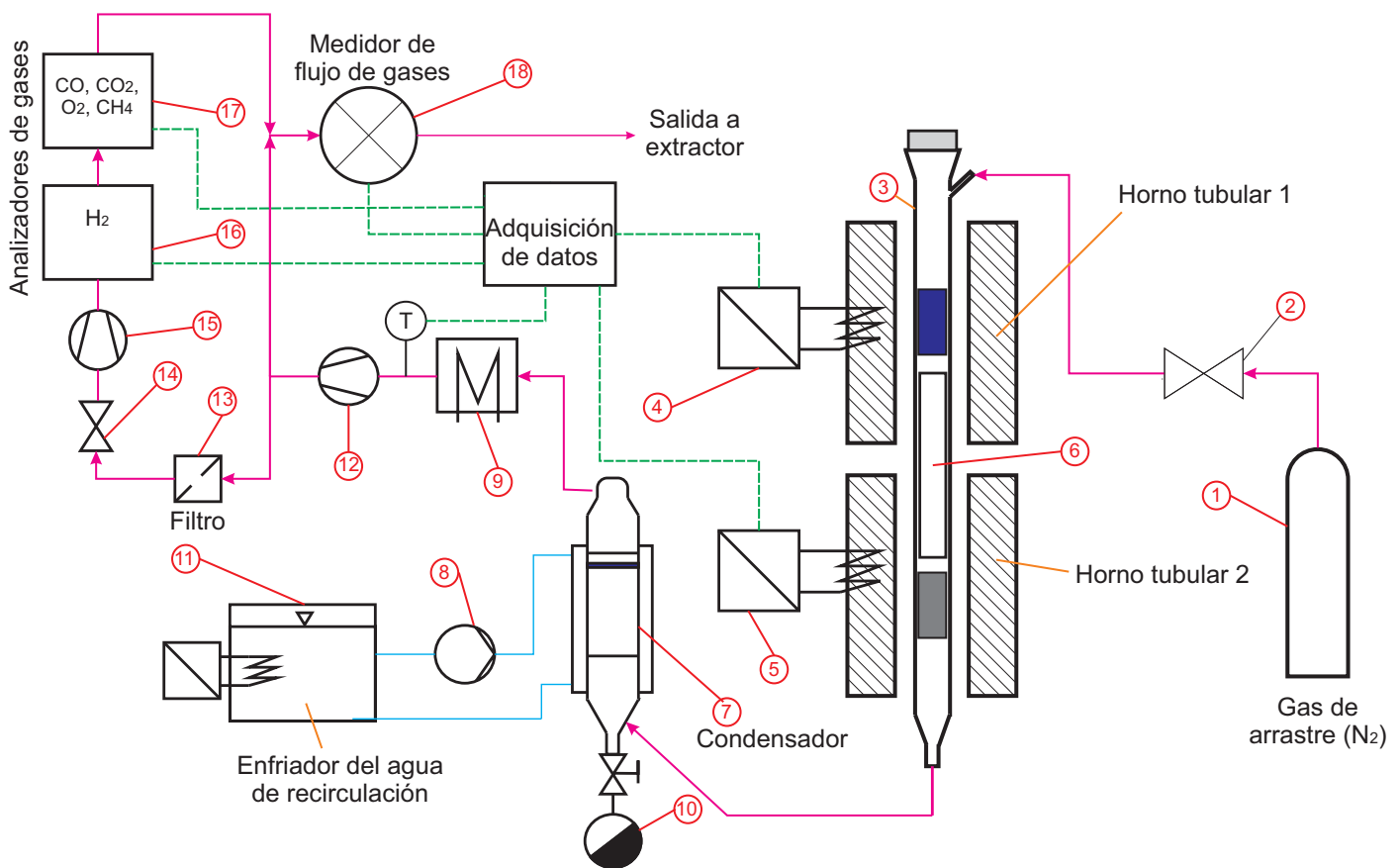




Tratamiento térmico de biosólidos para aplicaciones energéticas

Pirólisis y conversión de sus alquitranes



Sonia Rincón
Libardo Mendoza
Alexánder Gómez


Tratamiento térmico de biosólidos para aplicaciones energéticas

Pirólisis y conversión de sus alquitranes

Sonia Rincón
Libardo Mendoza
Alexánder Gómez

Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica
Grupo de Investigación en Biomasa y Optimización Térmica de Procesos,
BIOT
Facultad de Ingeniería
Universidad Nacional de Colombia
Bogotá, Colombia

Kassel, 2019

kassel
university 
press

Las labores experimentales del presente trabajo se llevaron parcialmente a cabo en las instalaciones de la División de Termodinámica del Instituto de Ingeniería Térmica de la Universidad de Kassel, Alemania. El proyecto ha sido un desarrollo del Grupo de Investigación en Biomasa y Optimización Térmica de Procesos - BIOT, de la Universidad Nacional de Colombia.

Autores:

Dr.-Ing. Sonia Rincón

Profesora Asociada,

Dr.-Ing. Libardo Mendoza

Investigador,

Dr.-Ing. Alexander Gómez

Profesor Asociado,

Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica – Facultad de Ingeniería
Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, D.C., Colombia

Bogotá, D.C., 2019

Información bibliográfica de la Deutsche Nationalbibliothek

La Deutsche Nationalbibliothek recoge esta publicación en la Deutsche

Nationalbibliografie. Los datos bibliográficos están disponibles en la dirección de Internet

<http://dnb.dnb.de>.

ISBN 978-3-86219-980-8 (print)

ISBN 978-3-86219-981-5 (e-book)

DOI: <http://dx.medra.org/10.19211/KUP9783862199815>

URN: <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:0002-39812>

© 2019, kassel university press GmbH, Kassel

www.upress.uni-kassel.de

Printed in Germany

Prefacio

En este documento se presentan los resultados de un proyecto de investigación realizado como parte de las labores de cooperación académica entre la División de Termodinámica del Instituto de Ingeniería Térmica de la Universität Kassel, en Kassel, Alemania y el Grupo de Investigación en Biomasa y Optimización Térmica de Procesos - BIOT del Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Colombia, en Bogotá, D.C., Colombia.

Los autores expresan su agradecimiento a la Universität Kassel, a la Universidad Nacional de Colombia, al Servicio Alemán de Intercambio Académico - DAAD y al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación - Colciencias (Proyecto: Adecuación de Biosólidos a través de Pirólisis en un Horno Rotatorio de Operación Continua, contrato RC 330 - 2011) por el apoyo económico y de recursos que han hecho posible la realización del presente trabajo. Queremos expresar nuestro agradecimiento al Dr.-Ing. Wolfgang Wiest y al Dr. -Ing. Jörg Ho por sus discusiones y recomendaciones valiosas durante el desarrollo del trabajo y a todos los demás asistentes y trabajadores del Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Colombia y de la División de Termodinámica del Instituto de Ingeniería Térmica de la Universidad de Kassel por su apoyo.

Los autores

Resumen

Se estudia la pirólisis de biosólidos de plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas (PTAR) y la conversión de los alquitranes presentes en la fase volátil. Se usan biosólidos de la PTAR El Salitre en Bogotá, D.C., Colombia, a los que se realiza caracterización de combustibles. Pirólisis con tasas bajas de calentamiento (3 K/min a 10 K/min) se realiza en una retorta de laboratorio siguiendo el estándar ISO 647 (hasta 520 °C) y en un equipo de termogravimetría (TGA) (hasta 950 °C). La fracción gaseosa se analiza mediante la determinación de CO, CO₂, CH₄ e H₂. La degradación de los alquitranes de la fase volátil se estudia en un reactor con dos zonas de calentamiento independiente. En la primera zona se realiza la pirólisis de los biosólidos (hasta 1000 °C) y en la segunda se emplea un lecho de carbón activado por el que se hace cruzar la fase volátil generada. Se varían la temperatura del lecho, el tiempo de residencia y el área superficial disponible. Se determinan los contenidos finales de alquitranes y se analiza la composición y volumen de la fracción gaseosa. Se establece un grupo de parámetros cinéticos de reacción mediante un modelo formal de tres reacciones paralelas e independientes para la pirólisis y un modelo de una reacción global para la degradación de los alquitranes. Los balances de masa y energía se analizan comparativamente con los de la combustión de los mismos biosólidos.

Kurzfassung

Die Ergebnisse einer Analyse der Pyrolyse von Klärschlamm kommunaler Abwasserkläranlagen und der Zersetzung der in der flüchtigen Phase entstandenen Teere werden dargestellt. Klärschlamm aus der Abwasserkläranlage El Salitre in Bogota, D.C., Kolumbien wird untersucht. Zunächst wird die Brennstoffcharakterisierung durchgeführt. Danach wird die Pyrolyse bei niedrigen Aufheizgeschwindigkeiten (zwischen 3 K/min und 10 K/min) in einer Laborretorte nach ISO Standard 647 (bis 520 °C) und in einer Thermowaage (bis 950 °C) durchgeführt. Die Zusammensetzung der Gasphase (CO, CO₂, CH₄ und H₂) wird bestimmt. Die Zersetzung der Teere in der flüchtigen Phase wird in einem Reaktor mit zwei getrennten Heizzonen untersucht. In der ersten Zone wird die Klärschlammpyrolyse (bis 1000 °C) durchgeführt. In der zweiten Zone wird die flüchtige Phase durch ein Aktivkohlebett durchströmt. Die Temperatur, die Verweilzeit und die verfügbare Oberfläche werden variiert. Der Teergehalt, die Zusammensetzung und das Volumen der Gasphase werden bestimmt. Kinetische Parameter eines formalkinetischen Modells mit drei unabhängigen parallelen Reaktionen für die Pyrolyse und einer globalen chemischen Reaktion für die Teerzersetzung werden ermittelt. Massen- und Energiebilanzen werden mit denen der Verbrennung von Klärschlamm verglichen.

Contenido

Resumen	IV
Kurzfassung	IV
Índice de símbolos	VII
1. Introducción	1
2. Planteamiento del problema	5
2.1. Fuentes y generación de biosólidos	5
2.1.1. Tratamiento de las aguas residuales	6
2.1.2. Composición de los biosólidos	11
2.1.3. Tratamientos, disposición y usos de los biosólidos .	12
2.2. Tratamientos térmicos de los biosólidos	19
2.2.1. Combustión	21
2.2.2. Gasificación	24
2.2.3. Pirólisis	28
2.2.4. Reducción del contenido de alquitranes	33
2.3. Enfoque y estructura del estudio	37
2.3.1. Pirólisis de biosólidos	38
2.3.2. Reducción de alquitranes	39
2.3.3. Cinética formal de reacción	40
2.3.4. Evaluación energética del proceso	42
3. Caracterización de los biosólidos	43
3.1. Análisis próximo	43
3.2. Análisis último	46
3.3. Poder calorífico	47
3.4. Metales pesados	50
3.5. Densidad a granel de la materia prima	52

4. Sección experimental	53
4.1. Equipos	53
4.1.1. Distribución de productos de pirólisis en retorta . .	53
4.1.2. Pirólisis en equipo de termogravimetría	55
4.1.3. Conversión de alquitranes	58
4.2. Condiciones y plan experimental	61
4.2.1. Distribución de productos de pirólisis en retorta . .	61
4.2.2. Pirólisis en equipo de termogravimetría	62
4.2.3. Conversión de alquitranes	62
4.3. Procedimiento experimental	64
4.3.1. Distribución de productos de pirólisis en retorta . .	64
4.3.2. Pirólisis en equipo de termogravimetría	66
4.3.3. Conversión de alquitranes	68
5. Análisis y discusión de resultados	71
5.1. Distribución de productos de pirólisis en retorta	71
5.2. Pirólisis en equipo de termogravimetría	75
5.2.1. Análisis del comportamiento térmico	75
5.2.2. Comparación con resultados de la norma ISO 647 .	80
5.3. Reducción de alquitranes	81
5.3.1. Efecto de la temperatura	82
5.3.2. Efecto del tiempo de residencia	86
5.3.3. Efecto del área superficial disponible	87
5.4. Cálculo de los parámetros cinéticos de reacción	88
5.4.1. Pirólisis en equipo de termogravimetría	88
5.4.2. Reducción de alquitranes	90
5.5. Balances de masa y energía para pirólisis	92
5.6. Análisis de combustión de biosólidos	97
6. Perspectivas	101
6.1. Disponibilidad de biosólidos	101
6.2. Balances de masa y energía	102
6.3. Cogeneración de calor y potencia	105
7. Conclusiones	109
Bibliografía	114

Índice de símbolos

Alfabeto latino

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
A	Contenido de ceniza	1	$\frac{m_{\text{ceniza}}}{m_0}$
C	Contenido de carbono fijo	1	$\frac{m_{\text{CF}}}{m_0}$
c	Contenido de carbono	1	$\frac{m_C}{m}$
c_p	Calor específico a presión constante	$\frac{\text{kJ}}{(\text{kg K})}$	
C	Concentración	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$	$\frac{n}{V}$
d_p	Tamaño de grano	m	Sección 4.2
E	Energía	J	
\dot{E}	Potencia	W	$\frac{\Delta E}{\Delta t}$
E_A	Energía de activación	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	Ec. 2-20
H	Altura de cama	m	
h	Contenido de hidrógeno	1	$\frac{m_H}{m}$
k_0	Factor preexponencial	s^{-1}	Ec. 2-20
l	Número de reacciones	1	
M	Masa molar	$\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$	$\frac{m}{n}$
M	Contenido de humedad	1	$\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_0}$
m	Masa	kg	Dimensión básica
\dot{m}	Flujo de masa	$\frac{\text{kg}}{\text{s}}$	$\frac{m}{t}$
N_A	Constante de Avogadro	mol^{-1}	$6, 02214076 \cdot 10^{23}$
N	Número de partículas	1	nN_A
n	Contenido de nitrógeno	1	$\frac{m_N}{m}$
n	Cantidad de sustancia	mol	Dimensión básica
o	Contenido de oxígeno	1	$\frac{m_O}{m}$
p	Presión	Pa	$\frac{F \cdot \vec{n}}{A}$
q_{gr}	Poder calorífico superior	$\frac{\text{J}}{\text{kg}}$	Ver ASTM D240
q_{net}	Poder calorífico inferior	$\frac{\text{J}}{\text{kg}}$	Ver ASTM D240
R	Constante universal de los gases	$\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	8, 314598
r	Velocidad de reacción	$\frac{\text{kg}}{\text{s m}^3}$	$\frac{dn}{dt} \frac{1}{V}$
s	Contenido de azufre	1	$\frac{m_S}{m}$

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
T	Temperatura	K	Dimensión básica
t	Tiempo	s	Dimensión básica
V	Volumen	m^3	$\int dr^3$
V	Contenido de materia volátil	1	$\frac{m_{\text{Volátiles}}}{m_{\text{bm},0}}$
\dot{V}	Flujo volumétrico	$\frac{m^3}{s}$	
w_i	Fracción másica (general)	1	$\frac{m_i}{m_{\text{bm},0}}$
x_i	Fracción másica (biosólidos)	1	$\frac{m_i}{m}$
X	Conversión	1	$\frac{m_{\text{sal}} - m_{\text{ent}}}{m_{\text{ent}}}$
y_i	Fracción molar	1	$\frac{n_i}{n}$

Alfabeto griego

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$\Delta h_{\text{vap,H}_2\text{O}}$	Entalpía de vaporización del agua	$\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$	
κ	Velocidad de calentamiento	$\frac{\text{K}}{\text{s}}$	$\frac{dT}{dt}$
ρ	Densidad	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$\frac{m}{V}$

Subíndices

Índice	Término	Índice	Término
ad	Como se determina	g	Gas, producto gaseoso
alq	Alquitranes	i	Componente
ar	Como se recibe	liq	Producto líquido
atm	Condiciones atmosféricas	m	Relativo a la masa
bm	Sustancia orgánica	n	Condiciones normales
comb	Combustión	p	Pirolizado
d	Libre de agua	sec	Secado
daf	Libre de agua y ceniza	T	Teórico
F	Sólido	t	Total
GC	Gas de combustión	0	Estado inicial
		∞	Estado final

1 Introducción

El tratamiento de las aguas residuales urbanas, industriales y agrícolas permite su reutilización y la recuperación de agua, nutrientes y energía. Las aguas tratadas son una fuente alternativa para garantizar el abastecimiento de agua limpia y contribuyen a evitar su escasez, generada por factores climáticos, el crecimiento de la población, los cambios demográficos y la urbanización. Los procesos utilizados actualmente para el tratamiento de las aguas residuales urbanas incluyen una etapa de cribado para separar sólidos de mayor tamaño mediante el uso de rejillas; luego se realizan el desarenado y desengrasado de las aguas. La preclarificación o sedimentación primaria permite la concentración de los lodos primarios (por la separación de las aguas de productos gruesos como residuos fecales, papel y restos de frutas). La etapa de higienización, realizada mediante la estabilización biológica, genera los lodos secundarios (tratados biológicamente). La estabilización de la actividad biológica y los olores se realiza normalmente por fermentación (proceso anaeróbico). Este proceso ocurre en paralelo con la generación de biogás y está relacionado con la deshidratación y humificación de los lodos. En una etapa posterior se generan los lodos terciarios (luego de la recuperación parcial de nutrientes como el fósforo), previo a la salida de las aguas tratadas de la planta. En algunos casos se realizan procesos de secado y combustión de los lodos en la propia planta de tratamiento. Estos lodos también son designados en varios países de habla hispana como lodos de depuradora o *biosólidos*.

La composición de estos lodos es heterogénea, compleja y variable según los lugares de proveniencia de las aguas, la época del año y las tecnologías empleadas en el tratamiento. Los lodos contienen sustancias contaminantes, como metales pesados; componentes orgánicos nocivos como hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH, por sus siglas en inglés) y organismos patógenos; también incluyen nutrientes valiosos como fósforo, nitrógeno y potasio.

Las formas principales de tratamiento y usos de estos lodos o biosólidos

son su disposición en rellenos sanitarios; su uso en aplicaciones agrícolas en el cubrimiento de terrenos y para la remediación de suelos; los tratamientos térmicos (que permiten la recuperación de energía) y otros usos en menor escala. Las cantidades de lodos tratados mediante estas formas de disposición y uso también dependen de las leyes y regulaciones de cada región o país. En Estados Unidos se ha incentivado históricamente el uso en aplicaciones agrícolas. En la Unión Europea se ha presentado una transición significativa durante las dos últimas décadas desde su disposición mayoritaria en rellenos sanitarios a su uso en aplicaciones agrícolas y, actualmente, a su tratamiento térmico. Esta evolución en el tratamiento y usos de los lodos se ha generado por varios factores como la persistencia y la elevada capacidad de supervivencia de varios agentes patógenos, que ha hecho necesario implementar medidas más estrictas de control en su tratamiento; también por la presencia de metales pesados en concentraciones nocivas para su aplicación en los suelos. Estas condiciones han generado restricciones en el uso de los lodos en cultivos para la producción de alimentos, especialmente de frutas o verduras. Este incremento en las exigencias de calidad para la disposición final de los lodos ha ocasionado desde la década anterior el estancamiento de las cantidades utilizadas en aplicaciones agrícolas, en valores del orden del 30 % en masa del total de los lodos generados en países como Alemania. En este país se incrementó simultáneamente el porcentaje de lodos tratados térmicamente de 35 % en 2004 a 65 % en 2016.

El tratamiento térmico de los lodos se realiza principalmente mediante los procesos de monocombustión (exclusivamente de biosólidos) y de co-combustión (mediante mezclas de biosólidos con otros combustibles como carbón o residuos sólidos municipales). La temperatura que se establece para el procesamiento de los biosólidos depende de su contenido energético, el flujo másico y la cantidad de aire utilizado para la combustión, principalmente. La monocombustión se realiza entre 850 y 950 °C; el uso de temperaturas más bajas ocasionan la generación de olores y, temperaturas mayores, la sinterización de la ceniza. Los procesos de combustión permiten procesar lodos o lodos fermentados, que pueden suministrarse deshidratados, parcialmente secos o secos. Las tecnologías de combustión de biosólidos más utilizadas son los lechos fluidizados; los hornos de pisos (o soleras) múltiples; de pisos múltiples con fluidización y los cicloidales. La selección del tipo de tecnología de combustión depende de parámetros como la for-

ma constructiva del horno; la forma de realización de la combustión; la operación del equipo; los sistemas requeridos para la limpieza de los gases de la combustión y el transporte de los diversos flujos másicos. El lecho fluidizado estacionario se ha establecido como la tecnología más apropiada para la combustión de los lodos.

Las emisiones de la combustión de biosólidos están reguladas como parte de los combustibles sólidos y los residuos. Se han establecido límites máximos permisibles para emisiones de material particulado, orgánico, compuestos inorgánicos clorados y fluorados, óxidos de azufre y de nitrógeno, mercurio y sus enlaces, monóxido de carbono y amoníaco. La implementación de las tecnologías necesarias para el tratamiento de las emisiones incrementa los costos totales de inversión en los sistemas técnicos de combustión.

Los procesos de transformación termoquímicos ofrecen otras alternativas como la pirólisis y la gasificación para el tratamiento de estos residuos. La pirólisis es la degradación térmica del material orgánico y permite la generación de productos sólidos (carbonizados), líquidos (bioaceites o alquitranes) y una mezcla de gases combustibles. Este proceso ocurre previamente a la gasificación y la combustión, lo que resalta su importancia científica y tecnológica. La pirólisis ofrece ventajas para el tratamiento de los biosólidos, como la eliminación completa de los agentes patógenos (por las temperaturas alcanzadas en el proceso) y la separación o fraccionamiento del material inorgánico o cenizas, que queda en su mayor proporción en el producto sólido carbonizado (cuando se realiza bajo condiciones de tasas de calentamiento bajas o intermedias). La degradación posterior de la fase volátil condensable de la pirólisis se puede incentivar para mejorar la calidad de la mezcla de gases generada. Se incrementan de esta manera su flujo volumétrico y poder calorífico y se disminuye la concentración de alquitranes, lo que permite implementar su uso directo en motores de combustión interna o turbinas de gas para la generación de potencia. En comparación con la combustión de los biosólidos, la pirólisis permite disminuir el flujo total de gases que debe tratarse para controlar las emisiones atmosféricas, lo que tiene implicaciones económicas relevantes en los sistemas técnicos empleados. La realización de la pirólisis en forma separada también ofrece ventajas de flexibilidad en los tratamientos al permitir su combinación con procesos de gasificación o combustión, para todos o algunos de sus productos. El proceso de gasificación permite optimizar la fracción de gases y su

composición, especialmente para generar gas de síntesis (conformado por CO y H₂).

Los retos tecnológicos que se plantean actualmente para la disposición y uso de los lodos generados en las plantas de tratamiento de aguas residuales implican la remoción de los componentes nocivos, la retención de los nutrientes y la recuperación eficiente de la energía disponible. Esta motivación da origen a la realización del presente trabajo, que tiene como objetivo general evaluar energéticamente el proceso de pirólisis de biosólidos generados en la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales El Salitre, en Bogotá, D.C. El análisis del proceso de pirólisis se soporta en un trabajo experimental en equipos de termogravimetría y reactores de lecho fijo a nivel de laboratorio. El estudio de termogravimetría incluye la variación de los parámetros relevantes de la tasa de calentamiento y la temperatura de procesamiento para condiciones seleccionadas del tamaño de grano de las partículas y la altura de cama en el crisol de reacción, lo que permite analizar la distribución de los productos obtenidos y su análisis energético en función de la composición química. La degradación posterior de la fase volátil primaria de la pirólisis se evalúa mediante el uso de lechos secundarios de carbón activado para incentivar las reacciones de conversión de los alquitranes presentes en ella. Los resultados obtenidos permiten evaluar comparativamente la alternativa de la valorización energética de los biosólidos mediante procesos de pirólisis con los procesos industriales tradicionales de incineración. El análisis de la pirólisis incluye el uso de un modelo formal para determinar los parámetros cinéticos de reacción y para las reacciones posteriores de la fase volátil. Los resultados obtenidos posibilitan su incorporación posterior en una macrocinética de reacción para ser usados en el diseño y dimensionamiento de reactores de mayor tamaño para el procesamiento térmico de biosólidos. En su conjunto, este trabajo contribuye en la búsqueda de alternativas de uso y disposición para los lodos generados en las plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas, dentro del marco de los Objetivos del Desarrollo Sostenible y de conceptos como la economía circular, que trasciende el modelo industrial extractivo actual.

2 Planteamiento del problema

Los procesos de generación y tratamiento de los lodos se inician simultáneamente con los tratamientos realizados a las aguas residuales. En este capítulo se describen secuencialmente las tecnologías estándar de las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR); la composición, caracterización y las principales áreas de aplicación o disposición de estos lodos. Se realiza un análisis general de los tratamientos térmicos con énfasis en la pirólisis, su fase gaseosa y la conversión de los alquitranes que contiene. La combustión se describe comparativamente con la pirólisis, por su importancia tecnológica actual en el tratamiento térmico de los lodos. En la parte final se presenta la estructura general del trabajo para el estudio experimental y la modelación matemática de la cinética formal de reacción de la pirólisis y la conversión de los alquitranes.

