 0.12)
Gas	12.36 (± 0.78)	10.88 (± 0.70)	9.52 (± 0.015)

En la “Figura 3.3.4.4” se puede observar que el tamaño de partícula tiene influencia en el rendimiento de las fases líquida y gas, donde la primera aumenta con la disminución de tamaño, mientras que la segunda disminuye. Para la fracción sólida no tiene una influencia clara. La fracción con menor tamaño ensayada es la que muestra este resultado más claramente.

El tamaño de partícula influye ya que el tiempo de reacción para los lodos depende en gran medida del tamaño de partícula. Las partículas más pequeñas se calientan más rápido alcanzando una temperatura media superior y requiere menos tiempo para volatilizarse. En consecuencia, las partículas más pequeñas mejoran el rendimiento líquido. Esta tendencia es consistente con estudios

anteriores llevados a cabo con biomasa lignocelulósica (Bridgwater AV. Et al. 1999, Bridgwater T. et al. 2007).

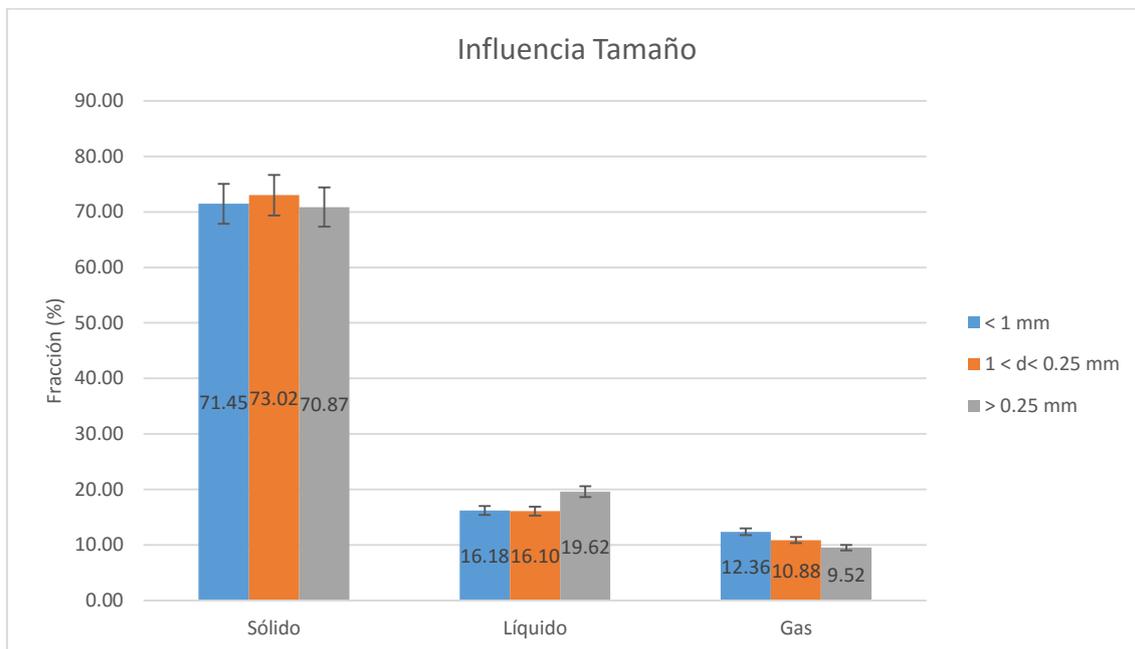


Figura 3.3.4.4: Comparativa rendimientos medios.

4. Conclusiones.

A continuación se exponen las principales conclusiones a las que se ha llegado en este proyecto:

- Se ha llevado a cabo una pirólisis convencional de lodos procedentes de la planta de secado térmico de Reocín (Cantabria), con velocidades de calentamiento bajas (10, 14.36 y 20 °C/min), a tres temperaturas diferentes (450, 550 y 600 °C), con tres flujos de gas diferentes (100, 200 y 300 mL/min) y con tres tamaños de partícula (mayor de 1 mm, entre 0.25 y 1 mm y menor a 0.25 mm).
- Tras la pirólisis de los lodos, se han obtenido datos de rendimiento de las tres fracciones obtenidas: sólida, líquida y gas.
- La velocidad de calentamiento no tiene influencia en los rendimientos de las fracciones sólida, líquida y gas, ya que las velocidades son relativamente bajas (entre 10 y 20 °C/min) tratándose de una pirolisis convencional. Para poder observar una influencia significativa sería necesario utilizar unas velocidades de calentamiento superiores a 160 °C/min.
- El aumento del flujo de gas introducido en el reactor disminuye la fracción sólida obtenida, mientras que la fracción líquida apenas se modifica. La fracción gaseosa, aumenta su rendimiento.
- A medida que aumenta la temperatura de pirólisis, la fracción sólida obtenida es menor, al contrario ocurre con los productos líquidos y gases. Esto se debe a que la temperatura favorece la descomposición del lodo y su transformación en productos condensables y volátiles.
- El tamaño de partícula influye en los resultados ya que el tiempo de reacción depende del tamaño. Las partículas más pequeñas se calientan más rápido y por tanto, necesitan menor tiempo para volatilizarse. Por tanto, se puede obtener mayor rendimiento en el líquido cuanto menor sea el tamaño de partícula.