2.1. Fuentes y generación de biosólidos

La tasa de cobertura en el tratamiento de las aguas residuales urbanas generadas en Colombia es baja, aunque ha mejorado en los últimos años. En el Plan Nacional de Desarrollo 2010-2014 se estableció una meta para incrementar la cobertura del 27,5 al 36 % en la cantidad de aguas residuales urbanas tratadas a nivel nacional [20]. En el año 2013 se estimó que 480 municipios del país disponían de algún tipo de tratamiento de aguas residuales (del total de 1102 municipios), con un total de 583 sistemas de tratamiento de aguas residuales (STAR) [85]. En el Plan Nacional de Desarrollo 2014-2018 se establece una meta para crecer del 36,7 al 41 % en la cobertura del total de aguas residuales urbanas tratadas [19]. Con esta meta se buscó pasar de 622 sistemas de tratamiento de aguas residuales a 628 en el año 2018. Estas labores tienen alcance nacional, con prioridad en las cuencas de los ríos Bogotá, Cauca, Medellín, Chinchiná, Chicamocha, Otún-Consota, de Oro, Fonce y la laguna de Fúquene.

La Superintendencia de Servicios Públicos Domiciliarios estima en su informe técnico de 2013 un caudal medio vertido de aguas residuales por parte de la población urbana del país de $74,27 \text{ m}^3/\text{s}$ para el año 2012 y una capacidad instalada de tratamiento de esas aguas de $39,6 \text{ m}^3/\text{s}$ para el mismo año [85]. Estos valores equivalen a una infraestructura disponible para el tratamiento del 53,3 % del caudal total generado de aguas residuales urbanas en el año 2012.

2.1.1. Tratamiento de las aguas residuales

Los procesos de tratamiento de las aguas residuales urbanas incluyen tres etapas secuenciales de limpieza mecánica, biológica y suplementaria (como se muestra esquemáticamente en la **figura 2-1**). La limpieza mecánica está compuesta por cribado, desarenado, desengrasado y sedimentación inicial. La segunda etapa biológica comprende la reactivación biológica y otra etapa de sedimentación, desde la que se realiza recirculación de las aguas hasta las etapas de sedimentación inicial y de reactivación. La tercera etapa del tratamiento incluye procesos de filtración y precipitación, para retirar componentes especiales y entregar las aguas residuales tratadas a los flujos receptores de agua. A lo largo de este proceso de tratamiento se generan productos sólidos (como se muestra en la **figura 2-1** en la columna central en color naranja). En el cribado se separan objetos sólidos de mayor tamaño; también se separa arena y grasas y aceites. Los lodos crudos se obtienen de la sedimentación de la primera y la segunda etapas del proceso; los lodos terciarios se generan del proceso final de filtración y precipitación. Los principales procesos de tratamiento de estos lodos crudos incluyen el espesamiento, la digestión y la deshidratación (sección en color verde en la **figura 2-1**). Estos lodos o biosólidos se someten finalmente a las diversas opciones de disposición, usos y valorización.

La planta de tratamiento de aguas residuales El Salitre se ubica en Bogotá, D.C., y recibe aguas residuales domésticas generadas en la cuenca del río Salitre o Juan Amarillo y las cuencas de los humedales Torca y la Conejera, atendiendo vertimientos estimados de una población de 2,2 millones de habitantes y un caudal medio de tratamiento de $4 \text{ m}^3/\text{s}$. En la **figura 2-2** se representa esquemáticamente el proceso de esta planta de tratamiento, identificando los flujos másicos de los lodos producidos y la generación de biogás como parte de los procesos de estabilización biológica de los lodos.

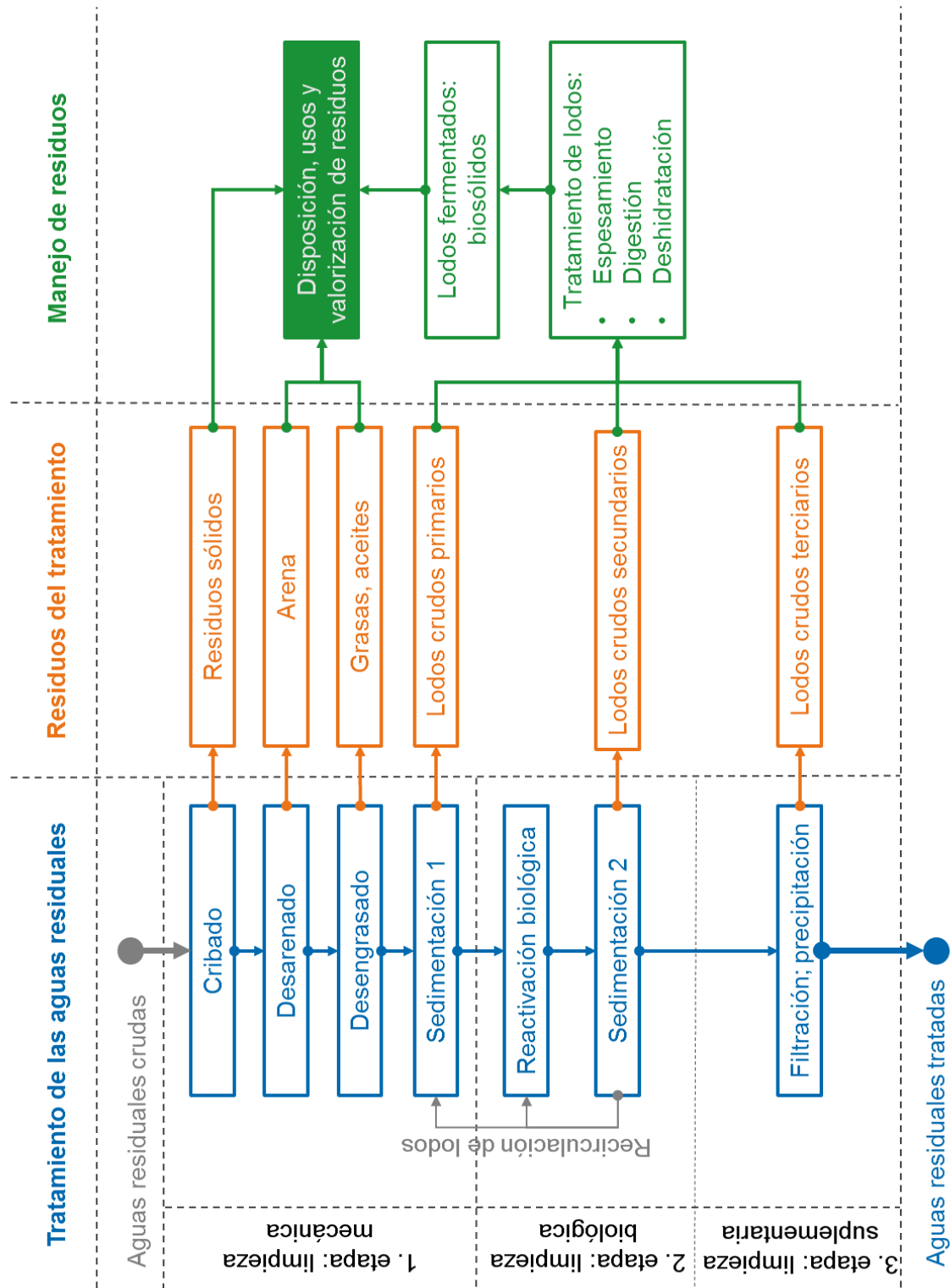


Figura 2-1: Representación esquemática de los procesos de tratamiento de aguas residuales urbanas y generación y tratamiento de los residuos sólidos (fuente: creación propia).

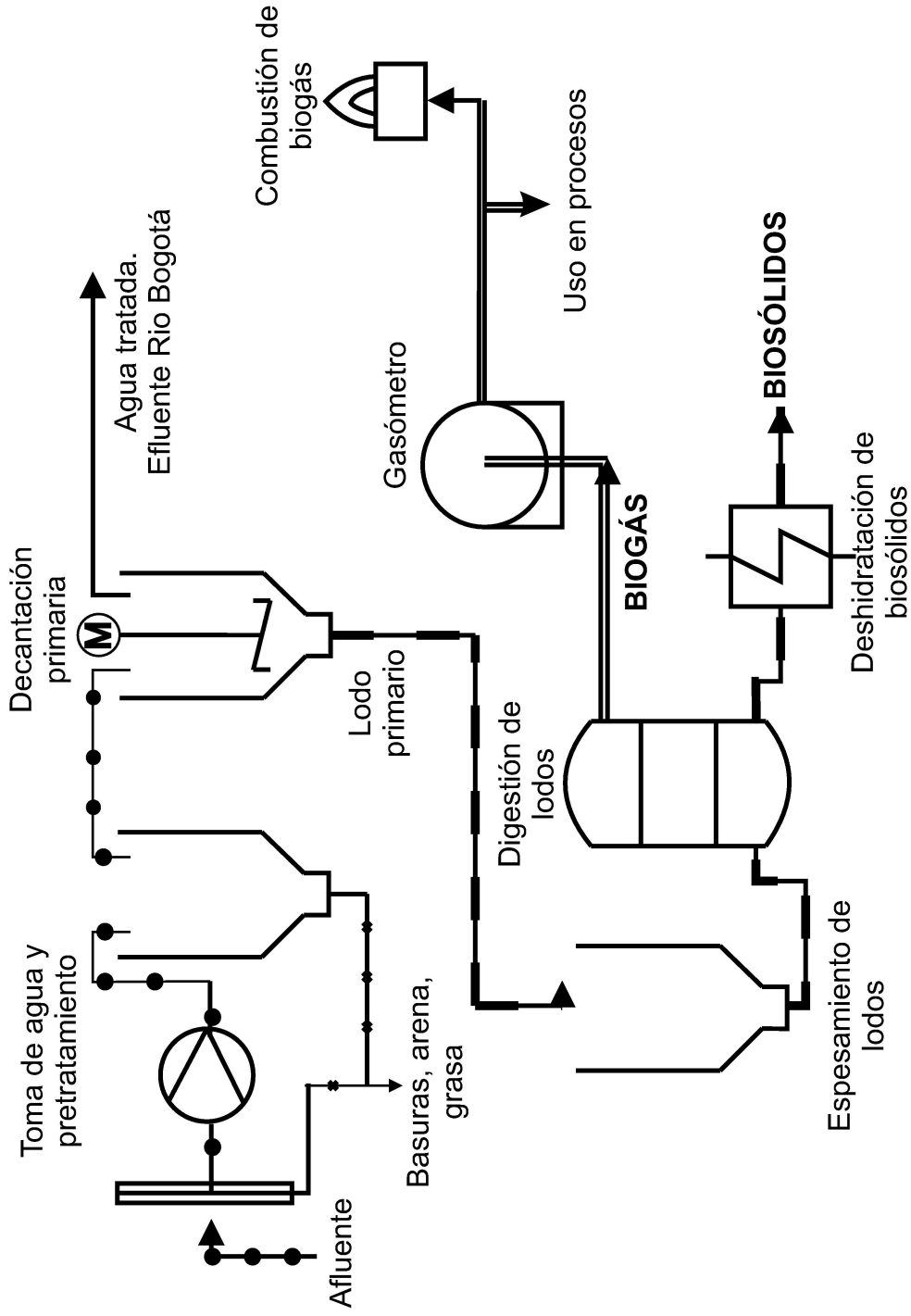


Figura 2-2: Esquema del proceso realizado en la planta de tratamiento de aguas residuales El Salitre, en Bogotá, D.C. (fuente: elaboración propia).

Esta planta realiza un tratamiento primario químicamente asistido. Los lodos generados en el sedimentador primario se someten a un proceso adicional de fermentación para estabilizarlos biológicamente y se deshidratan mediante el uso de bandas transportadoras.

En la **figura 2-3** se muestran las cantidades promedio de biosólidos generados diariamente (según las cantidades totales para cada año) desde el año 2005 en la PTAR El Salitre [27] y las fracciones promedio de material seco correspondientes. La cantidad de biosólidos es dependiente de las condiciones de operación de la PTAR, que se afectan considerablemente en los períodos muy lluviosos. El promedio diario de biosólidos (húmedos) que se obtiene a partir de los informes publicados mensualmente por la planta para el período de operación indicado es de 133,0 t/d, que equivale a una producción promedio anual de biosólidos de 48545 t/a. El valor promedio de material seco para el mismo período de tiempo es de 30,1 % y para el período de 2012 hasta el mes de octubre de 2016 es de 28,6 %, lo que equivale a fracciones de humedad de 69,9 y 71,4 %, respectivamente. El caudal medio de agua tratada en esta PTAR es de 4 m³/s, que equivale a una fracción del 5,4 % del caudal total de aguas residuales urbanas generadas y al 10,1 % del caudal total de aguas tratadas en el país. En los últimos años la disposición de estos biosólidos se ha realizado en un terreno destinado específicamente para ello en la ciudad de Bogotá (identificado como El Corzo). En una época anterior, la disposición se realizaba en el Relleno Sanitario Doña Juana. Todos estos sitios se encuentran ubicados a distancias superiores a tres horas de transporte en camión (incluidos los viajes de ida y regreso), lo que implica incrementos apreciables en los costos asociados al tratamiento o disposición de los lodos. En el mes de agosto de 2016 se otorgó la comisión para la realización de una ampliación de la capacidad de la PTAR El Salitre, para pasar de su caudal actual de 4 m³/s a 7,1 m³/s en cuatro años. Adicionalmente se construirá la PTAR Canoas para realizar el tratamiento de las aguas residuales del sur de la ciudad, que contará con una capacidad de 16,0 m³/s. A nivel nacional se construyen nuevas PTAR y se realizan ampliaciones de otras disponibles, en ciudades como Cali y Medellín. Con esta dinámica de crecimiento, se incrementará también la generación de lodos, lo que hace creciente la necesidad de implementar soluciones óptimas y sostenibles para los problemas que representan su uso o disposición final.

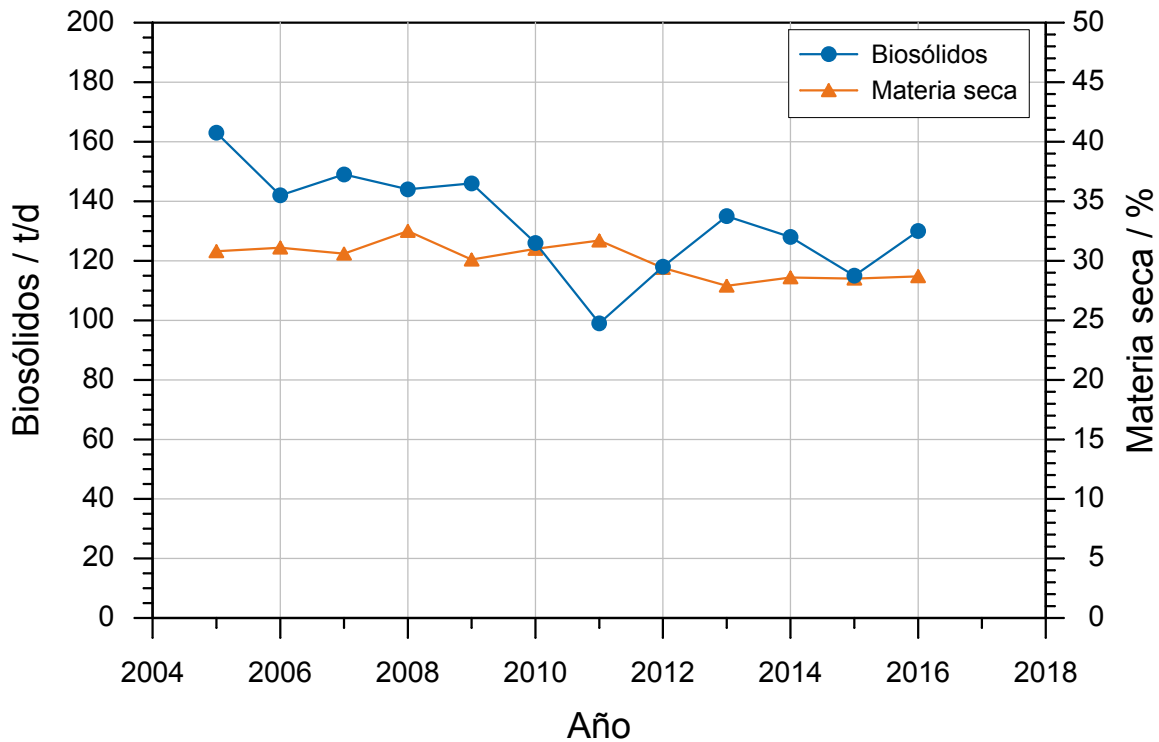


Figura 2-3: Cantidades promedio diarias (según el total anual) de biosólidos (en base húmeda) generados en la planta de tratamiento de aguas residuales El Salitre, en Bogotá, D.C. Elaborado a partir de información publicada en por el Acueducto de Bogotá [27].

En un contexto general, los costos del tratamiento de las aguas residuales los determinan actualmente los siguientes factores: tamaño y grado de construcción de la PTAR; influencias de temporadas (p.e. por turismo); tipo de la eliminación de los residuos; características estructurales (p.e. por el terreno); densidad de población por metro de canal y otros como subvenciones. Los costos asociados exclusivamente a la disposición final de los lodos en las plantas de tratamiento son bajos comparativamente. En Bavaria (Alemania), por ejemplo, estos costos se estiman cercanos al 3% del total de los costos del tratamiento de las aguas en las plantas en operación en ese estado [100], aunque en función del tipo de disposición pueden generarse costos externos muy altos por el impacto ambiental.

2.1.2. Composición de los biosólidos

Los lodos generados en el tratamiento de las aguas residuales están conformados por material sólido y humedad. Esta depende de las condiciones del procesamiento que se realiza a los lodos en las propias plantas de tratamiento. La composición de la fracción sólida es heterogénea y variable y depende de factores como el lugar, la procedencia de las aguas y la época del año, lo que no permite establecer valores únicos estándar para caracterizar su composición. Estas aguas se generan principalmente por su uso en hogares y por la canalización, que aporta metales como plomo, cadmio, cobre y zinc provenientes de superficies de edificaciones, tuberías y otros elementos y usos urbanos.

La mayor fracción de los biosólidos corresponde a material orgánico, que representa entre el 40 y el 90 % de la masa seca de biosólidos y tiene como elementos principales carbono, nitrógeno, hidrógeno, azufre y oxígeno (similar a la composición de otras formas de biomasa). Los lodos también contienen nutrientes vegetales, compuestos orgánicos nocivos (aun en pequeñas concentraciones, como los residuos farmacológicos), organismos patógenos y metales pesados [44, 74, 87].

La composición biológica e higiénica es una característica básica para determinar la disposición o utilización de los biosólidos. Estos contienen gérmenes patógenos como bacterias, virus, parásitos y huevos de helminto, lo que representa riesgos para la salud pública y limitaciones para su utilización en los suelos. Algunas bacterias tienen alta capacidad de supervivencia y pueden causar epidemias. Otros riesgos se generan por la presencia de pequeñas concentraciones (microcontaminantes) de compuestos farmacológicos (por su disposición en los sanitarios, principalmente), compuestos provenientes de pesticidas y algunos compuestos químicos de origen industrial (a pesar de los tratamientos propios de las aguas residuales industriales) en las aguas residuales urbanas. Estos microcontaminantes no se eliminan completamente de las aguas residuales urbanas bajo los procesos tradicionales de tratamiento y se depositan parcialmente en los lodos o biosólidos generados. Los efectos de estos componentes en humanos, animales y plantas se encuentran actualmente en etapa de estudio. Algunos componentes han sido seleccionados para seguimiento específico porque representan mayor potencial de tener efectos. La acumulación de antibióticos en los suelos representa un problema adicional, que incentiva la combinación y repro-

ducción de bacterias resistentes a ellos, su incorporación por parte de las plantas y su presencia en los frutos. En aguas provenientes de los hospitales también se han detectado algunos desarrollos de bacterias resistentes a los antibióticos [65].

La minimización de estos riesgos exige la incorporación de etapas adicionales en los procesos de tratamiento de las aguas residuales y la realización de tratamientos especiales a los lodos generados, antes de realizar su utilización o disposición final. Algunos países han implementado medidas especiales de precaución, que establecen una disminución paulatina y la limitación o prohibición de su utilización en los suelos (especialmente en cultivos de verduras, frutas y en general de alimentos). La disposición de los biosólidos en zonas de protección para el agua potable también es regulado o prohibido.

Las concentraciones de metales pesados en los biosólidos se han regulado para su utilización en los suelos. Estas concentraciones han presentado una tendencia a disminuir en las últimas décadas, según mediciones realizadas en algunos países. Entre los años 1977 y 2006 se redujeron en Alemania las concentraciones de cadmio de 21,00 a 0,96 mg/kg y las de mercurio de 4,80 a 0,59 mg/kg, ambas en relación a la masa seca de lodos [100]. La Resolución 1487 del Ministerio de Vivienda, Ciudad y Territorio de Colombia regula la utilización de los biosólidos en suelos en Colombia en función de la composición para dos categorías diferentes. En la **tabla 2-1** se presentan comparativamente para Colombia y Estados Unidos los valores límite regulados para las concentraciones de coliformes fecales, huevos de helminto viables, salmonela y virus entéricos y en la **tabla 2-2** se muestran comparativamente los principales componentes regulados presentes en los biosólidos y sus valores límite, para Estados Unidos; Alemania; Finlandia y Colombia.

2.1.3. Tratamientos, disposición y usos de los biosólidos

Las diversas formas de disposición y utilización de los lodos requieren su tratamiento previo para facilitar su transporte y para garantizar las exigencias de calidad en relación a aspectos de salud pública y ambientales. En la **figura 2-4** se representan esquemáticamente los procesos y etapas principales del tratamiento de los lodos, que se describen a continuación.

Tabla 2-1: Valores límite para los componentes microbiológicos regulados de los biosólidos en Colombia y Estados Unidos.

País	EUA	Colombia
Regulación	EPA 40CFR-503	Decr. 1287/14
Coliformes fecales / NMP/g	1000	1,00E(+3)
Huevos de helminto / Huevos/4g	1,0	1,0
Salmonella sp. / NMP/4g	3,0	0
Virus entéricos /UFC/4g	1,0	1,0

NMP: Número más probable; UFC: Unidad formadora de colonia

Tabla 2-2: Valores límite para los componentes químicos y metales pesados regulados de los biosólidos en Colombia y comparación con otros países. Valores en mg/kg en base seca.

País	EUA, ¹ Brasil ²	Alemania ³	Finlandia ³	Colombia ⁴
Cadmio	39	10	1,5	40
Cobre	1500	800	600	1500
Cromo	-	10	300	1500
Mercurio	17	8	2	20
Niquel	420	200	100	420
Plomo	300	900	150	400
Zinc	2800	2500	2500	2800

¹ EPA 40CFR-50.

² Norma Conama 375/06.

³ European Commission [28].

⁴ Decreto 1287/14.

Tratamiento de los lodos crudos

Las principales etapas de este tratamiento incluyen el espesamiento, la higienización, la estabilización biológica y la deshidratación, que se realizan normalmente en la propia planta de tratamiento de las aguas residuales. A continuación se describen estas etapas del proceso.

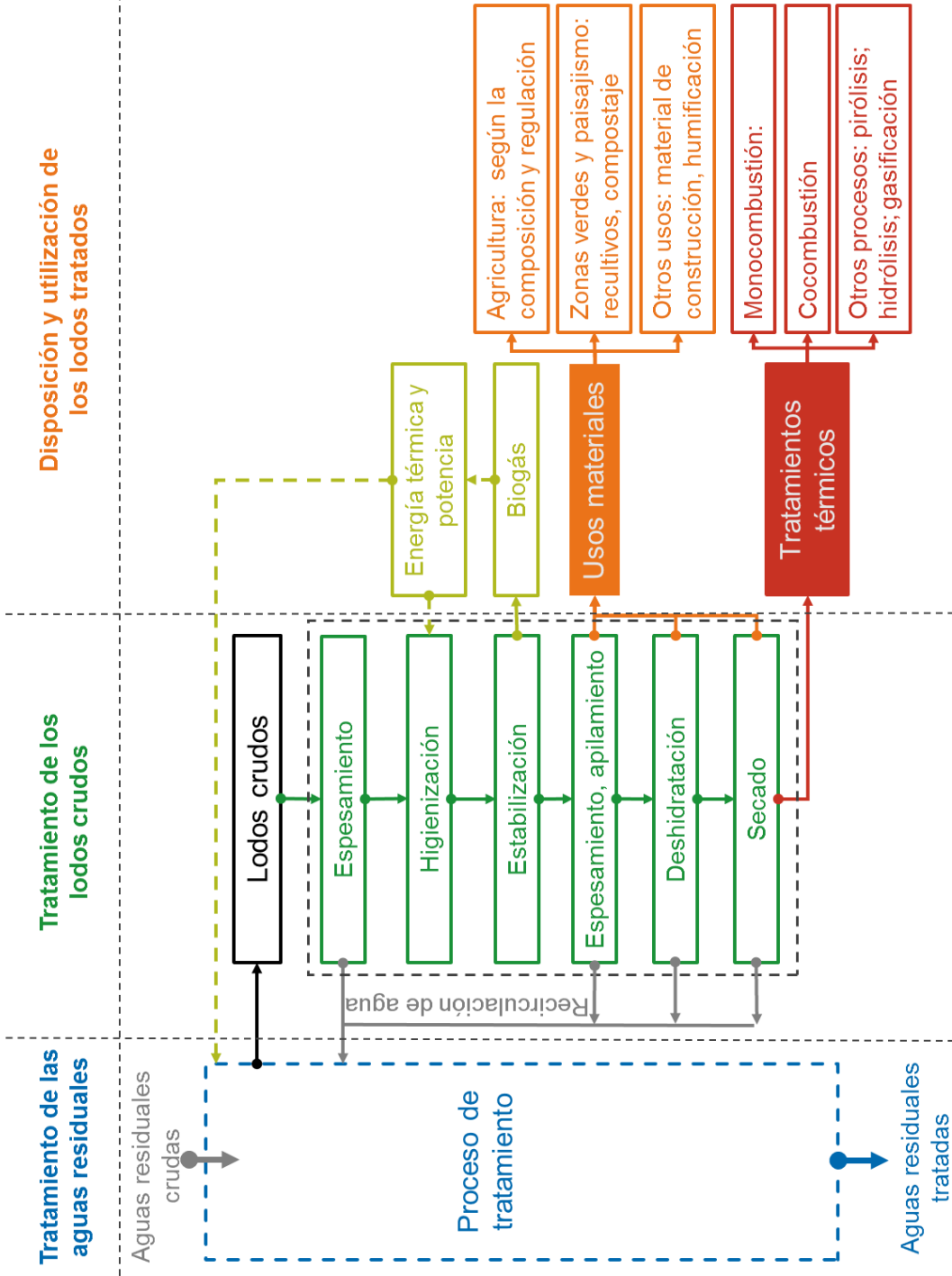


Figura 2-4: Tratamiento de los lodos crudos y principales formas de disposición y utilización de los lodos tratados generados en el tratamiento de las aguas residuales urbanas (fuente: creación propia).

- **Espesamiento:** se realiza por asentamiento de los sólidos, que es incentivado mediante floculación. Los lodos se extraen por la parte inferior de los contenedores y el agua por la parte superior por rebosamiento.
- **Higienización:** se realiza para reducir la presencia de organismos patógenos como los virus y minimizar los riesgos de contaminación de los seres vivos cuando se implementan usos agrícolas de los lodos. La higienización se realiza bajo diversos procesos que incluyen, entre otros, pasteurización, acondicionamiento térmico, descomposición anaerobia, adición de cal (CaO), incremento del pH y secado a temperaturas superiores a 100 °C.
- **Estabilización biológica:** se hace mediante procesos de digestión aeróbica y anaeróbica para reducir la fracción de organismos con descomposición rápida (disminución de su actividad biológica) y evitar así la generación de olores. La digestión anaerobia es el proceso de mayor uso en plantas de tratamiento de las aguas residuales y hace uso de torres de digestión. El tratamiento anaerobio incide en la disminución de la cantidad de lodos generados porque se reduce su fracción orgánica y se genera biogás. El biogás puede utilizarse energéticamente en la propia PTAR. El proceso posterior de deshidratación se facilita cuando se ejecutan procesos de digestión anaerobia.
- **Deshidratación:** la deshidratación mecánica disminuye la masa de los lodos y se requiere para su tratamiento o disposición posterior, especialmente si deben transportarse fuera de la planta. La deshidratación mecánica hace uso de decantadores, centrifugas y filtros prensa de cámara o de banda. La fracción de sustancia seca alcanza valores entre 20 a 45 %. La deshidratación se facilita cuando se realizan etapas de preacondicionamiento, que hacen uso de floculantes (orgánicos o inorgánicos). Los inorgánicos reducen la fracción reactiva de los lodos y afectan los tratamientos térmicos posteriores. La deshidratación mecánica no alcanza, en la mayoría de los casos, para lograr una combustión autotérmica y se debe realizar un proceso de secado adicional, anterior a la combustión, para lo cual el uso del propio calor residual de la combustión ofrece una alternativa eficiente.
- **Secado:** el secado de los lodos ofrece múltiples ventajas para su disposición y valorización. Se disminuye la cantidad de la masa y el

volumen de los lodos; se optimizan las capacidades para su almacenamiento y transporte; se facilita la alimentación y la dosificación en los procesos dedicados a su tratamiento; se logra la estabilización microbiológica y se cumple con los estándares de calidad higiénica. El secado incrementa el poder calorífico de los lodos, aunque ello implica un requerimiento energético adicional. El secado parcial se realiza hasta superar la fase pegajosa de los lodos y pueden alcanzar niveles entre 50 y 55 % (encolada) de residuo seco o valores mayores, hasta del orden del 85 %. Mediante el secado completo se logran fracciones de material seco igual o mayores al 95 %. El grado de secado requerido depende de las aplicaciones posteriores previstas para los lodos. En general es suficiente para la monocombustión alcanzar grados de sustancia seca del 35 %. Los lodos obtenidos después de la fermentación deben alcanzar valores del orden del 45 al 55 % de sustancia seca, porque la disminución en la masa orgánica ocasionada por el proceso de fermentación disminuye también el poder calorífico de los biosólidos [19]. En las plantas de combustión de residuos se hace cocombustión de lodos deshidratados y secados parcial o completamente. En las plantas térmicas para la generación de potencia se hace la cocombustión de lodos deshidratados con contenidos de masa seca del 20 al 35 %; en estas plantas ocurre un presecado de los lodos simultáneamente con la molienda del carbón; también se pueden emplear lodos completamente secos. Para su uso en cementeras se requiere, además de la deshidratación, un secado completo. Para la combustión autotérmica de los lodos se requieren valores del poder calorífico inferior entre 4500 a 5000 kJ/kg; si se precalienta el aire de combustión se puede obtener la combustión autotérmica para valores de 4000 kJ/kg [19]. A través del secado, el poder calorífico inferior puede alcanzar valores de 13 000 kJ/kg (similares a los de madera o lignitos secos). Se tienen múltiples criterios para la selección de la tecnología de secado. Se dispone de procesos con secado directo e indirecto, con la utilización de diversos medios de secado como gases de la combustión; aire; vapor de agua; agua a presión; aceite térmico y energía solar. Para el secado directo se dispone de secadores por convección con aire o gases de combustión, en los cuales los vapores desprendidos se deben tratar al final, retirando el material particulado y realizando una filtración biológica. En el secado indirecto se utilizan secadores de contacto con medios intermediarios como vapor

o aceite térmico. En este tipo de secado se facilita el tratamiento posterior de los vapores generados, al no mezclarse con el medio de secado, y se alcanzan valores de masa seca entre 65 - 80 %. Estos procesos permiten la separación casi completa del agua por condensación y los gases se entregan directamente al hogar de combustión de la caldera para su desodorización. En los últimos años se ha incrementado el uso de secadores solares. Este tipo de secado se hace en sistemas técnicos similares a un invernadero, con buena ventilación y remoción adecuada y se puede complementar por medio de calentamiento del piso o de radiadores que usan calor residual. Las principales tecnologías utilizadas para el secado de biosólidos en Alemania (según la cantidad de unidades en uso de un total de 114, en 2011) incluyen los siguientes tipos de secadores: solares (53); solares con uso de calor residual (19); de tambor (10); en lecho fluidizado (5); de tornillo (1); de discos (13); de aire frío (5); de capa delgada (4); de banda (10) [19]. En general, el secado solar se recomienda cuando no se tiene disponible calor residual y se deben recorrer grandes distancias de transporte para el tratamiento posterior.

Disposición en rellenos sanitarios

En los últimos años se han hecho más estrictos los controles y restricciones en varios países para la disposición de los biosólidos en rellenos sanitarios y se han implementado medidas para la utilización de rellenos controlados y bajo condiciones específicas de pretratamiento y composición de los lodos. En la medida en que se han regulado los límites de las sustancias contaminantes para el material orgánico presente en los biosólidos, además de las exigencias higiénicas, se ha restringido esta forma de disposición en rellenos. La situación es más compleja para los lodos generados por parte de las PTAR de tamaños pequeños a medianos porque los costos adicionales de inversión y de operación les impide realizar la higienización de los lodos. Estas condiciones implican la prohibición del uso de estos lodos en la agricultura o su disposición en los rellenos sanitarios. Se estima que la disposición de biosólidos en Europa (EU27) en rellenos sanitarios disminuya de 14 % en 2010 a 7 % en 2020 [74]. La **figura 2-5** presenta la evolución del uso y disposición de los biosólidos generados en las PTAR en Alemania, lo que muestra la eliminación completa de la disposición en rellenos sanitarios y, simultáneamente, el crecimiento continuo de los tratamientos o disposición térmica, principalmente mediante incineración [81, 82].

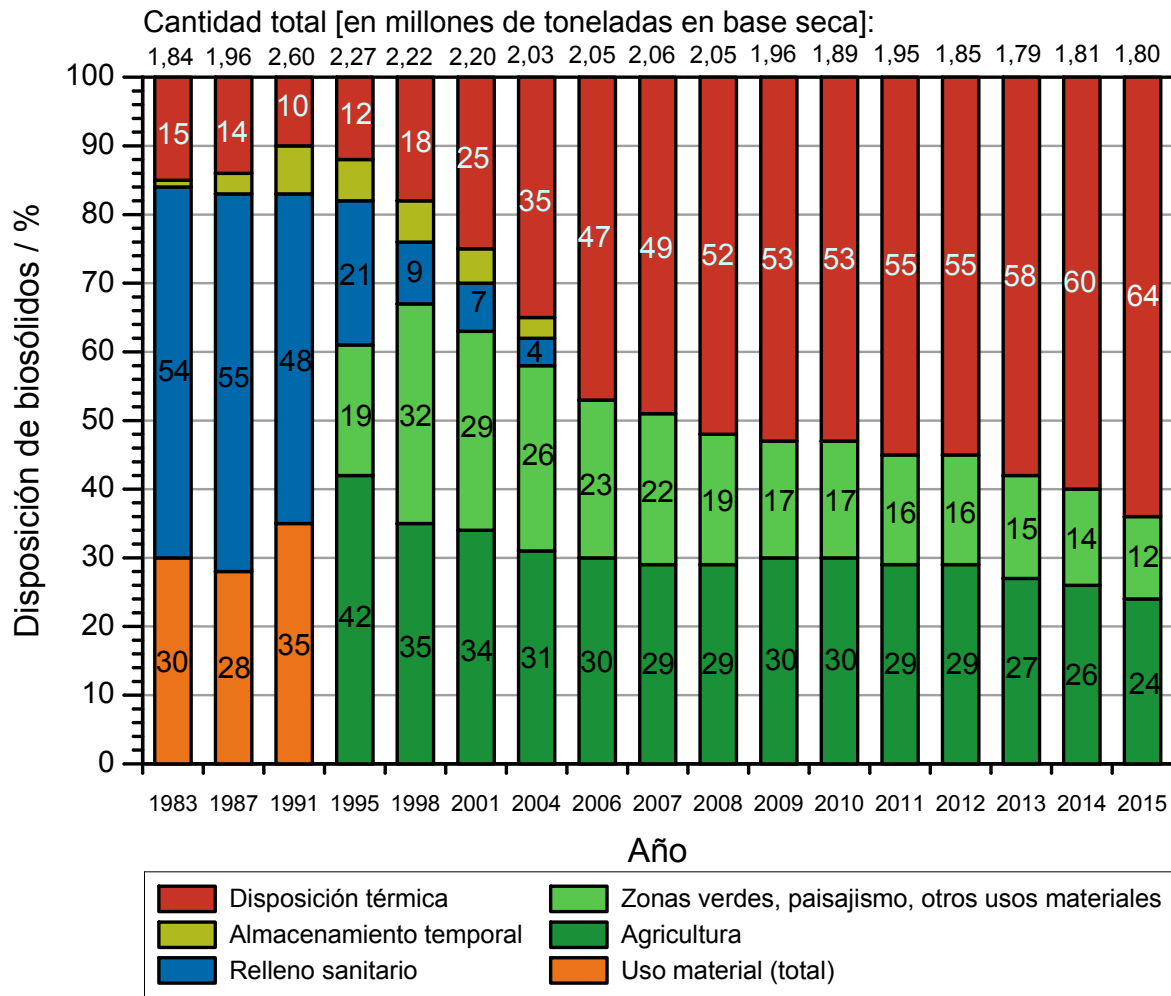


Figura 2-5: Evolución de las formas de disposición y usos de los biosólidos generados en el tratamiento de las aguas residuales urbanas en Alemania para el período de 1983 al 2015 [81, 82].

Valorización de biosólidos

Los procesos de valorización de los biosólidos como productos se clasifican según sus usos, en aplicaciones agrícolas (según su composición y la regulación vigente); en suelos destinados a paisajismo y zonas verdes (restauración y compostaje, principalmente); en la recuperación de los nutrientes, y en otros usos, como insumos para materiales de construcción y labores de humificación. Otro grupo de usos está asociado a los tratamientos térmicos, especialmente la incineración, en los que se busca la recuperación de la energía disponible en los lodos (ver **figura 2-4**):

- **Usos agrícolas:** el uso de los biosólidos en los suelos en aplicaciones agrícolas se ha estabilizado en Europa entre 2006 y 2011 en valores cercanos al 30 %, lo que ha sido ocasionado por el aumento en las exigencias de calidad a los lodos para esas aplicaciones. Se restringe o prohíbe el uso de los lodos en cultivos de frutas o verduras y en general dedicados a la producción de alimentos.
- **Recuperación energética:** los tratamientos térmicos utilizados para la eliminación de los lodos permiten simultáneamente su valorización energética. Su implementación requiere generalmente de pretratamientos de los lodos, para lograr un poder calorífico o volumen de transporte aceptables. Dentro de las tecnologías disponibles, la incineración o combustión es la de mayor implementación actualmente a nivel comercial. Se espera en Europa un incremento en su participación del 27 % en 2010 al 32 % en 2020 [74].

A continuación se realiza un análisis de los procesos térmicos utilizados para los lodos generados en las plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas y se presentan aquellos en etapa de investigación y desarrollo.

2.2. Tratamientos térmicos de los biosólidos

Los procesos de transformación termoquímica de la biomasa y los productos generados se representan en la **figura 2-6**. En la sección anterior se han descrito las fuentes, generación y disponibilidad de los biosólidos como materia prima en este estudio; su caracterización detallada se realiza en el capítulo 3. Los productos abarcan combustibles y productos químicos sólidos, líquidos y gaseosos y energía térmica. Esta se obtiene a través de procesos de combustión de la materia prima y sus productos y son actualmente la tecnología líder a nivel industrial para la disposición térmica y el aprovechamiento energético de los biosólidos. La gasificación se realiza bajo condiciones de procesamiento similares a la combustión, pero en atmósferas pobres en oxígeno, que permiten generar gases con poder calorífico y, normalmente, fracciones de material sólido (carbonizados). La pirólisis antecede siempre a los demás procesos termoquímicos y permite generar productos sólidos, líquidos y gaseosos, cuyo rendimiento puede optimizarse en función de los parámetros del proceso y las características de la materia prima. Las variables del proceso están asociadas a dos grandes grupos: el perfil de calentamiento y la atmósfera de reacción.

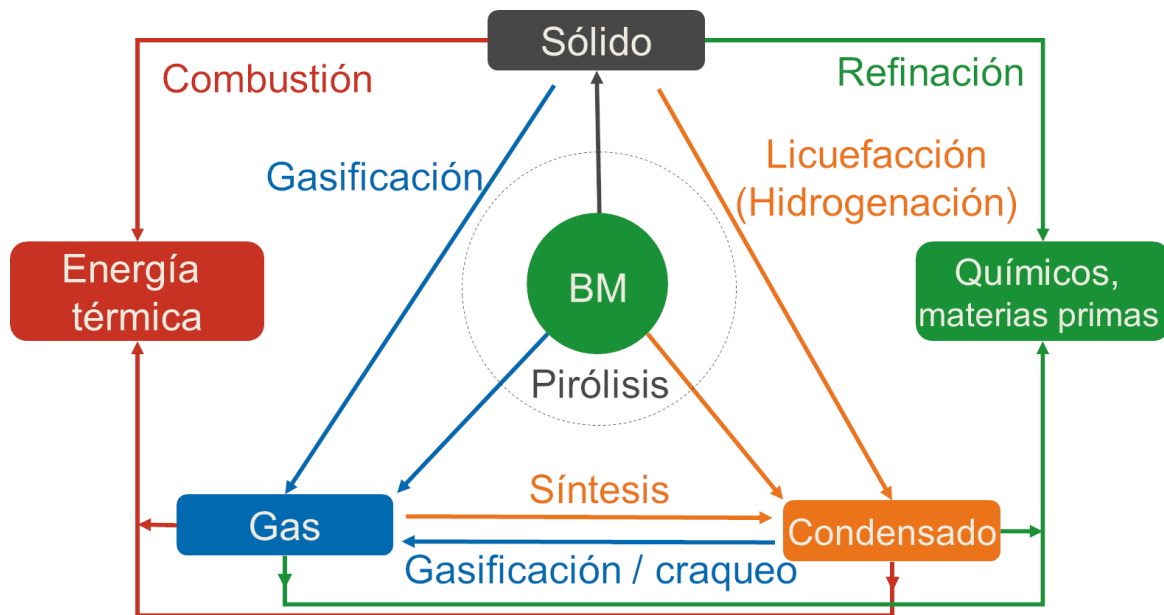


Figura 2-6: Procesos de transformación termoquímica de biomasa (BM) para la generación de combustibles y productos e insumos químicos (ruta verde) y energía térmica (ruta roja), que se integran mediante los conceptos de biorrefinería (fuente: creación propia).

El proceso de secado previo al que deben someterse los biosólidos para la pirólisis, la gasificación o la combustión es intensivo energéticamente, lo que implica mayores costos de montaje y operación de las plantas de procesamiento. Una alternativa de solución a este problema es el uso de procesos térmicos de carbonización y licuefacción hidrotérmica. Estos procesos han ganado atención en los últimos años porque aprovechan el contenido de humedad de los biosólidos para su tratamiento y evitan la realización del secado previo. En la carbonización hidrotérmica, los biosólidos son tratados en agua caliente (180 °C a 300 °C) a alta presión (2 - 10 MPa) por tiempos que van desde 1 h hasta más de 24 h [103, 104]. El hidrocarbonizado obtenido tiene valores moderados de poder calorífico (3,5 MJ/kg a 6,5 MJ/kg), es biológicamente estéril y altamente hidrofóbico [69]. Así mismo, el producto líquido presenta una menor demanda química de oxígeno y turbiedad. Algunos de los estudios realizados en biosólidos se han centrado en la obtención de hidrocarbonizados para aplicaciones como adsorbentes, usos agrícolas y como materia prima para la producción de energía [103]. Los estudios dan especial importancia a la determinación de la influencia

de los parámetros del proceso (como temperatura, tiempo, tipo de catalizador y adición de otras biomásas) en el contenido y la forma química de los metales pesados presentes en el hidrocarbonizado.

Si el interés se centra en las propiedades y optimización del rendimiento del producto líquido, se puede realizar liquefacción hidrotérmica. En este caso los biosólidos húmedos se someten en presencia de un solvente a temperaturas entre 250 °C y 400 °C a presiones elevadas (5 - 15 MPa) [46, 71]. El producto líquido obtenido se denomina biocrudo [96]. Cuando se utiliza el agua presente en los biosólidos como solvente se obtienen bajas fracciones líquidas con bajo poder calorífico. Un aumento en la fracción líquida y del poder calorífico se logra utilizando condiciones supercríticas para el agua (374 °C, 22,1 MPa), el uso de otros solventes como el metanol, el etanol y la acetona, el uso de catalizadores y la aplicación de hidrógeno en la atmósfera del reactor [71]. Este proceso requiere de un mayor nivel tecnológico que la carbonización hidrotérmica y de la optimización de los múltiples factores involucrados en el proceso. Adicionalmente, los tratamientos posteriores de refinación del biocrudo constituyen un reto para la implementación de esta tecnología [96].

En las secciones siguientes se describen con mayor detalle los procesos de combustión, gasificación y pirólisis de biosólidos, indicando los criterios que se siguen para establecer los objetivos de la presente investigación.

2.2.1. Combustión

El principal proceso industrial para el tratamiento térmico de biosólidos es la incineración. Su objetivo es reducir el volumen y peligrosidad de los biosólidos, permitiendo destruir algunas sustancias contaminantes durante el proceso. Al mismo tiempo es posible realizar una recuperación energética y del contenido mineral o químico de la ceniza [29]. En la Unión Europea, países como Holanda realizan la incineración del 100 % de los biosólidos generados y en los demás países crece rápidamente el uso de esta tecnología. La incineración se realiza en procesos de monocombustión o de cocombustión, que requieren etapas de pretratamiento, entre las cuales el secado juega un papel destacado. Las etapas de secado y combustión se realizan interna o externamente a las plantas de tratamiento [100].

Monocombustión de biosólidos

Los sistemas de combustión más usuales son los hornos de solera (o pisos) múltiples y los de lecho fluidizado. A estos sistemas les siguen los hornos rotatorios, los hornos cicloidales y los hornos de fusión de diferentes configuraciones [99]. El lecho fluidizado estacionario se ha establecido como la tecnología más apropiada para la combustión de biosólidos. En Estados Unidos y la Unión Europea su aplicación para la incineración de biosólidos se inicia desde principios de los años sesenta del siglo pasado [99]. El uso de hornos rotatorios se ha establecido principalmente en Japón; esta tecnología no se ha expandido en los últimos años debido a las ventajas competitivas que ofrecen los hornos de solera múltiple y de lecho fluidizado. En estos hornos la combustión se realiza entre 850 y 950 °C, intervalo que permite evitar en gran medida la emisión de olores y la sinterización de la ceniza. La temperatura que se establece para el proceso depende del contenido energético, del flujo másico y de la cantidad del aire de combustión, principalmente. Se tienen, adicionalmente, exigencias especiales para los procesos de postcombustión. En Alemania, por ejemplo, se exige mínimo 6 % de oxígeno, una temperatura mínima de 850 °C y un tiempo de residencia de los gases mínimo de 2 s en la cámara de postcombustión para garantizar un proceso efectivo. En las plantas de combustión disponibles en Alemania se pueden procesar lodos o lodos fermentados, que pueden suministrarse deshidratados, secos o parcialmente secos.

Los hornos de fusión buscan solucionar los problemas asociados con la cantidad elevada de ceniza obtenida en la combustión y su alto contenido de metales pesados. Por medio de esta tecnología, los biosólidos secos son sometidos a temperaturas por encima del punto de fusión de la ceniza. Así se logra una destrucción completa del contenido orgánico de los biosólidos y la formación de ceniza fundida con alta densidad (2 a 3 veces la densidad de la ceniza sin fundir), con una estructura cristalina estable que envuelve los metales pesados. La temperatura de combustión asciende a 1500 °C requiriéndose en algunos casos el uso de gas como combustible suplementario. Este tipo de tecnología se ha utilizado principalmente en Japón [99].

Cocombustión de biosólidos

La cocombustión de lodos en plantas térmicas de potencia ha ganado participación en los últimos años en Alemania (con lignitos o con carbón mineral). Los tipos de tecnologías usados son principalmente de combustión

de material pulverizado o de lecho fluidizado. La cantidad de material inorgánico (cenizas) de los lodos es alta y por ello su poder calorífico es bajo. En general solo se hace cocombustión de lodos fermentados porque los lodos crudos ocasionan dificultades en su manipulación y almacenamiento. Estas son generadas especialmente por inconvenientes para su deshidratación y por la formación de gases y el desarrollo de olores. Técnicamente se puede hacer la combustión de lodos deshidratados o secados, usando en la mayoría de los casos lodos deshidratados con contenidos de sustancia seca del 25 al 35 % (en los cuales su poder calorífico neto es cero). En general se realiza un secado integral antes de la combustión. En plantas con combustión de material pulverizado se mezclan los lodos con el carbón, se secan y se muelen juntos. El factor limitante es normalmente la capacidad de secado en los molinos del carbón, lo que explica parcialmente la limitación al procesamiento de lodos previamente deshidratados. Si se secan con calor residual en la planta térmica, puede realizarse la combustión con excedente energético. Otra limitante importante se refiere a las emisiones adicionales de mercurio durante la cocombustión de los lodos. El uso de cantidades proporcionalmente mayores de lodos implica la realización de ajustes técnicos en el sistema de tratamiento de los gases de la planta térmica. La cocombustión de los lodos con carbón genera efectos sobre la composición de la ceniza volante. Esas cenizas volantes se utilizan normalmente en aplicaciones de construcción y deben seguirse cumpliendo las normas establecidas para esos productos, lo que implica otra limitación para la cocombustión de los biosólidos. Los resultados del uso práctico indican que se procesan valores hasta del 5 % de lodos en la cocombustión sin dificultades técnicas (en Alemania, si eso se hiciera en todas las plantas térmicas de generación, se alcanzaría a procesar hasta el doble de la cantidad de lodos generados actualmente en todo el país).

La cocombustión de lodos en plantas de combustión de basuras ha perdido significado en Alemania. En estos procesos el suministro de los lodos al hogar de combustión se hace mediante tres formas principales: secos y pulverizados; deshidratados mediante esparcimiento en la parrilla de combustión, donde se revuelven con las basuras y se integran en la cama de material, y mediante el mezclado de los lodos deshidratados o secados previamente con las basuras para su suministro conjunto al proceso de combustión.

La cocombustión en cementeras tiene ventajas energéticas (por la sustitución del consumo de combustibles fósiles) y aporta en la reducción de emisiones de dióxido de carbono. Se utilizan lodos secados y la materia

inorgánica puede aportar componentes minerales necesarios en la fabricación del cemento, como arena y mineral de hierro. Este uso se encuentra en crecimiento continuo desde el 2003 en Alemania, lo que se debe en gran parte a la prohibición que se estableció para la disposición de los lodos en los rellenos en esa época.