- A la vista de los resultados, para conseguir un mayor rendimiento en el líquido, se ha de trabajar con un flujo de gas de 200 mL/min, una temperatura de pirólisis en el entorno de 500 °C y se han de utilizar partículas pequeñas inferiores a 0.25 mm.

5. Referencias

- BRIDGWATER AV, MEIER D, RADLEIN D. 1999. *An overview of fast pyrolysis of biomass*. *Org Geochem*, **30**(1999), pp. 1479-1493.
- BRIDGWATER T. *Biomass pyrolysis*. *Biomass Bioenergy*, **31**(2007), VII–XVIII.
- FONTS, I. [et al.] 2012. *Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review*. Elsevier, **16**(2012), pp. 2781-2805.
- FONTS I, JUAN A, GEA G, MURILLO MB, SÁNCHEZ JL. 2008. *Sewage sludge pyrolysis in fluidized bed. 1. Influence of operational conditions on the product distribution*. *Ind. Eng. Chem. Res*, **47**(2008), pp. 5376-5385.
- FULLANA FONT, A. 2001. *Pirólisis y combustión de neumáticos usados y lodos de depuradora*. Tesis doctoral. Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias, Universidad de Alicante.
- GARCÍA HENCHE, A. 2015. *Diseño y primeros ensayos de un sistema de pirólisis de lodos de EDAR a escala de laboratorio*. FERNÁNDEZ FERRERAS, J. (dir.). Trabajo fin de carrera, Universidad de Cantabria.
- GRAU, A, FARRÉ, O. 2011. *Situación y potencial de valorización energética directa de residuos*. MARGARIT I ROSET, J. Estudio Técnico PER. 2011-2020. Madrid. Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDEA).
- INGUANZO OJEDA, M. 2004. *Valorización energética y medioambiental de lodos de EDARs mediante pirólisis*. Tesis doctoral. Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad de Oviedo.
- INGUANZO M, DOMÍNGUEZ A, MENÉNDEZ JA, BLANCO CG, PIS JJ. 2002. *On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions*. *J Anal Appl Pyrolysis*, **63**(2002), pp. 209-222.
- JINDAROM C, MEEYOO V, RIRKSOMBOON T, RANGSUNVIGIT P. 2007. *Thermochemical decomposition of sewage sludge in CO₂ and N₂ atmosphere*. *Chemosphere*, **67**(2007), pp. 1477-1484.

- KIM Y, PARKER W. 2008. *A technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio-oil*. *Bioresour Technol*, **99**(2008), pp. 1409-1416.
- METCALF & EDDY. 1995. *Ingeniería de las aguas residuales: tratamiento, vertido y reutilización*. McGraw-Hill, 3ª ed. ISBN 970-10-1005-1.
- PARK ES, KANG BS, KIM JS. 2008. *Recovery of oils with high caloric value and low contaminant content by pyrolysis of digested and dried sewage sludge containing polymer flocculants*. *Energy Fuels* **22**(2008), pp. 1335-1340.
- PEÑA PÉREZ, M. 2016. *Ensayos de pirólisis de lodos de EDAR a escala de laboratorio y caracterización inicial de los productos*. FERNÁNDEZ FERRERAS, J. (dir.). Trabajo fin de grado, Universidad de Cantabria.
- PISKORZ J, SCOTT DS, WESTERBERG IB. 1986. *Flash pyrolysis of sewage sludge*. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev*, **25**(1986), pp. 265-270.
- SHEN L, ZHANG DK. 2003. *An experimental study of oil recovery from sewage sludge by low-temperature pyrolysis in a fluidised-bed*. *Fuel*, **82**(2003), pp. 465-472.