Las principales ventajas de la cocombustión de lodos se relacionan con la sustitución (ahorro) del consumo de otros combustibles y la disminución equivalente de emisiones. En el caso del cemento, contribuye adicionalmente a la eficiencia en el uso de los recursos (provee materiales minerales requeridos en su fabricación). La principal desventaja es la separación definitiva del fósforo de su ciclo, al quedar distribuido en pequeñas cantidades.

Las ventajas que ofrecen los procesos de combustión de los biosólidos van acompañadas de costos altos de inversión tecnológica, debido a los estrictos requerimientos ambientales. Para el caso europeo, por ejemplo, se tiene la Directiva 2000/76/EEC, que regula la emisión de contaminantes ambientales en la combustión. Así mismo, el uso de la ceniza generada en la combustión es limitado debido a los contenidos elevados de metales pesados como el cromo, cobre, níquel, plomo, zinc y hierro [31].

2.2.2. Gasificación

La gasificación es un proceso de transformación termoquímico en el cual la materia orgánica contenida en los biosólidos es convertida en un gas combustible en presencia de una atmósfera reductora a temperaturas entre 800 °C y 900 °C [32, 60]. En un gasificador ocurren inicialmente el secado y la pirólisis de la materia prima. En presencia de un agente de gasificación, el agua y los productos generados en la pirólisis (carbonizado, bioaceite y gas) sufren una serie de reacciones homogéneas (gas - gas) y heterogéneas (gas - sólido), que permiten incrementar la cantidad del gas combustible generado. Las principales reacciones que ocurren en la gasificación se presentan en la **tabla 2-3**. La gasificación de biosólidos se ha estudiado principalmente a nivel de laboratorio en gasificadores de lecho fijo (corrientes paralelas o contracorriente), de lecho fluidizado y hornos rotatorios. Las aplicaciones comerciales se realizan principalmente en lechos fluidizados y reactores de lecho fijo en corrientes paralelas. La principal diferencia entre ellos radica en la manera en que los biosólidos y sus productos hacen contacto con el

agente de reacción y la secuencia de las reacciones que se llevan a cabo en ellos. El gas obtenido se compone de una mezcla de CO, H₂, CO₂, CH₄, N₂, H₂O y pequeñas cantidades de hidrocarburos ligeros [8, 73].

Dependiendo de la composición de la materia prima, el agente de reacción, el tipo de reactor utilizado y las condiciones del proceso, este gas contiene diferentes tipos de contaminantes. Material particulado, amoníaco (NH₃), cianuro de hidrógeno (HCN) y ácido sulfídrico (H₂S), se forman en la atmósfera reductora en el gasificador a partir del nitrógeno y del azufre presentes en los biosólidos. Estos compuestos además de ser tóxicos, y contaminantes atmosféricos, son fuente de NO_x, N₂O y SO_x en los procesos de combustión. El H₂S es corrosivo y causa envenenamiento de los catalizadores utilizados en el craqueo de los alquitranes [32, 87].

La presencia de alquitranes en el gas constituye actualmente una de las barreras tecnológicas más importantes que limita su uso [6]. Su presencia se debe a reacciones incompletas de craqueo o reformado de los alquitranes generados en la pirólisis de los biosólidos. Los alquitranes causan obstrucciones y taponamientos en tuberías, accesorios y los equipos usados en el aprovechamiento posterior del gas [63]. En la sección 2.2.4 se realiza una descripción de los métodos de conversión o reducción de los alquitranes generados en procesos de pirólisis y gasificación de biomasa.

El alto contenido de ceniza en los biosólidos y la baja temperatura de fusión de algunos de sus componentes ocasionan problemas en la operación de los gasificadores debido a fenómenos de sinterización, aglomeración y formación de escoria [40, 77]. Elementos como el fósforo y el potasio pueden volatilizarse y salir del gasificador en la fase gaseosa, depositándose posteriormente en las líneas de distribución y los equipos auxiliares [36].

Los metales pesados presentes en los biosólidos permanecen principalmente en el residuo sólido en los procesos de gasificación. En algunas ocasiones, los fenómenos de desgaste, arrastre y volatilización a las temperaturas de gasificación causan que estos componentes sean retirados del sólido y pasen al flujo de la fase gaseosa, encontrándose posteriormente en filtros, el producto condensado y el gas. Diversos estudios indican que el cadmio (Cd), el estroncio (Sr), el cobalto (Co), el cromo (Cr) y el níquel (Ni) son retenidos completamente en el carbonizado residual en el gasificador. Cantidades

apreciables de mercurio (Hg) y plomo (Pb) y pequeñas cantidades de cobre (Cu) y arsénico (As) son liberados del sólido. El zinc (Zn) y el bario (Ba) permanecen en algunos casos en el sólido y en otros son liberados [32].

El alto contenido de humedad en los biosólidos ocasiona dificultades técnicas en las etapas iniciales de la gasificación ya que tiene un requerimiento alto de energía para la evaporación del agua y se retarda el calentamiento de la materia prima. La temperatura de la zona de oxidación puede también reducirse causando condiciones de craqueo incompleto de los alquitranes [60]. Los valores recomendados de humedad en la materia prima para los procesos de gasificación se encuentran alrededor del 30 % [8, 32, 60], lo que implica que la gasificación de biosólidos deba ser precedida por una deshidratación o secado.

El agente de gasificación utilizado determina las características del proceso y las propiedades del gas obtenido al favorecer o limitar la secuencia de las reacciones de las ec. (2-3) a (2-18). Como agentes de gasificación se utilizan principalmente el oxígeno presente en el aire y en menor proporción el vapor de agua. Otros medios como O_2 (puro), CO_2 y H_2 se usan en aplicaciones especiales. En la gasificación con aire, la energía requerida para el secado, la pirólisis y las reacciones endotérmicas de gasificación proviene de las reacciones de oxidación del oxígeno con el carbonizado (ec. (2-4) y (2-5)) y el calentamiento se realiza de manera directa dentro del reactor. La principal desventaja del uso de aire es el menor poder calorífico del gas obtenido debido a la alta concentración de nitrógeno. En la gasificación con vapor de agua se elimina la presencia de N_2 en el gas y se obtienen contenidos de H_2 mayores en comparación con la gasificación con aire, lográndose aumentos de hasta tres veces en el poder calorífico del gas [67]. La principal desventaja de su uso es que el reactor debe ser calentado indirectamente (operación alotérmica) debido a la ausencia de las reacciones de oxidación del carbonizado. Para superar este inconveniente se pueden usar mezclas de aire y vapor de agua, lo que aumenta la calidad del gas obtenido, manteniendo la operación autotérmica del gasificador.

Los principales factores que limitan la aplicación de la gasificación están relacionados con aspectos económicos, restricciones regulatorias y aceptación social [39], adicionalmente a las barreras técnicas que aún se presentan.

Tabla 2-3: Reacciones que se llevan a cabo en un gasificador [47, 53, 87].

Reacciones heterogéneas de gasificación			
con H ₂ O	$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	$\Delta H = 131 \text{ kJ/mol}$	(2-1)
con CO ₂	$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$	$\Delta H = 172 \text{ kJ/mol}$	(2-2)
con H ₂	$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$	$\Delta H = -87 \text{ kJ/mol}$	(2-3)
Reacciones heterogéneas de oxidación			
Oxidación	$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$	$\Delta H = -394 \text{ kJ/mol}$	(2-4)
Oxidación parcial	$C + 0,5O_2 \rightleftharpoons CO$	$\Delta H = -111 \text{ kJ/mol}$	(2-5)
Reacciones homogéneas gas - gas			
Conversión agua - gas	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	$\Delta H = -41 \text{ kJ/mol}$	(2-6)
Reformado de vapor	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons 3H_2 + CO$	$\Delta H = 206 \text{ kJ/mol}$	(2-7)
	$CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons 4H_2 + CO$	$\Delta H = 165 \text{ kJ/mol}$	(2-8)
Reformado en seco	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2H_2 + 2CO$	$\Delta H = 247 \text{ kJ/mol}$	(2-9)
Oxidación de H ₂	$H_2 + 0,5O_2 \rightleftharpoons H_2O$	$\Delta H = -242 \text{ kJ/mol}$	(2-10)
Oxidación de CO	$CO + 0,5O_2 \rightleftharpoons CO_2$	$\Delta H = -283 \text{ kJ/mol}$	(2-11)
Oxidación de CH ₄	$CH_4 + 0,5O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2$	$\Delta H = -110 \text{ kJ/mol}$	(2-12)
Reacciones de descomposición (o secundarias) de alquitranes			
Craqueo	$C_nH_m \rightleftharpoons C_xH_y + \text{gas}$	Endotérmica	(2-13)
Reformado en seco	$C_nH_m + nCO_2 \rightleftharpoons 2nCO + (m/2)H_2$	Endotérmica	(2-14)
Reformado con vapor	$C_nH_m + nH_2O \rightleftharpoons nCO + (n + m/2)H_2$	Endotérmica	(2-15)
Oxidación parcial	$C_nH_m + (n/2)O_2 \rightleftharpoons nCO + (m/2)H_2$	Exotérmica	(2-16)
Hidro craqueo /hidroreformado	$C_nH_m + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2 + CH_4 + \dots \text{coque}$	Exotérmica	(2-17)
Formación de carbonizado	$C_nH_m \rightleftharpoons nC + (m/2)H_2$	Endotérmica	(2-18)

2.2.3. Pirólisis

La pirólisis es la descomposición térmica del material orgánico presente en la biomasa o los biosólidos hasta temperaturas del orden de 500 °C. El proceso es ligeramente endotérmico [99] y constituye el primer paso para cualquier proceso de transformación termoquímica [87, 38]. Por medio de la pirólisis se obtienen productos sólidos (carbonizados), líquidos (bioaceites) y gaseosos. Esta tecnología se considera menos contaminante que la combustión debido a las temperaturas más bajas y la ausencia de oxígeno, lo cual disminuye la formación de furanos y dioxinas [16]. Adicionalmente, las bajas temperaturas limitan la volatilización de metales pesados, que permanecen atrapados en el carbonizado. Estudios previos han establecido que durante la pirólisis de biosólidos no hay liberación de minerales a temperaturas menores a 1200 °C [83]; sin embargo, metales como el arsénico, el cadmio y el mercurio pueden volatilizarse a temperaturas por encima de 600 °C y el zinc a temperaturas por encima de 800 °C [68], indicando que si la pirólisis se realiza a altas temperaturas se pueden encontrar trazas de estos elementos en el bioaceite o el condensado [62, 54].

La distribución másica de los productos de la pirólisis depende de las características de los biosólidos y de las condiciones de operación. Estas últimas incluyen la temperatura final, el tiempo de residencia, la tasa de calentamiento y la presión. Tasas de calentamiento altas, temperaturas moderadas, tiempos de residencia bajos y enfriamiento rápido de los vapores generados favorecen la producción de bioaceite. Las temperaturas altas favorecen la descomposición de la fase volátil condensable en gases ligeros y el incremento en la generación de hidrocarburos poliaromáticos (PAH). Estos son productos de la reacción de compuestos de bajo peso molecular de los alquitranes e hidrocarburos ligeros. Las tasas de calentamiento bajas y las temperaturas moderadas favorecen la producción de carbonizado [74, 38]. Los tamaños de partícula menores favorecen la producción de bioaceites debido a su calentamiento rápido y homogéneo y a la minimización de los efectos de transporte de masa en el interior de las partículas.

Las principales barreras para la implementación de la pirólisis se encuentran asociadas actualmente a su viabilidad económica, lo que incluye el desarrollo de aplicaciones comerciales de los productos generados. A continuación se describen las principales características de los tres tipos de productos generados mediante la pirólisis.

Bioaceite: una de las alternativas tecnológicas se concentra en la producción de bioaceite (o alquitranes) para su posterior uso como combustible. Las fracciones más altas de bioaceite reportadas por diferentes autores para la pirólisis rápida y temperaturas finales entre 450 y 650 °C varían entre 20 y 50 % de la masa de biosólidos [31]. En esos estudios se ha establecido que la presencia de contenidos altos de materiales inorgánicos afecta considerablemente el rendimiento del producto líquido en tres formas [87]: la disminución en la formación de bioaceites, calculada en base a la masa de biosólidos, debido al alto contenido de ceniza que permanece en la fase sólida; la inhibición de la descomposición de la materia orgánica debido a la presencia de óxidos metálicos como el CaO, Fe₂O₃ y ZnO y la promoción de reacciones secundarias de los volátiles debido a altas concentraciones de metales de transición (especialmente el Fe), metales alcalinos y alcalino-térreos (principalmente Na, K, Mg y Ca).

El bioaceite producido a partir de pirólisis es un líquido oscuro compuesto de agua, hidrocarburos (alifáticos y aromáticos), hidrocarburos oxigenados (fenoles, cetonas, alcoholes, azúcares y ácidos) y compuestos nitrogenados (aminas, piridina y pirazina). El bioaceite producido a partir de biosólidos tiene un carácter básico con pH entre 5,1 y 8,5, debido a la presencia de fenol, amoníaco y compuestos nitrogenados. Los bioaceites producidos a partir de biomasa presentan un pH alrededor de 2,5. Estas condiciones facilitan su aplicación en procesos de combustión porque se atenúan los problemas de corrosión que pueden presentarse en los equipos de procesamiento. El contenido de nitrógeno en el bioaceite de biosólidos es considerablemente mayor que en el bioaceite de biomasa (5,8 a 7,6 % frente a 0 a 0,3 % en masa en base seca, respectivamente). Esta situación conduce a una mayor formación de óxidos de nitrógeno (NO_x y N₂O) durante la combustión de los biosólidos y exige mayores requerimientos técnicos para garantizar la limpieza de los gases de combustión. El poder calorífico del bioaceite puede variar en un intervalo amplio, alcanzando valores máximos alrededor de 33 MJ/kg, que son ligeramente mayores a los del bioaceite de biomasa [31, 87]. Este valor es, sin embargo, menor al de un combustible líquido convencional debido a su alto contenido de compuestos oxigenados [87]. Esta composición es causante de la inestabilidad de los bioaceites debido a reacciones de polimerización, que incrementan la viscosidad, limitando su aplicación en procesos de combustión [3]. El uso de catalizadores durante la pirólisis puede disminuir el contenido de oxígeno en el bioaceite mejorando su calidad. Dentro de los catalizadores estudiados se encuen-

tran la γ -Alumina y las zeolitas. El valor de la temperatura de pirólisis a la cual se obtiene el mayor rendimiento másico de bioaceite [31] también puede disminuirse mediante el uso de catalizadores. Otra aplicación de los bioaceites de biosólidos se encuentra en su uso como fuente de componentes químicos utilizados en fertilizantes, debido a sus altos contenidos de amoníaco y compuestos nitrogenados [31].

Carbonizado: se compone de material orgánico, nutrientes agrícolas (fósforo, nitrógeno y potasio), metales pesados y otros minerales presentes en la ceniza [44, 54, 43]. La fracción sólida obtenida durante la pirólisis puede variar entre 35 y 80 %, en relación a la masa de biosólidos en base seca [31, 87]. Las aplicaciones energéticas del carbonizado son limitadas por el alto contenido de ceniza (aprox. 80 % de la masa en base seca [1]), su bajo poder calorífico (aprox. 5 MJ/kg) y la presencia de metales pesados. Los potenciales usos del carbonizado de biosólidos se concentran en sus aplicaciones agrícolas, en remediación de suelos [43, 44] y como materiales adsorbentes [62, 1]. Se ha establecido que la aplicación de carbonizados de biosólidos en suelos mejora la disponibilidad de fósforo y nitrógeno total. La limitación principal en este tipo de aplicaciones se relaciona con la potencial transferencia de metales pesados a los cultivos o su liberación en los suelos. Algunos investigadores han establecido que durante la pirólisis, los metales pesados se estabilizan en el carbonizado sin presentarse su transferencia a los suelos y los productos agrícolas [68]. Kistler et al. [54] y Hwang et al. [48] reportan niveles mínimos de filtración de metales pesados con diferentes niveles de pH. Hossain et al. [44] estudian el efecto de la adición de carbonizado de biosólidos en cultivos de tomate, obteniendo un incremento en la producción del 64 % con una mínima bioacumulación de metales pesados en el producto final. Estos mismos investigadores comparan el efecto de la aplicación de carbonizados de biosólidos y biosólidos sin procesar en la producción de pastos para uso energético, encontrando una mayor producción al combinar el uso de carbonizados de biosólidos conjuntamente con la aplicación de fertilizantes convencionales [45]. En cuanto a su aplicación como adsorbente, la fracción orgánica remanente en el carbonizado le confiere una baja porosidad. Ábrego et. al [1] reportan valores de área superficial BET que ascienden a 124 m²/g para carbonizados producidos mediante pirólisis de biosólidos a altas temperaturas. Esto lo atribuyen a reacciones de gasificación ocasionadas por la descomposición de carbonatos (CaCO₃) y reacciones con sulfuros de hierro presentes en la ceniza [1]. El alto contenido de cenizas de los carbonizados de biosólidos

incentiva propiedades catalíticas, que pueden ser aprovechadas en procesos de eliminación de NO_x y H_2S [70]. Como alternativa adicional de valorización de este producto se cuenta con la recuperación de elementos valiosos como el fósforo y el potasio [74].

Gases: la mezcla de gases generada en la pirólisis de biosólidos es utilizada normalmente para cubrir los requerimientos térmicos del propio proceso. La fracción gaseosa de la pirólisis de biosólidos secos a temperaturas entre $450\text{ }^\circ\text{C}$ y $600\text{ }^\circ\text{C}$ se encuentra entre 3 y 28 % de la masa original de biosólidos [87, 90]; este valor llega a ser hasta del 40 % (en base a la masa húmeda de biosólidos) para la pirólisis de biosólidos húmedos a una temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [102]. Zhang et al. [106] realizan experimentos de pirólisis hasta $1400\text{ }^\circ\text{C}$ obteniendo fracciones en masa hasta de 48 % para el producto gaseoso. El gas de pirólisis de biosólidos tiene una composición similar al gas producido a partir de la pirólisis de materiales lignocelulósicos conformado principalmente por CO , CO_2 , H_2 y CH_4 ; e hidrocarburos livianos (hasta C_4), como componentes minoritarios. Las concentraciones de estos gases varían con la temperatura final de pirólisis, la tasa de calentamiento y el contenido de humedad de los biosólidos. Valores típicos de las concentraciones volumétricas se encuentran en los intervalos entre 15 % y 40 % para el H_2 , 20 % y 40 % para el CO , 10 % y 15 % para el CO_2 , 5 % y 15 % para el CH_4 . Las concentraciones de hidrocarburos livianos se encuentran por debajo del 5 % en volumen [51, 90, 102, 106]. Jaramillo-Arango et al. [51] detectan pequeñas concentraciones de H_2S , con valores máximos del orden del 0,25 % en volumen para la pirólisis a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Zhang et al. [102, 105] establecen un aumento en la fracción volumétrica de gas del 40 % al 45 % al realizar la pirólisis de biosólidos secos y biosólidos con 84 % de humedad a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Estos autores también determinan un aumento de la fracción en volumen de H_2 en los gases de 17 % a 36 %, lo cual se atribuye a la presencia de la reacción agua-gas (ec. (2-6)) en la fase gaseosa. Un aumento de la temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$ a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ causa un incremento en la fracción gaseosa de 20 % a 36 % para la pirólisis de biosólidos húmedos ($M = 84\%$) y un aumento en la concentración de H_2 del 11 % al 30 % en volumen. El poder calorífico inferior del gas varía entre 10 MJ/m^3 y 16 MJ/m^3 al aumentar la temperatura de pirólisis de $500\text{ }^\circ\text{C}$ a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [90]. A mayores temperaturas, el poder calorífico del gas es menor debido a una disminución brusca en la fracción de CH_4 a altas temperaturas [106].

Se ha encontrado interés en la producción de gas rico en hidrógeno a partir de la pirólisis de biosólidos cuando esta se realiza con biosólidos húmedos. Los contenidos altos de humedad (73% a 84%) proporcionan una atmósfera rica en vapor de agua en el reactor. Se incentivan así las reacciones de reformado con vapor de los volátiles y de gasificación parcial del carbonizado. Ambas incrementan el rendimiento de la fracción gaseosa [102, 105, 23, 22]. Las reacciones entre óxidos de hierro y fósforo presentes en la ceniza con el CO y el H₂ generados también aumentan la cantidad de oxígeno en el producto gaseoso. Estas reacciones y las de craqueo de los alquitranes se favorecen a altas temperaturas. Aquí se establece una diferencia básica con los procesos convencionales de pirólisis para la obtención de bioaceites, que presentan un rendimiento óptimo alrededor de 500 °C, aunque ambos tipos de proceso usan tasas de calentamiento elevadas. Este proceso se hace interesante desde el punto de vista de la eliminación del proceso de secado previo e independiente a la pirólisis. Se tiene la desventaja de que, debido a los altos volúmenes de vapor de agua que se generan en el reactor, los tiempos de residencia a altas temperaturas de los volátiles en la zona de reacción se hacen muy cortos. Esta condición desfavorece el desarrollo de las reacciones secundarias de descomposición. En procesos posteriores de combustión de este gas no hay emisiones asociadas a los metales pesados porque estos permanecen en gran proporción en el sólido. Esta condición permite usar sistemas de limpieza de gases de combustión más sencillos, comparativamente, que los requeridos en la combustión directa de los biosólidos [74]. Aplicaciones a nivel demostrativo o comercial de la pirólisis de biosólidos son muy pocas. La única tecnología que ha sido probada a nivel demostrativo corresponde a EnersludgeTM, desarrollada inicialmente en Alemania y posteriormente vendida a Canadá y Australia. En 2004 se realizaron pruebas de operación para una planta a nivel demostrativo de 20 t/d de biosólidos secos de una curtiembre en Alemania [80]. Entre 2000 y 2001 se realizaron pruebas de operación de una planta de producción de capacidad entre 15 t/d a 18 t/d en Australia. La planta usa la energía contenida en el sólido y en el gas para su requerimiento térmico; el aceite se usa en aplicaciones térmicas de otros procesos. A pesar de los buenos resultados a nivel técnico, los aspectos económicos obligaron a cerrar la planta en 2001 [31].

2.2.4. Reducción del contenido de alquitranes

Los alquitranes constituyen una mezcla variada y compleja de compuestos orgánicos, generalmente de carácter aromático, generados a partir del procesamiento termoquímico y la oxidación parcial de materiales orgánicos [63]. Una definición extendida clasifica a los alquitranes como hidrocarburos con peso molecular mayor al del benceno [58]. Milne y Evans [63] clasifican los componentes de los alquitranes en cuatro clases así:

- Productos primarios: productos derivados de la celulosa como el levoglucosan, hidroxiacetaldehído y furfural; productos análogos derivados de la hemicelulosa y metoxifenoles derivados de la lignina.
- Productos secundarios: fenoles y olefinas.
- Productos terciarios alcalinos: derivados metílicos de aromáticos como metil acenaftileno, metil naftaleno, tolueno e dieno.
- Productos terciarios condensables: compuestos aromáticos policíclicos como benceno, naftaleno, acenaftileno, antraceno/fenantreno y pireno.

Otras clasificaciones agrupan los componentes de los alquitranes en base a su solubilidad y condensabilidad en componentes no detectables por cromatografía de gases, compuestos heterocíclicos, compuestos aromáticos livianos, compuestos aromáticos policíclicos livianos y compuestos aromáticos policíclicos pesados [4].

La cantidad de alquitranes permitida en el gas depende de su aplicación posterior. En la **tabla 2-4** se presentan los valores máximos recomendados. El uso del gas sin ningún tipo de tratamiento sería posible solamente para casos de combustión directa. En los demás casos se requiere la implementación de algún método de disminución del contenido de alquitranes.

La disminución de alquitranes de la fase gaseosa se puede realizar a través de la aplicación de medidas primarias, que buscan incentivar su conversión mediante el desarrollo de reacciones secundarias de descomposición en el interior del equipo de transformación. La implementación de medidas secundarias se realiza mediante equipos de procesamiento posteriores [4, 63].

Las medidas secundarias incluyen métodos físicos de separación y métodos químicos, en los cuales los alquitranes se someten a reacciones secundarias de descomposición. La incorporación de medidas primarias es efectiva en la reducción de los alquitranes, aunque normalmente la conversión obtenida no es suficiente para los estándares de calidad requeridos. Por esta razón se hace necesaria la implementación de medidas secundarias en la mayoría de los casos [4].

Tabla 2-4: Valores máximos de contenido de alquitranes en gas de síntesis recomendados para diferentes aplicaciones [87].

Aplicación	$C_{n,alq}/ \text{mg/m}^3$
Síntesis de Fisher-Tropsch	0,1 - 1
Síntesis de metanol	1
Celda de combustible	1
Turbina de gas	0,05 - 5
Motor de combustión interna	100
Combustión directa	Sin límite ¹

¹ La temperatura del gas no debe disminuir por debajo del punto de rocío de los alquitranes.

Reducción de alquitranes por métodos físicos: se dividen en métodos de limpieza del gas en seco y en húmedo [4, 7]. Los métodos de limpieza en seco se usan en el intervalo de temperatura de 200 °C a 500 °C y se implementan antes del enfriamiento de la fase gaseosa generada en el reactor. Los métodos de limpieza húmedos son usados después del enfriamiento del gas a temperaturas entre 20 °C y 60 °C [4]. Los métodos de limpieza del gas en seco incluyen separadores de partículas rotativos, filtros de tela y filtros granulares y los métodos húmedos de limpieza son, principalmente, precipitadores electrostáticos, depuradores y ciclones húmedos [4, 41].

Reducción de alquitranes por reacciones de descomposición secundarias: las reacciones secundarias de descomposición de los alquitranes se presentan en las ec. (2-13) a (2-18). Estas reacciones se pueden llevar a cabo en presencia o no de un catalizador. En el primer caso, la temperatura requerida se encuentra entre 800 °C y 900 °C; en ausencia de catalizadores se requieren temperaturas mínimas entre 900 °C y 1000 °C [101]. El tiempo de residencia del gas a la temperatura del proceso también tiene un efecto

importante en la conversión de los alquitranes [10, 4].

La reacción de craqueo (ec. 2-13) se lleva a cabo por medio de la ruptura de los enlaces carbono-carbono en los alquitranes y la consecuente formación de gases livianos permanentes. Las reacciones de oxidación parcial de los alquitranes se presentan cuando un agente de oxidación se encuentra presente en la fase volátil, ya sea oxígeno (ec. (2-16)), vapor de agua (reacción de reformado con vapor, ec. (2-15)) o dióxido de carbono (reacción de reformado en seco, ec. (2-14)). La reacción descrita por la ec. (2-18) ocurre a altas temperaturas ($T > 900\text{ }^{\circ}\text{C}$) como producto de la formación de compuestos de alto peso molecular (PAH) hasta la formación de carbonizados. Esta reacción es parcialmente responsable de la disminución de la actividad de los catalizadores. La reacción de hidrocraqueo de la ec. (2-16) es favorecida cuando se presenta una alta concentración de hidrógeno en la fase volátil y se lleva a cabo a presiones elevadas (70 - 200 MPa).

La disminución de alquitranes puede incentivarse a través del ajuste de los parámetros de los procesos térmicos de pirólisis o gasificación. La temperatura final influye de forma importante en la cantidad de alquitranes presentes en la fase gaseosa. A temperaturas por encima de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ y con tiempos de residencia prolongados se disminuye la fracción de alquitranes porque se promueven las reacciones de craqueo, ec. (2-13); reformado en seco, ec. (2-14) y reformado con vapor, ec. (2-15). La temperatura no solo afecta la cantidad de alquitranes sino también su composición. Con el incremento de la temperatura y los tiempos de residencia se disminuye la fracción de compuestos oxigenados y se incrementa la presencia de compuestos aromáticos policíclicos sin grupo funcional, como el benceno, el naftaleno, el fenantreno y otros [63]. La concentración y el tipo del agente de reacción en el proceso de gasificación influye sobre la distribución de los productos generados. Cuando la concentración del agente de reacción es alta, la reactividad de la fase volátil aumenta y se promueven las reacciones de reformado, ec. (2-14) y (2-15). El uso de aire como agente de reacción permite que, por la alta concentración del nitrógeno en el gas generado, disminuya la concentración de alquitranes en la fase gaseosa. Estas condiciones también reducen apreciablemente el poder calorífico del gas [21]. El uso de vapor de agua como agente de reacción provee condiciones adecuadas de reactividad de la fase volátil, permitiendo disminuir la fracción de alquitranes y aumentar el poder calorífico del gas.

La configuración del reactor influye en la cantidad y la composición de los alquitranes generados. Para el caso de la gasificación, en los reactores de lecho fijo de flujo paralelo se presentan concentraciones de alquitranes alrededor de $C_n = 1 \text{ g/m}^3$ [21, 63], compuestos por alquitranes terciarios (alto peso molecular) tales como naftaleno, fenantreno, antraceno y pireno. En los reactores de lecho fijo con flujos en contracorriente se obtiene una mayor cantidad de alquitranes ($C_n > 100 \text{ g/m}^3$), compuestos principalmente por alquitranes primarios (menor peso molecular) como hidroxiacetaldehído, furfural y metoxifenol. En los reactores de lecho fluidizado se obtienen concentraciones intermedias de alquitranes ($C_n = 10 \text{ g/m}^3$), compuestos por una mezcla de hidrocarburos primarios y secundarios [63].

Las bajas velocidades de reacción y las altas temperaturas requeridas, hace necesario el uso de catalizadores en los procesos de descomposición de los alquitranes en muchas ocasiones. Los catalizadores utilizados se clasifican en catalizadores minerales como dolomita, olivina y minerales arcillosos -ferrosos; y en sintéticos, como los catalizadores basados en metales alcalinos, en níquel y carbonizados [26]. Los catalizadores pueden mezclarse con la biomasa para ser suministrados durante los procesos de pirólisis o gasificación, o pueden disponerse en un lecho a través del cual se hacen pasar los gases que salen del reactor. Un problema en el uso de los catalizadores es la disminución paulatina de su actividad debido a la disminución de los sitios activos por envenenamiento con azufre [26, 63, 86] y por taponamiento con hollín (formado en la reacción de la ec. (2-18)) y por reacciones de recondensación de los alquitranes. Así mismo, se presenta fracturación física o fragmentación por las condiciones operacionales en el reactor [63, 101].

Uno de los catalizadores más utilizados debido a su abundancia y alta capacidad de conversión de alquitranes es la dolomita. El uso de carbonizados ha ganado especial atención ya que presentan una conversión de alquitranes similar a la de la dolomita, son de bajo costo y pueden generarse *in situ* dentro de los mismos reactores de pirólisis o gasificación. Su principal desventaja es que participan en las reacciones de gasificación, lo que ocasiona su consumo durante el proceso. Estos carbonizados presentan una gran variedad de propiedades, dependientes del tipo de biomasa y las condiciones de producción [25].

Existe una cantidad limitada de estudios centrados en el uso de carbonizados como catalizadores en la remoción de alquitranes. Boronson et al. [10, 11] estudian la descomposición de alquitranes en carbonizados de madera a temperaturas entre 400 °C y 600 °C obteniendo conversiones entre el 5 % y el 25 %. El-Rub et al. [24, 25, 26] realizan una comparación de la actividad catalítica de carbonizados de biomasa con catalizadores comerciales (dolomita, olivina y catalizadores usados en la refinación del petróleo) en la reducción de fenol y naftaleno, obteniendo conversiones hasta del 100 % para temperaturas por encima de 1000 °C. En otros estudios, Gilbert et al. [37]; Sun et al. [84] y Burhenne et al. [12] indican que el efecto de la presencia de H₂O y CO₂ es mayor al efecto catalítico del carbonizado. Otros autores también han estudiado el uso de carbonizados como soporte catalítico para el níquel y el hierro [98, 107].

2.3. Enfoque y estructura del estudio

En las dos secciones anteriores se han descrito las fuentes y las características de los biosólidos generados en los procesos de tratamiento de las aguas residuales y, de manera específica, los procesos termoquímicos empleados para su tratamiento térmico. En esta sección se presenta el enfoque y la estructura que se siguen en este estudio, en el que se investiga el proceso de pirólisis de biosólidos de origen colombiano para determinar la posibilidad de realizar el proceso con las siguientes características:

- Usar temperaturas bajas (menores a 700 °C) con tasas de calentamiento de bajas a intermedias (menores a 10 K/min) para incentivar la formación del residuo sólido y evitar su fragmentación o la volatilización de sus componentes por el uso de condiciones más severas de calentamiento.
- Implementar el uso de un lecho de carbón activado (hecho a partir de biomasa) para incentivar el craqueo de los alquitranes presentes en la fase gaseosa generada durante la pirólisis bajo las condiciones indicadas en el ítem anterior. Se evaluó el desempeño de un carbón activado buscando que su mayor área superficial en relación a los carbonizados permita mejores rendimientos en la conversión de los alquitranes presentes en la fase gaseosa de la pirólisis.
- Determinar mediante un modelo formal de reacción un grupo de

parámetros cinéticos de reacción para el proceso desarrollado en los ítems anteriores.

- Evaluar energéticamente el proceso desarrollado de forma comparada con el proceso de combustión de los biosólidos para identificar su viabilidad, potencialidades y limitaciones técnicas.

Las condiciones anteriores permiten mantener la fracción del material inorgánico en el residuo sólido de la pirólisis; evitar la volatilización de compuestos tóxicos y contaminantes y generar una fracción gaseosa de mayor poder calorífico y mejores estándares de calidad (en relación a su composición y el contenido de alquitranes). Se evita, adicionalmente, el suministro de aire u otro agente de oxidación al proceso, lo que permite obtener una corriente gaseosa de menor flujo que las generadas mediante los procesos de combustión o de gasificación de los biosólidos.

2.3.1. Pirólisis de biosólidos

El estudio de la pirólisis de biosólidos se lleva a cabo en dos montajes experimentales: una retorta análoga a la implementada por la norma ISO 647 [50] y un equipo de termogravimetría (TGA). El montaje de la retorta permite determinar la distribución de los productos sólido, líquido y gaseoso obtenidos de la pirólisis bajo un programa de calentamiento específico con tasas de calentamiento menores a 10 K/min. El montaje experimental y las condiciones de calentamiento se hacen según la norma ISO 647 [50], originalmente desarrollada para carbones y lignitos. La norma permite evaluar el comportamiento de la pirólisis de diversos tipos de biomasa sólida y establecer los balances de masa y energía a partir de la caracterización de los productos obtenidos. En el presente estudio se ha realizado una adecuación del montaje experimental de la norma para permitir la recolección completa de los productos sólido, líquido y gaseoso generados durante el procesamiento. La descripción del equipo y los procedimientos utilizados se presentan en la sección 4.1.1.

Los análisis de termogravimetría permiten la caracterización de la biomasa durante su descomposición térmica. Se mide continuamente la variación de la masa sólida en función del tiempo, de acuerdo a un programa de calentamiento preestablecido. El análisis se complementa mediante el análisis en continuo de los gases (EGA por sus siglas en inglés) generados durante

el procesamiento. Se acoplan para ello sistemas de medición de los gases, como espectrómetros de masas, cromatógrafos de gases o analizadores en continuo. Esta información brinda soporte para el cálculo de los parámetros cinéticos mediante un modelo formal de reacción. Las condiciones de operación en el equipo de termogravimetría se establecen buscando minimizar los efectos de transferencia de calor y de masa intra e inter partículas. El equipo de termogravimetría utilizado en el presente estudio permite el procesamiento de muestras hasta de 10 g de biomasa y cuenta con un sistema de análisis en continuo de las fracciones volumétricas de los gases H_2 , CO , CO_2 y CH_4 . Se realiza adicionalmente la medición de la concentración de O_2 para garantizar la realización de la pirólisis bajo una atmósfera inerte. Una descripción detallada del equipo junto con sus sistemas auxiliares y su modo de operación se presenta en la sección 4.1.2. El análisis de termogravimetría se lleva a cabo hasta una temperatura final de $950\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura a la cual ya han ocurrido las reacciones de descomposición térmica de los biosólidos [13, 43], y se realiza la variación de la velocidad de calentamiento entre 3 y 10 K/min. La información generada en continuo para este procesamiento permite comparar la distribución de productos en función de la temperatura para condiciones análogas a las usadas en la retorta ($520\text{ }^\circ\text{C}$) y evaluar el desempeño a mayores temperaturas a esta. A partir de los resultados del análisis de termogravimetría, se determina la distribución de los productos sólido (carbonizado), líquido (alquitranes y agua) y la mezcla de gases.

2.3.2. Reducción de alquitranes

La evaluación de las reacciones secundarias para la reducción de alquitranes se realiza en un equipo constituido por dos reactores de lecho fijo independientes, dispuestos en serie. Este montaje permite realizar las reacciones primarias de pirólisis y las reacciones secundarias de conversión de alquitranes de manera separada. Cada reactor consta de un sistema de calentamiento indirecto a través del uso de resistencias eléctricas que permite el establecimiento de la temperatura del reactor y la tasa de calentamiento de manera separada para cada etapa. En el primer reactor se realiza la pirólisis de los biosólidos a 10 K/min hasta una temperatura final de $950\text{ }^\circ\text{C}$. La fase volátil generada en este reactor es transportada por el gas de arrastre hasta el segundo reactor, en el que se evalúan los parámetros del proceso para la reducción de alquitranes en presencia de un lecho fijo de carboni-

zado. Esta metodología experimental ha sido ampliamente utilizada para la descripción de la reducción de alquitranes generados en el proceso de pirólisis de biomasa [10, 25, 64, 78]. La descripción detallada del equipo experimental utilizado se presenta en la sección 4.1.3. Las variables que se evalúan en el presente trabajo son: la temperatura de descomposición de los alquitranes (650 °C a 900 °C), el tiempo de residencia (0,85 s a 2,6 s) y la altura del lecho del carbonizado (25 mm y 50 mm). La recolección de la fracción de alquitranes en la fase volátil se realiza a través de un sistema denominado Columna de Petersen, que incluye un intercambiador de calor en donde ocurre la condensación y la absorción de los alquitranes en isopropanol. La composición de la mezcla de gases generada se determina por medio de un sistema de medidores de gases en continuo. La evaluación de los resultados experimentales se realiza a través de la distribución de los productos sólidos, líquidos y gaseosos del proceso de pirólisis.

2.3.3. Cinética formal de reacción

La descripción matemática del proceso de pirólisis de biosólidos se realiza mediante un modelo formal de reacciones paralelas independientes. La velocidad de reacción en este modelo se expresa como la suma de l componentes:

$$\frac{dw_{\text{bm}}}{dt} = \sum_{i=1}^l y_i r_i. \quad (2-19)$$

La velocidad de cada una de las reacciones (r_i) se describe mediante el producto de un término dependiente de la temperatura (expresión de Arrhenius) y un término dependiente de la concentración (producto de potencias) así:

$$\frac{dw_{\text{bm},i}}{dt} = -k_{0,i} \exp\left(\frac{-E_{A,i}}{RT}\right) w_{\text{bm},i}^{n,i}. \quad (2-20)$$

El número de componentes que participan en la reacción (l), que definen el número total de reacciones, se establece a partir de los resultados experimentales obtenidos en el análisis de termogravimetría. La descripción detallada del modelo de reacciones paralelas independientes implementado en el presente trabajo se encuentra en [38]. El procedimiento utilizado para la determinación de los parámetros cinéticos se presenta en la sección 5.4.

La descripción matemática de la reducción de los alquitranes se realiza mediante un modelo cinético de una reacción global de primer orden, de acuerdo a la siguiente ecuación [24, 38]:

$$-r_{\text{alq}} = -\frac{dw_{\text{alq}}}{dt} = k_{\text{ap}}w_{\text{alq}}, \quad (2-21)$$

donde r_{alq} es la velocidad de reacción de descomposición de los alquitranes, k_{ap} es la constante global (o aparente) de la reacción y w_{alq} es la concentración de alquitranes. La constante global de reacción se representa por medio de una expresión tipo Arrhenius:

$$k_{\text{ap}} = k_{0,\text{alq}} \exp\left(\frac{-E_{A,\text{alq}}}{RT}\right). \quad (2-22)$$

Por medio de la integración de la ec. (2-21) entre la entrada y la salida del lecho, como se presenta en la ec. (2-23), y considerando que el flujo de la fase volátil tiene una velocidad constante en el reactor (flujo tipo tapón), se obtiene la expresión de la ec. (2-24) a partir de la cual se puede determinar el valor de k_{ap} a partir de los datos experimentales:

$$-\int_{w_{\text{alq,ent}}}^{w_{\text{alq,sal}}} \frac{dw_{\text{alq}}}{w_{\text{alq}}} = k_{\text{ap}} \int_0^t dt, \quad (2-23)$$

$$-\ln\left(\frac{w_{\text{alq,sal}}}{w_{\text{alq,ent}}}\right) = k_{\text{ap}}t. \quad (2-24)$$

El tiempo de residencia t corresponde al tiempo que requiere la fase volátil para atravesar el lecho, considerando el volumen vacío de la segunda sección del reactor a condiciones normales de temperatura (273,15 K) y presión (101,325 kPa). La ecuación anterior se puede expresar en función del grado de conversión o fracción de reducción de los alquitranes, X_{alq} , definida así:

$$X_{\text{alq}} = \frac{w_{\text{alq,ent}} - w_{\text{alq,sal}}}{w_{\text{alq,ent}}}. \quad (2-25)$$

Introduciendo esta expresión en la ec. (2-24) se obtiene la ec. (2-26), que relaciona la constante global de la reacción k_{ap} con la conversión de los alquitranes y el tiempo de residencia de la fase volátil en el lecho:

$$k_{\text{ap}} = \frac{-\ln(1 - X_{\text{alq}})}{t}. \quad (2-26)$$

Con los valores de k_{ap} conocidos a diferentes temperaturas es posible determinar los parámetros $E_{A,alq}$ y $k_{0,alq}$. El procedimiento utilizado para la implementación de este modelo y la determinación de los parámetros cinéticos se presenta en la sección [5.4.2](#).

2.3.4. Evaluación energética del proceso

Los análisis anteriores y los resultados experimentales permiten establecer los balances de masa y energía para el proceso desarrollado, que se comparan con los resultados para un análisis energético de la combustión de los mismos biosólidos. La metodología utilizada y los resultados obtenidos se presentan en las secciones [5.5](#) y [5.6](#).

3 Caracterización de los biosólidos

Se realizan los análisis próximo y último, se determina el poder calorífico y el contenido de metales pesados. Los biosólidos se secan para minimizar su degradación durante el almacenamiento y el manejo durante la experimentación. Las propiedades de los biosólidos referidas al estado como salen de la planta de tratamiento, con su humedad inicial, se indican con el subíndice ar: como se recibe (por sus siglas en inglés) y aquellas referidas al estado de los biosólidos después del secado inicial, se indican con el subíndice ad: como se determina (por sus siglas en inglés). En la **tabla 3-1** se presentan los resultados para los análisis próximo y último y se incluyen biosólidos de diferentes orígenes y biomasa de origen vegetal con propósitos comparativos. En las **tablas 3-2** y **3-3** se presentan los resultados para la materia prima como se recibe (ar), como se determina (ad), en base seca (d) y en base seca y libre de cenizas (daf). A continuación se presenta una descripción de los procedimientos utilizados y los resultados obtenidos.

3.1. Análisis próximo

Contenido de humedad: la medición del contenido de humedad de los biosólidos en su estado como se determina (ad) se realiza por medio del procedimiento indicado en la norma DIN CEN/TS 14774-3:2004. 1 g de muestra con tamaño de grano ≤ 1 mm se somete a una temperatura de 105 ± 2 °C hasta obtener masa constante (diferencia en la medición de la masa menor a 1 mg en un período de 60 min). Para la determinación del contenido de humedad de las muestras de biosólidos en el estado que se reciben, se utilizan muestras de 2 g que se someten a secado a 105 °C por 7 h. Posteriormente se determina la masa de las muestras en intervalos de 30 min hasta lograr una masa constante. La diferencia entre el peso antes y después del proceso corresponde al contenido de humedad.

Tabla 3-1: Análisis próximo y análisis último de biosólidos generados en la PTAR El Salitre en Bogotá (Colombia) usados en el presente trabajo y comparación con biosólidos generados en España [49] y Tailandia [88] y biomasa vegetal [73].

	Biosólidos PTAR			Biomasa vegetal	
	El Salitre Colombia	España	Tailandia	Madera de haya	Cuesco de Palma
Análisis próximo					
M_{ad} / %	9,9 ¹	5,2 ¹	5,2 ¹	5,5	11,2
A_d / %	51,3	29,7	52,8	0,4	1,4
V_{daf} / %	85,7	86,3	90,3	90,0	79,0
C_{daf}^2 / %	14,3	13,7	9,7	10,0	21,0
Análisis último					
c_{daf} / %	55,8	50,6	44,7	48,9	52,8
h_{daf} / %	7,4	7,4	7,2	5,5	5,7
n_{daf} / %	6,5	5,0	6,8	0,2	0,2
o_{daf} / %	26,3	36,0	38,9	45,4	41,3
s_{daf} / %	3,9	1,0	2,3	n.m. ³	n.m. ³

¹ Valor después del secado previo al análisis.

² Determinado por diferencia.

³ No medido.

Contenido de ceniza: corresponde a la masa de residuo sólido inorgánico que se obtiene después de realizar la combustión de la muestra. Se determina según la norma DIN CEN/TS 14775:2004. Muestras de 1 g de biosólidos (ad), con tamaño de grano ≤ 1 mm, se calientan en un horno tipo mufla hasta 250 °C en 50 min y se mantienen a esa temperatura durante 50 min. Posteriormente se eleva la temperatura hasta 550 ± 10 °C en 60 min y se mantienen a esa temperatura por 120 min. El contenido de ceniza se calcula a partir de la diferencia de peso de las muestras antes y después del tratamiento.

En el intervalo de temperatura entre 550 °C y 900 °C se presenta una pérdida de masa significativa en los biosólidos que puede asociarse a la descomposición de compuestos inorgánicos como carbonatos, compuestos de azu-

Tabla 3-2: Análisis próximo de biosólidos generados en la PTAR El Salitre en Bogotá (Colombia) usados en el presente trabajo.

Base	M / %	A^1 / %	V / %	C^2 / %
como se recibe (ar)	66,70	17,08	13,90	2,32
como se determina (ad)	9,90	46,22	37,60	6,27
seca (d)	0	51,30	41,74	6,96
seca y libre de ceniza (daf)	0	0	85,70	14,30

¹ Valor medido con temperatura final de 900 °C.

² Determinado por diferencia.

Tabla 3-3: Análisis último de biosólidos generados en la PTAR El Salitre en Bogotá (Colombia) usados en el presente trabajo.

Base	c / %	h ¹ / %	n / %	$o^{1,2}$ / %	s / %
como se recibe (ar)	9,05	1,20	1,05	4,27	0,65
como se determina(ad)	24,48	3,25	2,85	11,55	1,75
seca (d)	27,17	3,60	3,17	12,81	1,94
seca y libre de ceniza (daf)	55,80	7,40	6,50	26,31	3,99

¹ El contenido de hidrógeno y oxígeno correspondientes a la humedad presente en los biosólidos en las bases como se recibe (ar) y como se determina (ad) no se incluyen en los contenidos reportados.

² Determinado por diferencia.

fre, hierro y silicio [15, 42, 76]. Teniendo en cuenta que los tratamientos térmicos como la gasificación y la combustión se realizan a temperaturas por encima de 800 °C se realiza una determinación adicional del contenido de ceniza variando la temperatura final indicada en la norma a temperaturas de 700 °C, 815 °C y 900 °C. Como se indica en la **figura 3-1**, se presenta una disminución continua en el valor del contenido de cenizas, que se acentúa para temperaturas superiores a 800 °C. El valor del contenido de cenizas que se utiliza en los análisis posteriores de este estudio corresponde al obtenido a 900 °C.

Contenido de materia volátil: corresponde a la masa volatilizada cuando un combustible sólido es sometido a calentamiento en ausencia de aire a temperaturas por encima de 500 °C. La determinación del contenido de

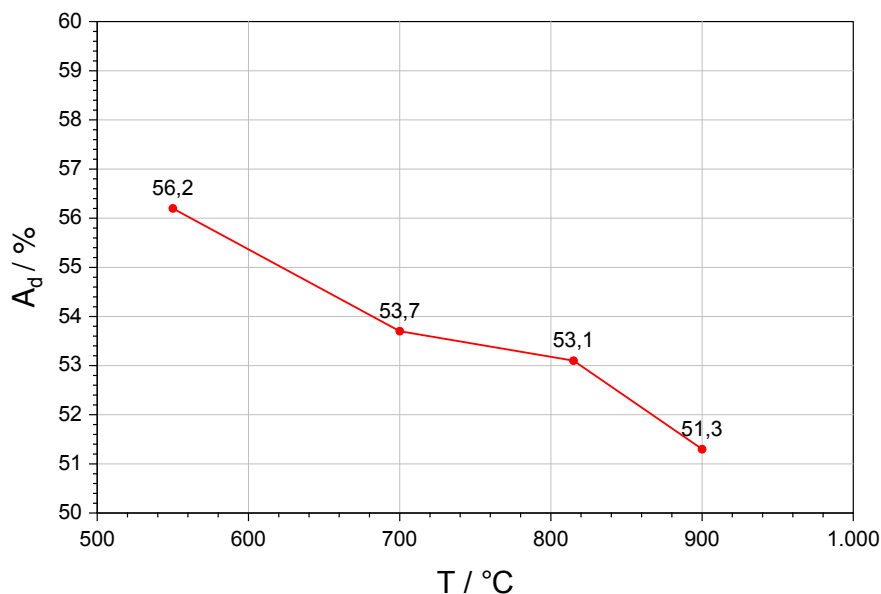


Figura 3-1: Variación del contenido de ceniza de muestras de los biosólidos usados en el presente trabajo en función de la temperatura (valores en porcentaje).

materia volátil se realiza de acuerdo a la norma DIN 51720. Muestras de 1 g de biosólidos (ad) son introducidas en un horno precalentado a 900 °C y mantenidas a esa temperatura por 7 min. La diferencia en masa antes y después del tratamiento, substrayendo el agua contenida en la muestra, corresponde al contenido de materia volátil.

El contenido de carbono fijo (C) corresponde a la masa remanente de material sólido después de la prueba de determinación de la materia volátil. Este valor es un indicativo de la capacidad de la biomasa para formar material sólido o carbonizado. Su valor se determina por diferencia.

3.2. Análisis último

Este análisis proporciona los contenidos elementales de carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre de los biosólidos. Los contenidos de carbono, nitrógeno e hidrógeno se determinan con un analizador elemental por combustión de la marca Exeter Analytical referencia CE-440. El contenido de azufre se determina por medio de análisis de espectroscopía de absorción atómica. El oxígeno se calcula por diferencia.

A partir de los resultados presentados en la **tabla 3-1** se observa que la composición elemental en base seca y libre de ceniza es similar para los tres biosólidos presentados; los valores difieren principalmente en los contenidos de carbono y azufre, siendo estos mayores para los biosólidos de la PTAR El Salitre. Al comparar con la composición elemental de muestras de biomasa vegetal se observa que los biosólidos presentan contenidos significativamente mayores de nitrógeno y azufre, ligeramente mayores de hidrógeno y contenidos menores de oxígeno. Las concentraciones altas de azufre e hidrógeno se asocian a la presencia de lípidos y carbohidratos [32] y la de nitrógeno a procesos de nitrificación - desnitrificación y a la presencia de aminoácidos [30, 32].

A partir de los resultados de este análisis se calculan las relaciones atómicas N_O/N_C y N_H/N_C y se presentan en el diagrama de Van Krevelen de la **figura 3-2**. En este diagrama se muestran los intervalos típicos para la biomasa, los carbones de diferente rango y el petróleo. Se incluyen adicionalmente los biosólidos de la PTAR de Bogotá (usados en este estudio), de España y de Tailandia. Se incluyen también carbonizados de cuesco de palma de aceite y de biosólidos (relaciones calculadas a partir de datos obtenidos de la literatura) [49, 88].

Los biosólidos presentan una alta proporción N_H/N_C cuando se comparan con los intervalos típicos para la biomasa. Para los biosólidos de la PTAR El Salitre se determina una mayor relación N_O/N_C y una menor relación N_H/N_C comparada con los otros biosólidos presentados en el diagrama. El proceso de carbonización o pirólisis causa una disminución en las proporciones de hidrógeno y oxígeno con relación al contenido de carbono, ocasionando que los materiales carbonizados se ubiquen hacia el extremo inferior izquierdo del diagrama. Ambas relaciones atómicas disminuyen para mayores temperaturas finales de carbonización o pirólisis.

3.3. Poder calorífico

El poder calorífico superior de los biosólidos ($q_{gr,ad}$) se determina utilizando una bomba calorimétrica marca IKA referencia C 2000 Basic S1, de acuerdo a la norma ASTM D240. Se realiza una corrección para el contenido de azufre, de acuerdo a la norma ASTM D516. Los biosólidos (ad) son sometidos a combustión completa en la bomba calorimétrica, que se encuentra

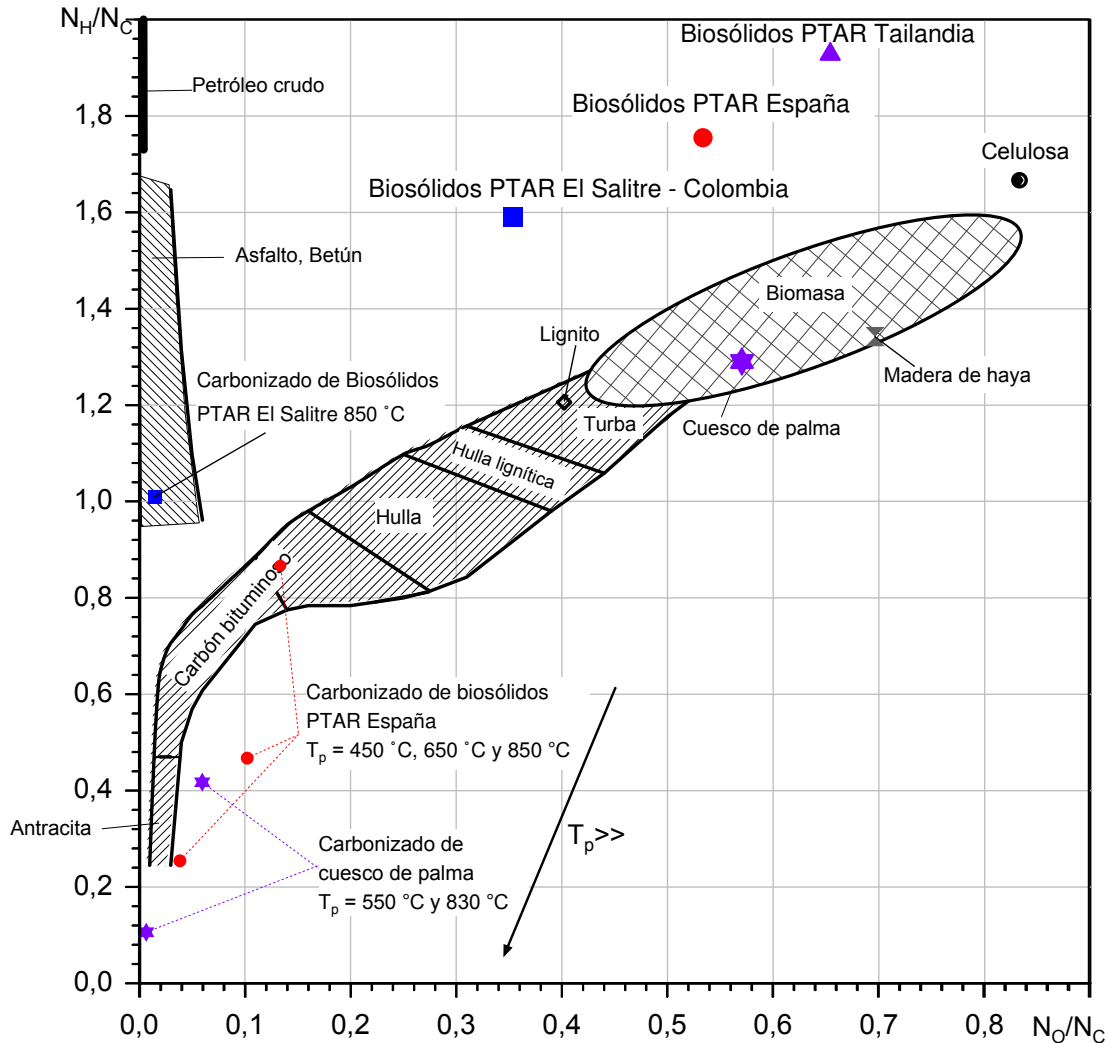


Figura 3-2: Diagrama de van Krevelen mostrando comparativamente la ubicación de los biosólidos del presente estudio.

sumergida en un baño de agua a 25 °C. El poder calorífico superior de la muestra de biosólidos se determina en función del cambio de temperatura del agua durante el proceso de combustión.

El poder calorífico inferior en base seca ($q_{\text{net,d}}$) se determina a partir del valor del poder calorífico superior en base seca ($q_{\text{gr,d}}$) mediante la ec. (3-1). Para la entalpía de evaporación del agua $\Delta h_{\text{vap,H}_2\text{O}}$ se utiliza el valor a 25 °C de 2,44 MJ/kg y para el contenido de hidrógeno h_d , el valor reportado en la tabla 3-3:

$$q_{\text{net,d}} = q_{\text{gr,d}} - 0,09h_d \Delta h_{\text{vap,H}_2\text{O}}. \quad (3-1)$$

Tabla 3-4: Poder calorífico superior e inferior en base seca para los biosólidos de la PTAR El Salitre. Valor experimentales y por correlaciones a partir del análisis elemental de la **tabla 3-3**.

	$q_{gr,d}/\text{MJ}/\text{kg}$	$q_{net,d}/\text{MJ}/\text{kg}$	Error correlación ¹ / %
Experimental	11,30	10,51	—
Boie ²	12,66	11,86	12,02
Demirbas ²	11,80	11,01	4,42
Jenkins ²	10,13	9,34	-10,37
Sheng ²	10,25	9,46	-9,27
Tillman ²	10,21	9,42	-9,62
IGT ²	11,46	10,67	1,43
Channiwala ³	11,47	10,68	1,53

¹ Error calculado con base en el poder calorífico superior experimental.

² Correlación experimental presentada en Sheng y Azevedo [79].

³ Correlación experimental presentada en Channiwala y Parikh [14].

En la **tabla 3-4** se presentan los valores del poder calorífico superior en base seca obtenidos experimentalmente y los calculados a partir de diferentes correlaciones experimentales. Los resultados del análisis último requeridos para la aplicación de las correlaciones experimentales se toman de la **tabla 3-3**. La **tabla 3-4** presenta adicionalmente el valor del poder calorífico inferior en base seca calculado de acuerdo a la ec. (3-1) y el error de las correlaciones calculado con base en el valor experimental del poder calorífico superior en base seca. El poder calorífico inferior en base seca de los biosólidos utilizados en el presente trabajo se encuentran en el intervalo reportado en la literatura para biosólidos de diferentes orígenes entre 7 MJ/kg y 15 MJ/kg [33, 52, 56, 77]. Las correlaciones experimentales de Channiwala y del IGT presentan los errores más bajos en relación al valor experimental, mientras que la correlación de Boie presenta el error más alto. La correlación de Channiwala [14] encuentra mayor aplicación por lo que se presenta a continuación:

$$q_{gr,d} = 349,1 c_d + 1178,3 h_d + 100,5 s_d - 103,4 o_d - 15,1 n_d - 21,1 A_d. \quad (3-2)$$

El poder calorífico de los biosólidos en base seca es menor al poder calorífico típico de diversos tipos de biomasa sólida, que se encuentra en el rango

entre 17 MJ/kg y 22 MJ/kg [38]. Esto se debe al contenido alto de ceniza de los biosólidos en comparación con otros tipos de biomasa sólida. El alto contenido de humedad de los biosólidos también afecta considerablemente su poder calorífico. La influencia del contenido de humedad y el contenido de ceniza en el poder calorífico inferior se cuantifica por medio de la conversión del valor en base seca (ad) y en base seca y libre de ceniza (daf), de acuerdo a las ec. (3-3) y (3-4). El poder calorífico superior (en base ad) se calcula a partir de la ec. (3-5):

$$q_{\text{net,ad}} = q_{\text{net,d}} \left(\frac{100 - M_{\text{ad}}}{100} \right) - \Delta h_{\text{vap,H}_2\text{O}} \frac{M_{\text{ad}}}{100}, \quad (3-3)$$

$$q_{\text{net,daf}} = q_{\text{net,d}} \left(\frac{100}{100 - A_{\text{d}}} \right), \quad (3-4)$$

$$q_{\text{gr,ad}} = q_{\text{gr,d}} \left(\frac{100 - M_{\text{ad}}}{100} \right). \quad (3-5)$$

En la **figura 3-3 a)** se presenta la variación del poder calorífico superior e inferior de los biosólidos con el contenido de humedad calculado a partir de las ec. (3-5) y (3-3). En la figura se indica la alta influencia del contenido de humedad en el valor del poder calorífico. Para una humedad de 66,7%, correspondiente al valor inicial de humedad de los biosólidos del presente estudio, el poder calorífico inferior es de tan solo 1,87 MJ/kg. Para un valor de humedad de 81,1%, la energía contenida en el material orgánico es completamente utilizada en la evaporación de la humedad de los biosólidos y su poder calorífico inferior es cero.

En la **figura 3-3 b)** se muestra la variación del poder calorífico inferior con el contenido de ceniza para los biosólidos estudiados en base seca y con humedades de 66,7% y 9,9%, los cuales corresponden al valor inicial de los biosólidos y al obtenido después del pretratamiento de secado, respectivamente.

3.4. Metales pesados

La determinación del contenido de los metales pesados se realiza por medio de análisis de espectroscopia de absorción atómica. En la **figura 3-4** se presentan los resultados obtenidos para los biosólidos estudiados en el presente trabajo (PTAR El Salitre) junto con la concentración máxima

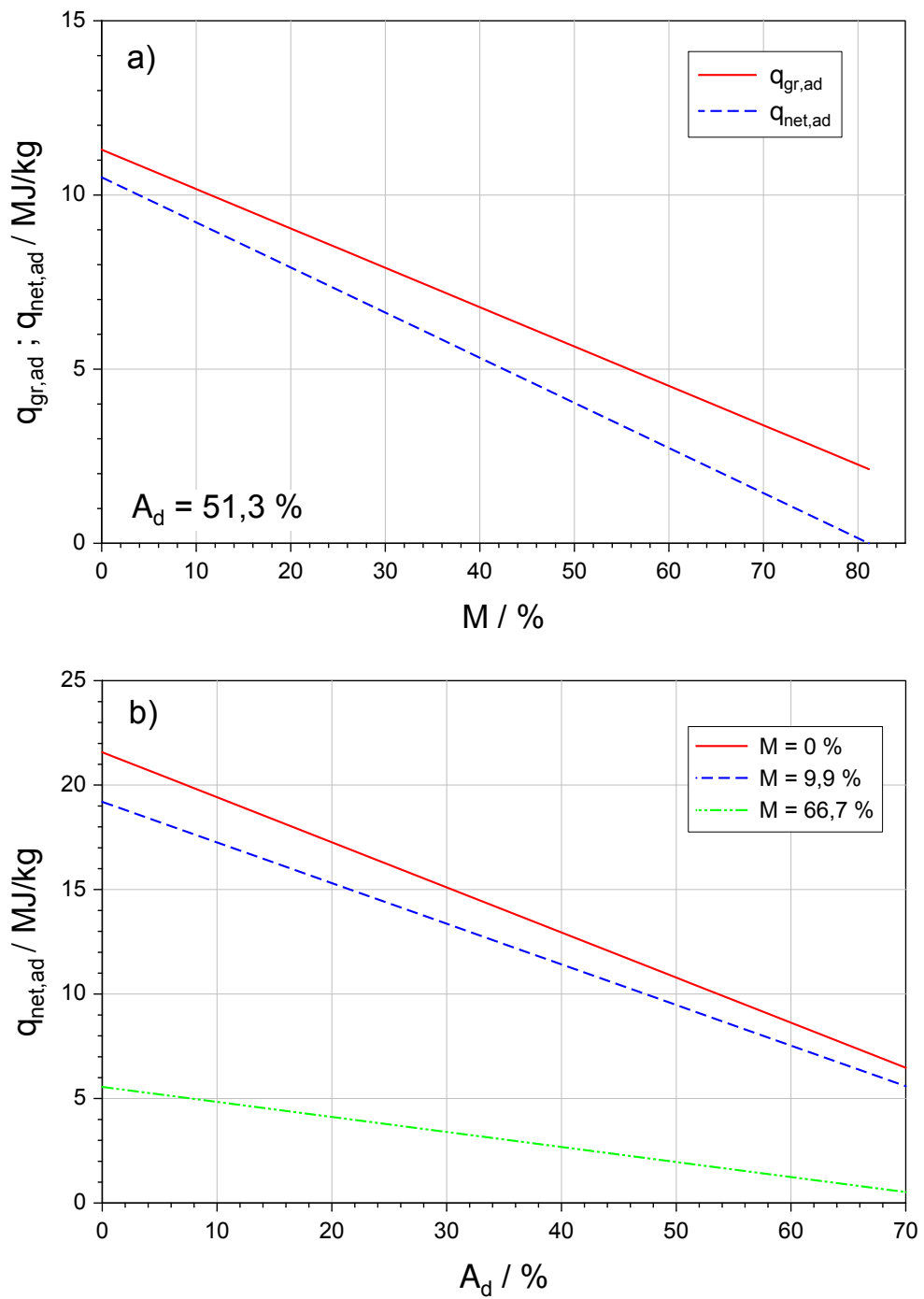


Figura 3-3: Poder calorífico superior e inferior en función de (a) el contenido de humedad y (b) el contenido de ceniza de los biosólidos.

permitida para aplicaciones agrícolas en Colombia, EUA, Alemania y Finlandia, según la **tabla 2-2**. Los contenidos de Ni, Cd y Hg se encuentran por debajo de los valores límite para todos los países mientras que el Cr, Cu y Pb se encuentran por encima de los valores permitidos en Finlandia. Este país y Bélgica presentan la regulación más estricta para todos los metales pesados. El contenido de zinc se encuentra por encima de los límites máximos según la regulación de todos los países.

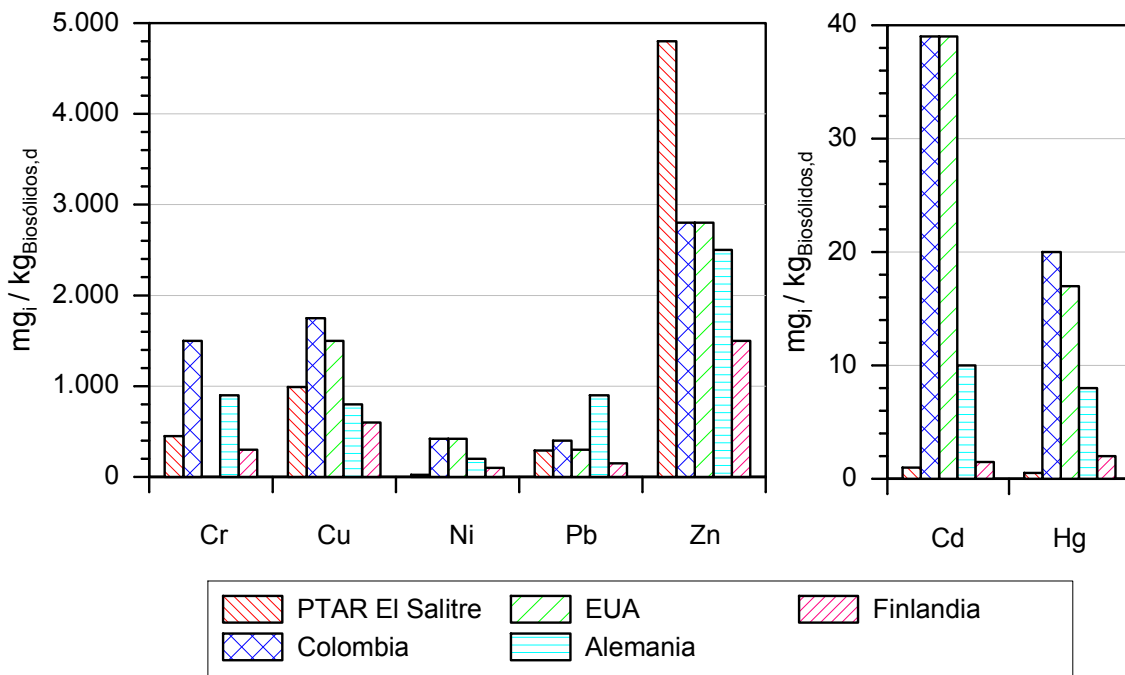


Figura 3-4: Contenido de metales pesados de los biosólidos de la PTAR El Salitre y valores máximos permitidos según normatividad de diferentes países (presentados en la **tabla 2-2**).

3.5. Densidad a granel de la materia prima

La densidad a granel de los biosólidos (en su estado ad) se mide de acuerdo al procedimiento descrito en la norma ASTM 2854. Los biosólidos se transportan a través de una banda vibratoria horizontal a una bureta graduada de 100 ml con una velocidad de 1,0 ml/s. La densidad a granel corresponde al valor de la masa depositada en la bureta dividida por el volumen de la misma. Para los biosólidos analizados el valor calculado es de 565,5 kg/m³.

4 Sección experimental

Se utilizan tres montajes experimentales para realizar los siguientes análisis: de distribución de los productos de la pirólisis de biosólidos según la norma ISO 647; de las reacciones primarias de la pirólisis de biosólidos mediante termogravimetría y de las reacciones secundarias mediante dos reactores de lecho fijo acoplados secuencialmente para la reducción de los alquitranes en la fase volátil de la pirólisis. En este capítulo se realiza la descripción de los equipos usados, el plan y los procedimientos experimentales empleados.

4.1. Equipos

4.1.1. Distribución de productos de pirólisis en retorta

La distribución de productos de la pirólisis de biosólidos se realiza de acuerdo al procedimiento establecido en la norma ISO 647 [50]. Este estándar proporciona un método para la determinación de la masa de los productos obtenidos a partir de la pirólisis de carbones con alto contenido de materia volátil. En el presente trabajo se aplica para la pirólisis de biosólidos y se implementa complementariamente un sistema para la recolección del gas. En la **figura 4-1** se presenta un esquema del montaje utilizado. A continuación se realiza una descripción de los diferentes elementos que lo conforman. La numeración en el texto corresponde a la numeración presentada en la figura.

Retorta: es de aluminio fundido y tiene un diámetro interno de 50 mm y una altura total de 80 mm (1). La geometría detallada se presenta en la norma ISO 647.

Sistema de calentamiento: la retorta (1) se calienta mediante un quemador Bunsen (2) ubicado en la parte inferior. El control de calentamiento se realiza de manera manual teniendo en cuenta que la lectura del termopar

tipo K (3) ubicado en la retorta se ajuste al programa de calentamiento indicado en la norma ISO 647 (ver la sección 4.2.1).

Recolección del producto líquido: se realiza usando un matraz de vidrio (4) que se encuentra sumergido en un baño de enfriamiento (5), que usa agua a una temperatura entre 10 °C y 15 °C.

Recolección del producto gaseoso: la fracción gaseosa se hace pasar a través de un filtro (6) con el propósito de atrapar las trazas de productos condensables que aún quedan en la corriente gaseosa. Los gases se conducen seguidamente a un recipiente (7) de recolección donde se almacenan manteniendo la presión constante durante toda la prueba. El control de la presión se realiza con la apertura y el cierre manual de la válvula (8), que permite la salida de agua del recipiente. La lectura de la presión del sistema se obtiene por medio del manómetro de tubo de vidrio en U (9) ubicado después del filtro (6), a la entrada del tanque de almacenamiento.

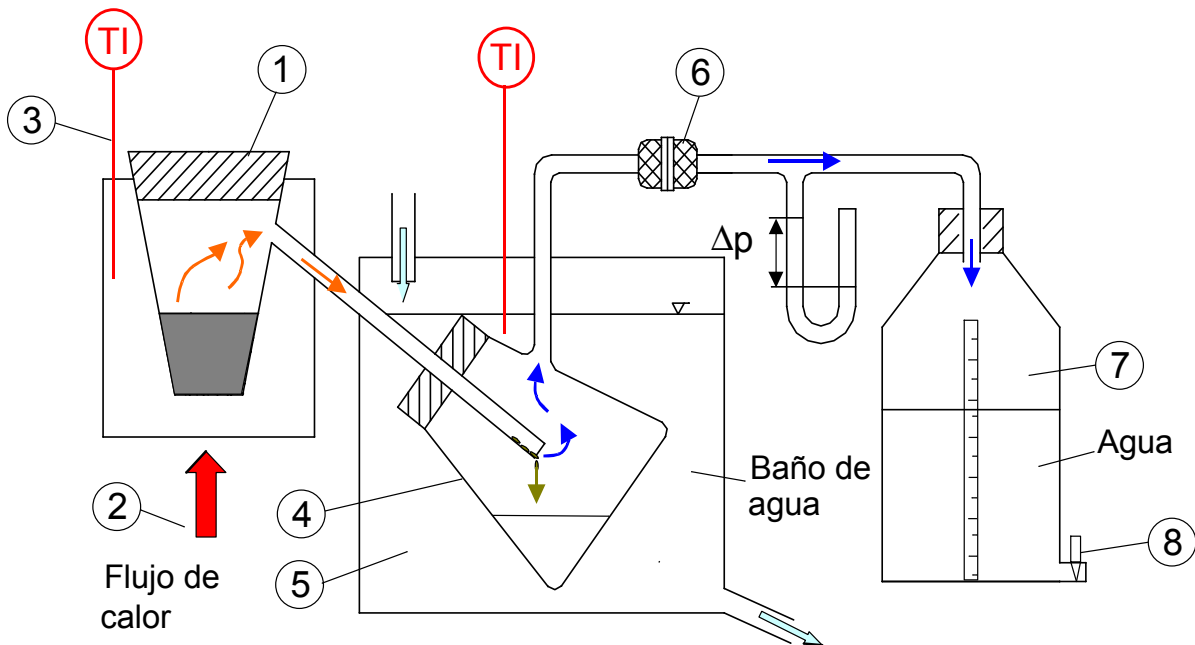


Figura 4-1: Montaje de la prueba según la norma ISO 647 con sistema de recolección de gas. Adaptado de [38].

4.1.2. Pirólisis en equipo de termogravimetría

En la **figura 4-2** se muestra esquemáticamente el equipo de termogravimetría utilizado. Este montaje permite el procesamiento de muestras hasta de 10 gramos de biomasa, generando muestras de gas suficientes para el análisis en continuo de su composición y de productos sólidos para los análisis posteriores de caracterización. El sistema lo conforman un reactor; una balanza que permite medir en forma continua la variación de la masa de la muestra en función del tiempo; un sistema de análisis en continuo de gases (H_2 , CO , CO_2 , CH_4) y un medidor del caudal de gas. Se mide en continuo la concentración del oxígeno en la corriente de gas para asegurar la presencia de una atmósfera inerte durante la experimentación. A continuación se describen los componentes del sistema de acuerdo a la enumeración incluida en la **figura 4-2**.

Sistema de calentamiento: este sistema (7) está conformado por un horno tubular marca Heraeus, referencia ROF 7/50, con 2,6 kW de potencia eléctrica, que permite alcanzar una temperatura máxima de 1300 °C. El horno cuenta con un orificio cilíndrico de 80 mm de diámetro y 610 mm de longitud ubicado en su eje central en el que se instala el reactor (5). La temperatura del horno se regula por medio de un controlador de la marca Eurotherm de referencia 818P que permite configurar programas de calentamiento a diferentes tasas de calentamiento y temperaturas finales.

Reactor: se emplea un reactor tubular de vidrio de cuarzo (5), con diámetro externo de 50 mm, espesor de pared de 2 mm y 900 mm de longitud total. El reactor tiene en su parte inferior una disminución en su diámetro a 40 mm. El reactor se ubica en el horno por medio de un apoyo inferior de grafito (8) y se centra radialmente por medio de cuatro tornillos prisioneros equidistantes (9), ubicados en la parte superior de la estructura. En la parte superior del reactor se instala una pieza cónica de vidrio de cuarzo (6) para disminuir el área transversal del reactor y disminuir el tiempo de permanencia de los productos gaseosos en el reactor. Estas condiciones contribuyen a evitar las reacciones secundarias en la fase volátil. A esta pieza cónica se conecta una entrada de gas de arrastre que evita la entrada de aire o la salida de la fase volátil por el orificio a través del cual pasa el soporte (14), conectado a la balanza y sostiene el crisol.

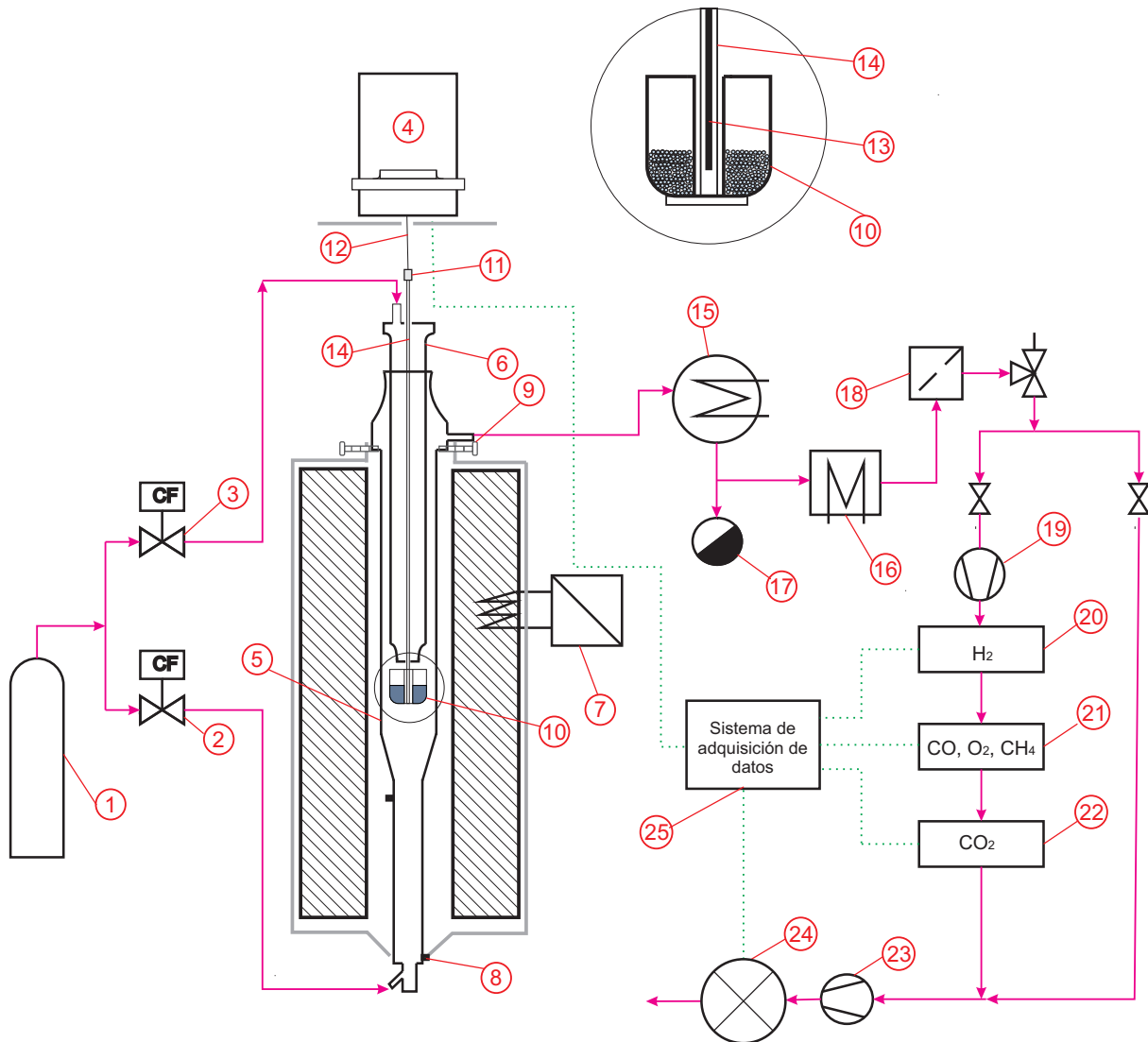


Figura 4-2: Esquema del sistema de termogravimetría (TGA) con análisis en continuo de los gases generados (EGA).

Crisol: el crisol (10) tiene una capacidad volumétrica aproximada de 10 cm^3 y posee un orificio central que permite su apoyo en la base de un soporte cilíndrico concéntrico (14). Este soporte (14) es un cilindro de vidrio de cuarzo con diámetro externo de 4 mm y espesor de 1 mm. En el interior del soporte cilíndrico (14) se instala un termopar (13) tipo K (Cr-Al/Al-Ni), que permite la medición de la temperatura en la parte central donde se encuentra la muestra (10) dentro del crisol. No se presenta contacto físico entre la muestra y el termopar. En experimentos de calibración, bajo las condiciones de calentamiento de los biosólidos en esta campaña experimen-

tal, se detectan diferencias de máximo 3 K entre la señal de este termopar y uno ubicado directamente en contacto con la muestra.

Balanza: la medición de la masa se realiza con una balanza analítica marca Bosh referencia SAE200 con capacidad máxima de 210 g y resolución de 0,1 mg. La balanza (4) está acoplada al crisol que contiene la muestra a través de la cadena (12) que se acopla al soporte de teflón (11). La medición de la masa de la muestra se realiza en forma continua durante todo el proceso.

Alimentación del flujo de arrastre: como gas de arrastre se utiliza nitrógeno (N_2) grado 5.0 proveniente de un cilindro de gas. La dosificación se realiza por medio de dos reguladores de flujo másico (2) y (3), marca Brooks Instruments, con capacidades máximas de 1 l/min y 5 l/min, respectivamente. El suministro de nitrógeno se realiza por la parte inferior del reactor con un valor de 1,5 l/min. Por la parte superior del reactor se suministra un flujo de 0,3 l/min para realizar el sello de la pieza cónica como se indica en la descripción del reactor.

Sistema de enfriamiento de gases: el producto gaseoso generado en la pirólisis y el gas de arrastre se transportan fuera del reactor por la parte superior y se conducen a un sistema de enfriamiento y condensación de volátiles. Este está compuesto por un intercambiador (15) de tubos concéntricos con un sistema de recolección de condensados (17) y un baño de agua (16) con temperatura < 0 °C. La fase gaseosa remanente es conducida hacia un filtro (18) de lana de vidrio donde permanece la fracción condensable que aún se encuentre en la corriente de gas.

Medición de la composición de la fase gaseosa: una fracción del gas libre de sustancias condensables de aproximadamente 0,7 l/min es conducida a través de un sistema de analizadores de gases en continuo de la marca Maihak. La otra fracción se conduce a través de una bifurcación. Para la medición de la fracción volumétrica de H_2 se cuenta con un analizador referencia Thermor610 (20) con límite superior de detección de 1 %. Las fracciones volumétricas de CO, CH_4 y O_2 se obtienen por medio de un analizador de referencia Multor610 (21) con límites de detección de 15 % para CO y CH_4 y 25 % para O_2 . La fracción volumétrica de CO_2 se mide con un analizador referencia Unor610 (22) cuyo límite de detección es de

5%. El sistema de análisis de gases contiene una bomba de succión (19), la cual suministra el flujo constante de gas requerido por los analizadores.

Medición del flujo de gases: el flujo volumétrico del gas se mide con un medidor de flujo tipo tambor (24) marca Ritter modelo TG3, con un caudal mínimo de medición de 5 l/h y máximo de 360 l/h, y una precisión de $\pm 0,2\%$. A la salida del medidor, el flujo del gas es conducido hacia el ambiente por medio de una bomba de succión (23).

Sistema de adquisición de datos: (25) para el almacenamiento y el procesamiento de las variables del proceso se utiliza un módulo de adquisición de datos Hewlett Packard 34970A que envía las señales a un computador. Se procesan las señales de la balanza, de los analizadores de gases, del contador de gases y de los termopares instalados en el sistema.

4.1.3. Conversión de alquitranes

El equipo implementado para el estudio de las reacciones secundarias de conversión de alquitranes se muestra en la **figura 4-3**. A continuación se describen los diferentes elementos del sistema de acuerdo a la enumeración en la **figura 4-3**.

Sistema de calentamiento: el calentamiento se realiza mediante dos hornos tubulares independientes con controladores de temperatura marca Horst (4) y (5).

Reactor: el reactor (3) es de vidrio de cuarzo de diámetro interno de 42 mm y longitud total de 850 mm. Este se encuentra dividido en dos secciones separadas por un tubo de cuarzo (6) de 39 mm de diámetro. En la **figura 4-4** se presenta la configuración detallada del reactor. La muestra de biosólidos se ubica en la primera sección del reactor en donde ocurre el proceso de pirólisis y se generan los productos sólidos y volátiles. La fase volátil es arrastrada hacia la segunda sección del reactor en la cual ocurre la descomposición de los alquitranes en condiciones isotérmicas y en presencia (o no) de un lecho de material carbonizado. Por la parte superior del reactor se realiza la alimentación del gas de arrastre.

Alimentación del flujo de arrastre: el gas de arrastre es nitrógeno (N_2)

grado 5.0 proveniente de un cilindro de gas (1). El flujo de gas de arrastre se controla por medio de una válvula (2) accionada por solenoide. La apertura de la válvula es regulada variando el voltaje en el solenoide, que a su vez es suministrado por un controlador de la marca Hi-Tec. Previo a la realización del plan experimental la válvula es calibrada utilizando el medidor de tambor (18) que se describe más adelante.

Recolección de productos líquidos y enfriamiento de gases: el flujo de gases es conducido hacia la salida del reactor y dirigido a los sistemas de condensación y análisis por medio de la bomba de succión (12). El flujo de gas pasa a través del intercambiador de calor (7), donde se realiza el enfriamiento de los gases y la condensación y dilución de los alquitranes en isopropanol. El intercambiador de calor posee un sistema de recirculación de agua de refrigeración ($T = 2\text{ }^{\circ}\text{C}$) compuesto por una bomba (8) y un enfriador (11). Los alquitranes diluidos en isopropanol son recolectados en un matraz esférico (10). Los gases no condensables se dirigen al intercambiador de calor (9), que es mantenido a una temperatura constante de $4\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Medición de la composición de la fase gaseosa: posteriormente al enfriamiento, una fracción de la corriente gaseosa es dirigida hacia el sistema de análisis de gases. Se emplea un analizador de gases de la marca Hartmann Braun, referencia Uras 10E (17) para la determinación de la fracción de CO , CO_2 , CH_4 y O_2 y un analizador de referencia Rosemount NGA 2000 (16) para el H_2 . La bomba de succión (15) y el filtro de gases (13) y la válvula reguladora (14), ubicados a la entrada del sistema, aseguran el suministro y la calidad del flujo de gas requerido por los analizadores.

Medición del flujo de gases: luego del análisis de los gases, los flujos se unen y se llevan hacia el contador de gases (18). El equipo utilizado es un medidor de flujo tipo tambor, de marca Ritter modelo TG3, con un caudal mínimo de 5 l/h y máximo de 360 l/h , con una precisión de $\pm 0,2\%$. El flujo de gas se conduce finalmente al sistema de extracción del laboratorio.

Sistema de adquisición de datos: las señales de los analizadores de gases, el contador de gases y los termopares son adquiridas y almacenadas para su procesamiento posterior mediante un módulo de adquisición de datos Hewlett Packard 34970A conectado a un computador.

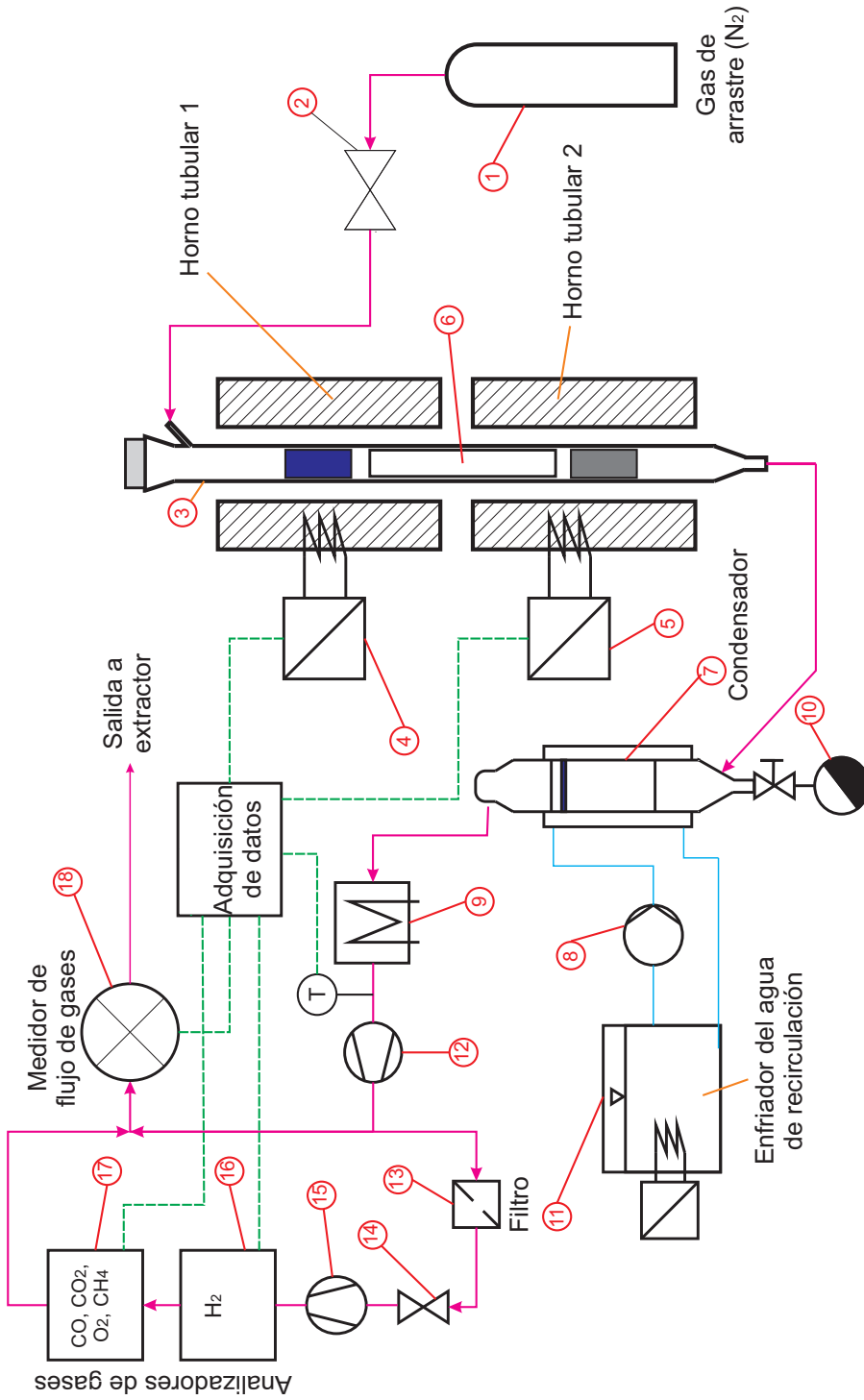


Figura 4-3: Diagrama de flujo del montaje experimental para el estudio de las reacciones secundarias de conversión de alquitranes generados durante la pirólisis de biosólidos.

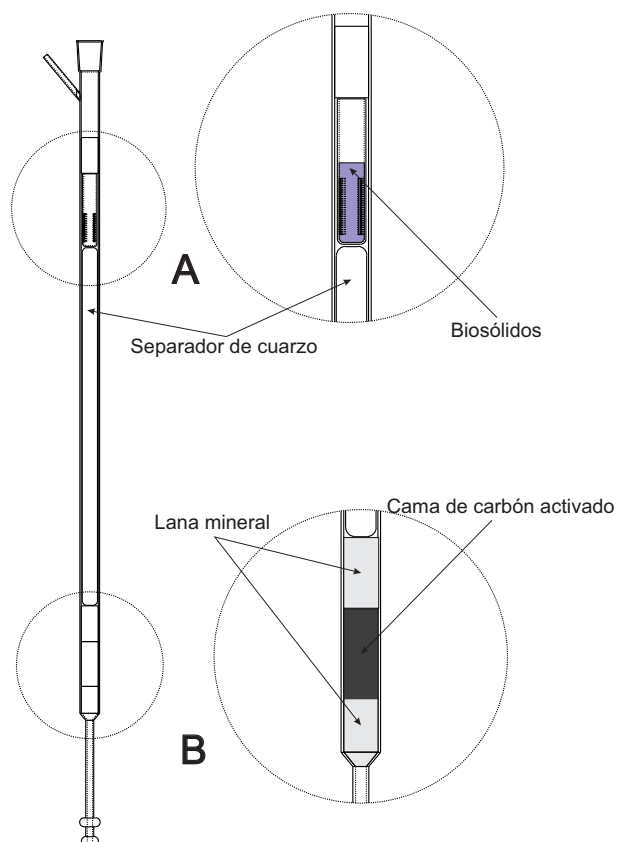


Figura 4-4: Detalle del reactor utilizado en el montaje para el estudio de las reacciones secundarias de conversión de alquitranes.

4.2. Condiciones y plan experimental

4.2.1. Distribución de productos de pirólisis en retorta

La muestra utilizada durante la experimentación es sometida a un secado adicional al indicado en el capítulo 3 con el cual se alcanza un contenido de humedad de $M = 2,8\%$. La masa de biosólidos secos usada con este valor de humedad es de $m = 34,32\text{ g}$. El tamaño de grano se encuentra entre $0,2\text{ mm}$ y 1 mm .

La muestra se somete al programa de calentamiento establecido en la norma ISO 647. Este se presenta en la **figura 4-5**. El calentamiento se realiza en un tiempo total de 80 min hasta la temperatura final de 520 °C . En la misma figura se presenta la tasa de calentamiento. Esta tiene un comportamiento aproximadamente lineal con un valor promedio de $4,5\text{ K/min}$.

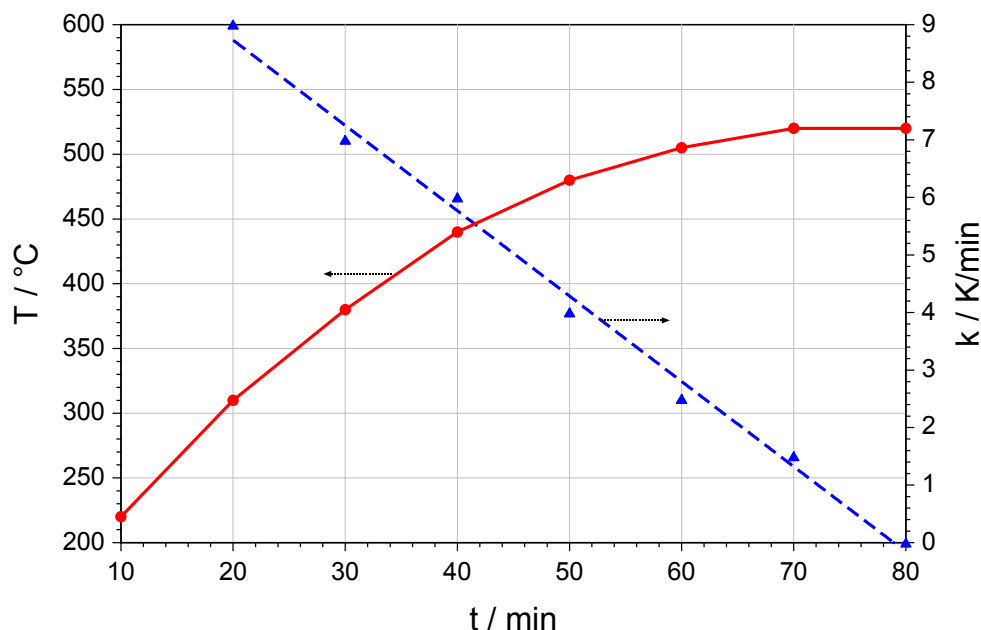


Figura 4-5: Programa de calentamiento establecido en la norma ISO 647 y tasa de calentamiento calculada.

4.2.2. Pirólisis en equipo de termogravimetría

El procesamiento de la muestra de biosólidos en el equipo de termogravimetría incluye una etapa inicial de secado a 105 °C por un tiempo aproximado de 30 min, seguida de una etapa de calentamiento de acuerdo a las condiciones de la tasa de calentamiento y temperatura máxima preestablecidas. El tiempo de estabilización inicial se sostiene hasta que no se registre disminución del peso de la muestra debido a la pérdida la humedad contenida en ella. La temperatura máxima se mantiene por un período de 1 h. Para los experimentos se utiliza una masa de 1 g de biosólidos secos con tamaño de grano $d_p < 2$ mm. La temperatura final de la pirólisis es de 950 °C. Se realizan experimentos con tasa de calentamiento de 3 K/min y 10 K/min.

4.2.3. Conversión de alquitranes

La evaluación de las reacciones de conversión de los alquitranes se realiza usando un lecho de carbón activado en la parte inferior (o segunda etapa del reactor). Este carbón activado se ha producido a partir del proceso de gasi-

Tabla 4-1: Plan experimental utilizado en la segunda parte del reactor para evaluar las reacciones de conversión de los alquitranes.

Experimento	$T / ^\circ\text{C}$	$\dot{V} / \text{l/min}$	H / mm	t / s
E01	800	0,75	N.A. ¹	N.A. ¹
EC03	800	0,75	50	0,694
EC03R	800	0,75	50	0,694
EC04	900	0,75	50	0,635
EC05	700	0,75	50	0,765
EC06	650	0,75	50	0,807
EC07	800	2,25	50	0,231
EC08	800	1,125	25	0,231

¹ No aplica. Experimento llevado a cabo sin lecho de carbón activado en la parte inferior del reactor.

ficación de cuesco de palma de aceite con vapor de agua a una temperatura de 820 °C. El área superficial BET asciende a 923 m²/g. Las condiciones de procesamiento para la pirólisis de biosólidos realizada en la parte superior del reactor, correspondiente a la primera etapa del reactor, se mantienen constantes así: la tasa de calentamiento durante la pirólisis es 10 K/min.; la temperatura máxima de la pirólisis es 1000 °C y la masa de biosólidos es de 10 g con humedad del 2%. En esta primera sección se lleva a cabo el calentamiento desde la temperatura ambiente hasta la temperatura del proceso sin una etapa de secado, ya que las muestras son secadas previamente.

La variación de parámetros para el estudio de la degradación de alquitranes se realiza en la parte inferior del reactor. En la **tabla 4-1** se presenta el plan experimental realizado. Se lleva a cabo un experimento inicial sin lecho de carbón activado (E01) con el fin de cuantificar la generación de productos y la composición del gas generado. Los resultados de este experimento constituyen los valores base a partir de los cuales se calcula la conversión. Los experimentos con variación de la temperatura del lecho, el tiempo de residencia y el área disponible para la reacción (Experimentos EC03 a EC08) se realizan seguidamente. La repetibilidad en los resultados se evalúa por medio de los experimentos EC03 y EC03R, realizados con las mismas condiciones. La temperatura de craqueo se varía entre 650 y 900 °C

en los experimentos EC06, EC05, EC03 y EC04. La variación del tiempo de residencia se obtiene cambiando el flujo del gas de arrastre, manteniendo la temperatura y altura de la cama de carbón activado constantes. El tiempo de residencia se varía entre 0,23 s ($\dot{V} = 2,25$ l/min) y 0,69 s ($\dot{V} = 0,75$ l/min) para 800 °C y 50 mm de altura de lecho. El área superficial disponible para el desarrollo de las reacciones de degradación se modifica al variar la altura del lecho de carbón activado. Se realiza la variación de la altura de la cama de carbón activado entre 25 mm y 50 mm a una temperatura del lecho fijo de 800 °C; simultáneamente se ajusta el flujo del gas de arrastre para que el tiempo de residencia permanezca constante (experimentos EC07 y EC08).

4.3. Procedimiento experimental

4.3.1. Distribución de productos de pirólisis en retorta

El procedimiento descrito en la norma ISO 647 se resume a continuación. La enumeración mencionada en la descripción corresponde a la incluida en la **figura 4-1**.

Preparación y montaje: se realiza la limpieza de todos los elementos previamente al experimento y se lleva a cabo el calentamiento de la retorta (1) a 520 °C durante 20 minutos para eliminar cualquier resto de material orgánico presente de experimentos anteriores. Se lleva a cabo la medición de la masa de los elementos y se realiza su montaje de acuerdo a la **figura 4-1**. Luego se deposita la muestra de biosólidos en la retorta (1), se sella y se pesa.

Desarrollo del experimento: se inicia el programa de calentamiento de la muestra según se indica en la **figura 4-5**. Durante el calentamiento se realiza intermitentemente la apertura y cierre de la válvula de salida de agua (8) para mantener la presión del sistema estable de acuerdo a la lectura del manómetro (9). La fase gaseosa generada se recolecta en el recipiente (7) a través de la evacuación de agua por la parte inferior del depósito.

Desmontaje de elementos: luego de finalizar el calentamiento de la muestra se remueven la retorta (1) y el matraz (4). Se dejan enfriar por 10

minutos para permitir que los productos condensables que eventualmente se encuentran en la conexión entre la retorta (1) y el matraz (4) puedan ser evacuados. También se realiza el desmontaje del recipiente (7) de recolección de gases, el filtro (6) y todas las conexiones del sistema.

Recolección de muestras: cuando los elementos del sistema alcanzan la temperatura ambiente se realiza la recolección y pesaje de las muestras. Los productos sólidos se remueven de la retorta (1) y se pesan. La masa de los productos líquidos se obtiene a partir del pesaje del recipiente (4), las conexiones del sistema y el filtro (6). Se determina el volumen del gas generado a partir de la lectura del agua desplazada en el recipiente de recolección de gas y se toman muestras del gas en bolsas Tedlar[®] para su análisis posterior.

Caracterización de productos: el contenido de agua en el producto líquido se determina por medio de destilación con xileno a 140 °C de acuerdo a la norma ASTM D95-05. La determinación de los contenidos de carbono, hidrógeno y oxígeno del carbonizado y del alquitrán se llevan a cabo en un analizador marca Carlo Erba, modelo 1106. No se realiza la determinación directa de los contenidos de oxígeno ni azufre en las muestras; para considerar la masa restante por diferencia se utiliza la relación $o_{daf}/(s_{daf}+o_{daf})$ con 0,104 para el carbonizado y 0,809 para los alquitranes. Esta relación fue verificada para análisis anteriores de muestras obtenidas del mismo lote de biosólidos.

El poder calorífico superior en base seca del carbonizado y del alquitrán se calculan utilizando la correlación de Mason y Gandhi (ec. 4-1) [59]:

$$q_{gr,d} = 340,95c_d + 1322,98h_d + 68,38s_d - 119,86(o_d + n_d). \quad (4-1)$$

Esta correlación se escoge porque fué desarrollada para la determinación del poder calorífico de carbones y sus carbonizados y se ajusta de manera apropiada a los alquitranes [57]. Adicionalmente presenta una mejor aproximación a información experimental para estos productos que la correlación de Channiwala [14] indicada en la Ec. (3-2) para los biosólidos.

El poder calorífico inferior y la densidad del producto gaseoso se calculan de acuerdo al procedimiento establecido en la norma DIN 51857 usando las ec. (4-2) y (4-3). La composición del producto gaseoso es determinada

por medio de la cromatografía de gases. El poder calorífico inferior $q_{\text{net},i}$ y el peso molecular M_i de los gases presentes en la mezcla se indican en la misma norma:

$$q_{\text{net}} = \sum_{i=1}^n y_i q_{\text{net},i}, \quad (4-2)$$

$$\rho_g = \sum_{i=1}^n y_i M_i. \quad (4-3)$$

Determinación de la masa de gas: la masa de gas se determina a partir del volumen del gas recolectado y la densidad de la mezcla de gases. Esta última se determina experimentalmente usando el método y aparato de Bunsen-Schilling y a partir de la ec. (4-3) [75].

4.3.2. Pirólisis en equipo de termogravimetría

El procedimiento para la ejecución de los experimentos de pirólisis de biosólidos se presenta a continuación; los elementos constituyentes del montaje se identifican según la enumeración incluida en la **figura 4-2**.

Experimento en blanco: se determina inicialmente el efecto de la fuerza de flotación del gas de arrastre sobre la medición de la masa de la muestra. Para ello se realiza el calentamiento del crisol sin muestra con una tasa de calentamiento de 3 K/min, temperatura final de 1000 °C y flujo de arrastre de 1,5 l/min (condiciones utilizadas en los experimentos de pirólisis). En la **figura 4-6** se muestran los resultados de esta medición, que verifican la variación de la masa de la muestra en función de la temperatura. Con esta información se genera un polinomio que permite calcular el cambio de la masa en función de la temperatura debido al efecto de la flotación. Con estos valores se realiza una corrección en la masa para los experimentos de pirólisis realizados.

Preparación del reactor y purga del sistema: se sitúa la muestra en el crisol y se determina su masa en una balanza analítica (precisión 0,1 mg). Se realiza el montaje del crisol con la muestra en el reactor garantizando alineación y concentricidad. Seguidamente se realiza la purga del sistema estableciendo el flujo de nitrógeno por medio de las válvulas (2) y (3). Este procedimiento se realiza hasta que la fracción de oxígeno detectado es menor a 0,01 % en volumen.

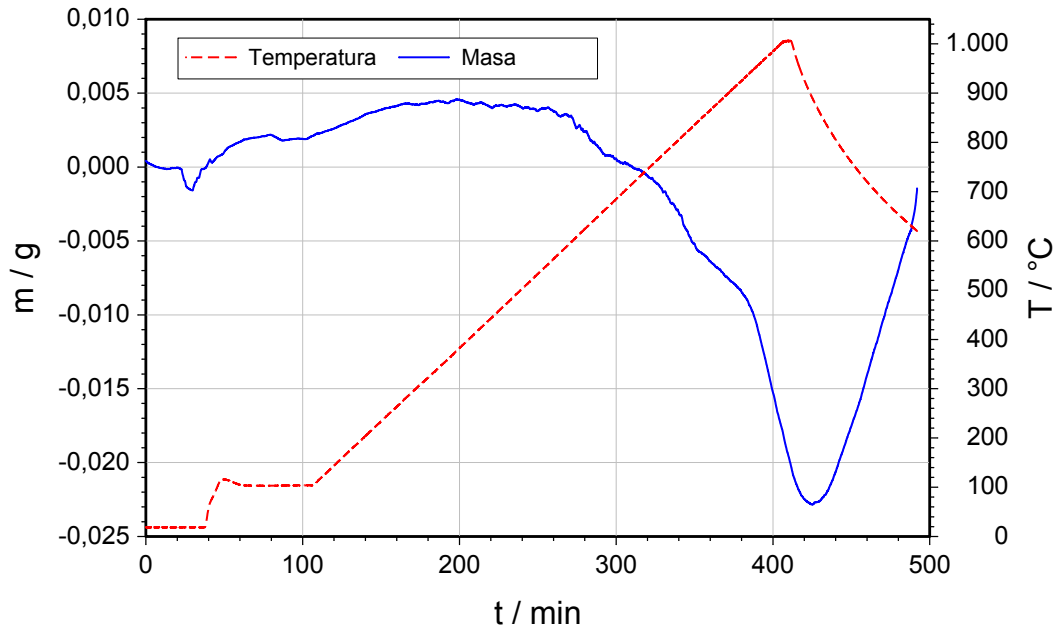


Figura 4-6: Efecto de la fuerza de flotación sobre el crisol en el equipo de termogravimetría ($\kappa= 10$ K/min).

Desarrollo del experimento: se lleva a cabo el programa de calentamiento establecido. Al terminar el experimento se desconecta el suministro de potencia eléctrica y se mantiene el flujo de arrastre hasta que la muestra alcance la temperatura ambiente. La muestra procesada se retira del reactor y se determina su masa final.

Determinación de la masa de gases generados: las señales de los analizadores de gases proporcionan la concentración volumétrica instantánea para cada una de las fracciones de gases medidas (y_{CO_2} , y_{CO} , y_{H_2} y y_{CH_4}). La determinación de las fracciones másicas se realiza bajo la suposición de que la mezcla de gases se comporta como un gas ideal. La masa total de gases ($w_g = w_{\text{CO}_2} + w_{\text{CO}} + w_{\text{H}_2\text{O}} + w_{\text{CH}_4}$) se obtiene a partir de la integración de cada una de las fracciones másicas obtenidas. El procedimiento detallado de análisis se describe en [38].

Determinación de la generación de los productos sólidos y líquidos: la fracción de carbonizado generado (w_p) no se puede determinar de manera independiente. La señal obtenida por la balanza (w_m) incluye la

masa de material orgánico que no ha reaccionado y el carbonizado formado. La formación de carbonizado se calcula bajo la suposición de que la relación entre el carbonizado y la masa que reacciona se mantiene constante durante todo el proceso de pirólisis. El procedimiento detallado de este cálculo se encuentra en [38]. La fracción de productos líquidos (w_{liq}) se calcula a partir de la diferencia entre la masa de la muestra (w_m) y la masa de gases generados (w_g).

4.3.3. Conversión de alquitranes

A continuación se describe el procedimiento para la ejecución de experimentos para el estudio de la conversión de alquitranes y para la determinación del contenido de alquitranes en las muestras generadas de productos líquidos. La identificación de los componentes del montaje experimental se refieren a la enumeración en las **figuras 4-3** y **4-4**.

Preparación del reactor: se introduce el material del lecho de carbón activado en la segunda sección del reactor. Este se ajusta con lana mineral, la cual actúa como homogeneizador del flujo de la fase volátil. Se introduce el separador de cuarzo y el crisol con la muestra de biosólidos en su parte superior. Se pesan los elementos introducidos en el reactor, incluido el carbón activado. Luego se instala el reactor sobre la estructura del sistema de calentamiento y se conecta con el flujo de arrastre en la parte superior y con el sistema de recolección de productos líquidos en la parte inferior. Se realiza la purga en el sistema hasta que la lectura del analizador de O_2 alcanza un valor menor a 0,04 % en volumen.

Programación del calentamiento: se realiza la programación del calentamiento de cada una de las dos etapas del reactor. Para la primera etapa se programan la tasa de calentamiento y temperatura máxima definidas en la sección 4.2.3. La temperatura máxima de pirólisis se mantiene por 1 h. En la segunda etapa se establece la temperatura del lecho de acuerdo al plan experimental de la **tabla 4-1**.

Desarrollo del experimento: se establece el flujo de arrastre de nitrógeno y se inicia el programa de calentamiento en la segunda etapa del reactor. Para garantizar una temperatura homogénea en el lecho de carbón activado, este se mantiene a la temperatura de procesamiento entre 35 y 40 min.

Pasado este tiempo se inicia el programa de calentamiento en la primera etapa llevándose a cabo la pirólisis de los biosólidos. Al finalizar el programa de calentamiento del primer reactor, se quita el suministro de potencia eléctrica en ambos reactores y se extraen los productos líquidos diluidos en isopropanol. El flujo de nitrógeno se mantiene hasta que la muestra del carbonizado en el primer reactor alcance la temperatura ambiente.

Determinación del contenido de alquitranes: la masa de alquitranes se determina por medio de separación por destilación en vacío en el montaje presentado en la **figura 4-7**. Los alquitranes diluidos en isopropanol son depositados en la probeta 1, que se encuentra a 55 °C. Por medio de una bomba de vacío (no presentada en la figura) se obtiene una presión absoluta de vacío de 0,1 bar. A estas condiciones el isopropanol y el agua presentes en la probeta 1 se evaporan y pasan a la parte superior del equipo, donde se enfrían y condensan. El condensado es conducido a la probeta 2. El enfriamiento se realiza por medio de un intercambiador de calor con agua de recirculación a 20 °C. El tiempo requerido en este proceso es cercano a 90 min. Posteriormente, se adicionan 20 ml de etanol a la probeta 1 y se realiza el procedimiento de destilación a las mismas condiciones, durante cerca de 20 min, con el fin de lograr la evaporación de trazas remanentes de isopropanol y agua. El procedimiento se repite hasta que la masa medida sea constante. El contenido de agua en la muestra de alquitranes diluidos en isopropanol se determina por medio de destilación con xileno como se describe en la sección 4.3.1.

Determinación de la conversión de alquitranes y su concentración en el flujo de gas: la conversión de alquitranes se calcula de acuerdo a la ec. (2-25). La fracción de alquitranes que entra al lecho corresponde al valor determinado en el experimento sin lecho de carbón activado (E01) y la fracción a la salida del lecho corresponde a la fracción de alquitranes determinada en los experimentos con lecho. La concentración de alquitranes en el flujo de gas se calcula con base en la fracción de alquitranes en la mezcla de gas y alquitrán (sin incluir el agua), según la siguiente ecuación:

$$C_{n,alq} = y_{alq}\rho_{n,alq}. \quad (4-4)$$

La determinación de la fracción volumétrica de alquitranes en la mezcla (y_{alq}) se realiza con base en las fracciones másicas del gas (w_g) y alquitranes (w_{alq}) determinadas experimentalmente. La masa molar requerida para

realizar la conversión de la fracción másica a fracción molar se determina a partir de la composición de cada uno de sus componentes. Para el gas, esta composición se determina experimentalmente durante la prueba mediante los analizadores de gases. Para los alquitranes se utilizan los valores reportados por Mendoza et al. [61] en su investigación con biosólidos del mismo origen al del presente trabajo. A partir de las fracciones de benceno, tolueno y naftaleno reportadas a temperaturas entre 700 y 900 °C se determinan el peso molecular (M_{alq}) y la densidad de los alquitranes (ρ_{alq}). Los resultados indican que no hay variaciones significativas de estas dos propiedades en el intervalo de temperatura evaluado y se utilizan los valores promedio de 80,71 g/mol (desviación estándar = 2,17) para el peso molecular y 3,60 kg/m³ (desviación estándar = 0,09) para la densidad.

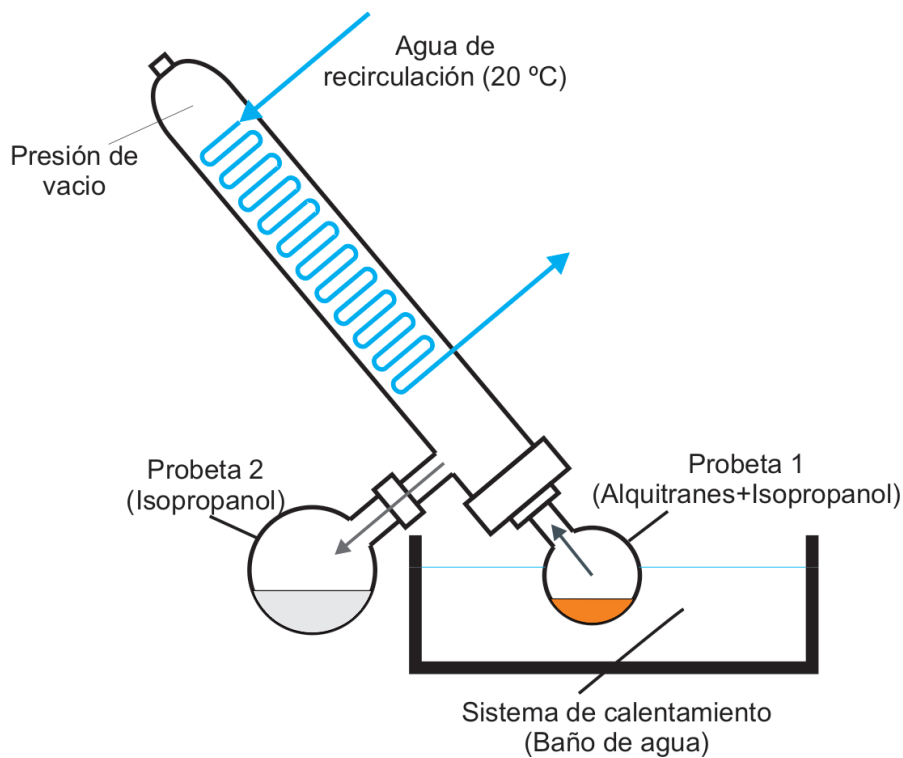


Figura 4-7: Montaje utilizado para la obtención de la masa de alquitranes libre de isopropanol y agua.

5 Análisis y discusión de resultados

5.1. Distribución de productos de pirólisis en retorta

Los resultados de la distribución de productos de la pirólisis de biosólidos de acuerdo a la Norma ISO 647 se muestran en la **tabla 5-1** en las diferentes bases de referencia para la masa de biosólidos usadas en el presente trabajo. A partir de los datos experimentales se obtiene una diferencia en el balance de 5,17% en base seca y libre de ceniza. Este valor se asigna a la fracción másica de alquitranes, ya que su determinación experimental presenta la mayor incertidumbre entre los productos. En la **figura 5-1** se presentan los resultados (en base ad) de manera gráfica, con ($M = 9,90\%$). El producto sólido está compuesto por el carbonizado y la ceniza presente originalmente en la materia prima. El producto líquido se compone de alquitrán (bioaceite) y el agua generada durante la pirólisis y la presente originalmente en la humedad de los biosólidos. Para las condiciones de la presente experimentación, el contenido mínimo de humedad en el alquitrán es de 9,7% el cual se determina a partir de las fracciones de agua y alquitrán en base seca presentados en la **tabla 5-1**.

Las fracciones de productos sólido, líquido y gaseoso obtenidas en base seca y libre de cenizas son similares a las de otras biomásas como el cuesco de palma de aceite, la fibra de palma de aceite y la cascarilla de café [38]. La principal diferencia radica en la distribución de las fracciones de alquitrán y agua en el producto líquido, que para las biomásas es de aproximadamente 1:1 mientras que para estas muestras de biosólidos es de 9,3:1. La distribución de productos se afecta considerablemente por el alto contenido de ceniza y humedad presentes originalmente en los biosólidos. Después del procesamiento, estos se encuentran en el carbonizado y en el producto líquido, afectando adicionalmente su contenido energético.

Tabla 5-1: Distribución de productos de la pirólisis de biosólidos de acuerdo a la norma ISO 647 . Valores en porcentaje másico

Producto	Base de referencia para la masa ¹			
	ar	ad	d	daf
Carbonizado	4,24	11,48	12,74	26,16
Gas	2,93	7,92	8,80	18,06
Alquitrán	8,17	22,09	24,52	50,35
Agua ²	0,88	2,38	2,64	5,43
Ceniza	17,08	46,22	51,30	0
Humedad	66,70	9,90	0	0

¹ ar = base como se recibe, ad = base como se determina, d = base seca, daf = base seca y libre de ceniza

² Agua generada durante la pirólisis.

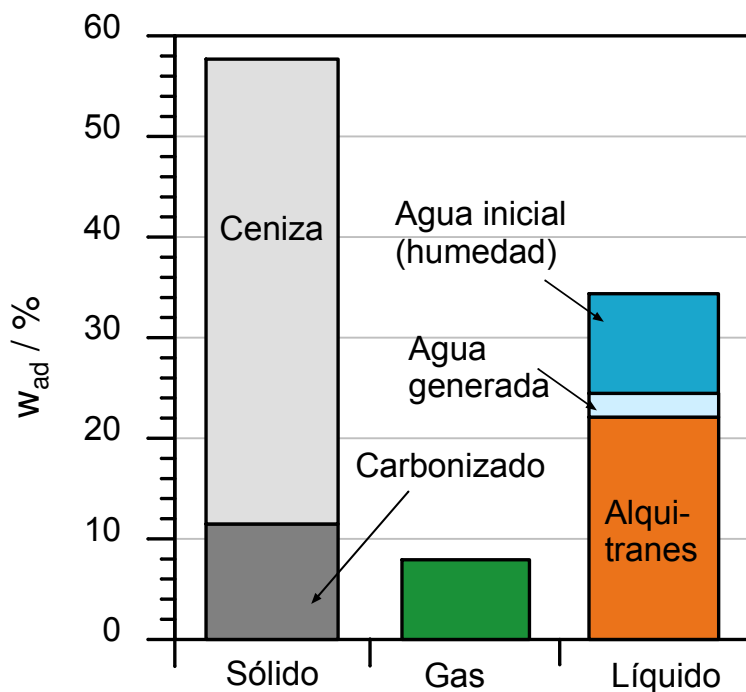


Figura 5-1: Fracciones en masa de los productos generados en la pirólisis de biosólidos según la norma ISO 647 (en base ad, $M = 9,90\%$).

En la **tabla 5-2** se presentan los resultados obtenidos para el análisis último del carbonizado y los alquitranes en base seca y libre de ceniza y el poder calorífico inferior en base seca y libre de ceniza. Este se determina a partir del poder calorífico superior en base seca calculado con la ec. (4-1) y la conversión usando las ec. (3-1) y (3-4). Los valores se encuentran dentro de los intervalos típicos encontrados para biosólidos. Los contenidos de azufre y oxígeno se determinan de acuerdo a las relaciones presentadas en la sección 4.3.1.

Tabla 5-2: Análisis último y poder calorífico del carbonizado y el alquitrán obtenidos a partir de la pirólisis de biosólidos de acuerdo a la norma ISO 647.

	Carbonizado	Alquitrán ¹
$c_{\text{daf}} / \%$	73,90	73,82
$h_{\text{daf}} / \%$	4,79	10,76
$n_{\text{daf}} / \%$	7,59	5,22
$o_{\text{daf}} / \%$	1,43	8,26
$s_{\text{daf}} / \%$	12,29	1,94
$q_{\text{net,daf}} / \text{MJ/kg}$	29,58	35,45

¹ Para el alquitrán las bases daf y db son iguales porque no contienen ceniza. Los valores no incluyen el agua generada durante la pirólisis.

En la **figura 5-2** se presenta la variación del poder calorífico inferior de los carbonizados con el contenido de ceniza y del producto líquido con el contenido de humedad. De acuerdo a la **tabla 5-1**, se establece que el contenido de ceniza del carbonizado es de 80 % ($w_{\text{A,d}} / (w_{\text{p,d}} + w_{\text{A,d}})$). El poder calorífico inferior del carbonizado se reduce en este mismo porcentaje de 29,58 MJ/kg (libre de ceniza) a 5,96 MJ/kg, como se indica en la **figura 5-2 a**). Para el caso del producto líquido, a partir de la **tabla 5-1** se determinan contenidos de humedad de 89 % (en base ar), 36 % (en base ad) y, como se indicó anteriormente, 9,7 % en base seca. En la **figura 5-2 b**) se indica el valor del poder calorífico para estas tres bases de referencia, con valores de 1,64 MJ/kg, 21,91 MJ/kg y 31,76 MJ/kg, respectivamente.

En la **tabla 5-3** identifica que el producto gaseoso es una mezcla de gases con mayores componentes CO_2 , CO , H_2 y CH_4 . En la misma tabla se

presentan el poder calorífico inferior determinado a partir de la ec. (4-2) y la densidad determinada a partir de la ec. (4-3) y experimentalmente por medio del método de Bunsen-Schilling. Composiciones similares a las obtenidas en el presente trabajo son reportadas por Jaramillo et al. [51] para pirólisis de biosólidos a 500 °C en un reactor de lecho fluidizado a nivel de laboratorio ($\dot{m} = 3 \text{ g/min}$). Trabelsi et al. [90] realizan pirólisis de biosólidos en un lecho fijo y reportan una concentración mayor de CH_4 .

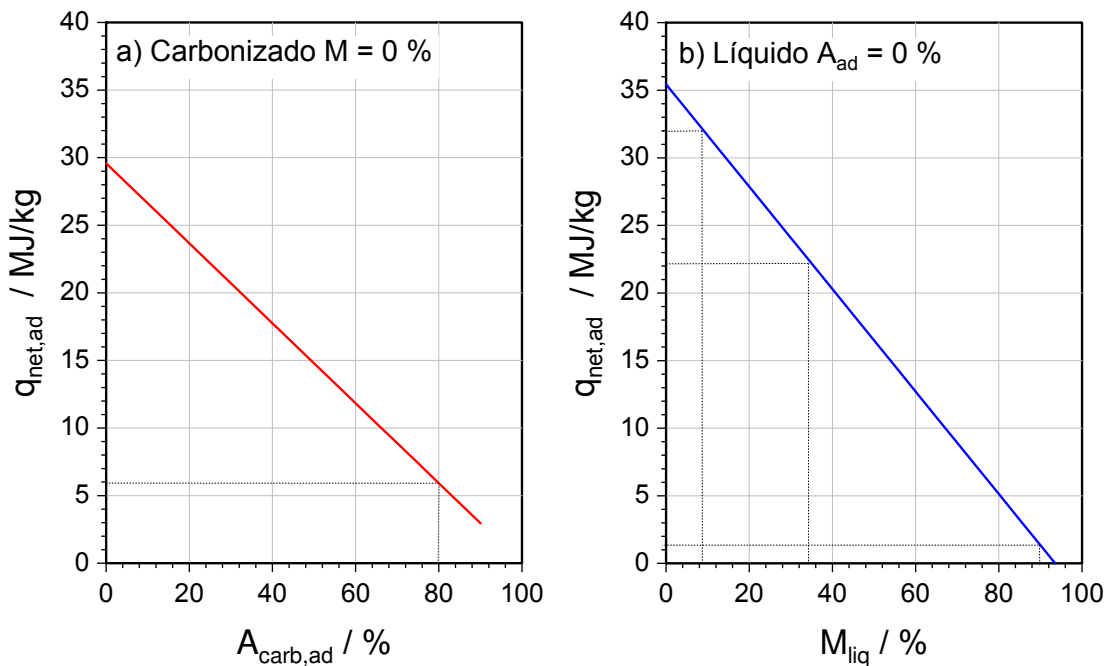


Figura 5-2: Variación del poder calorífico del carbonizado con el contenido de ceniza y del producto líquido con el contenido de humedad.

Tabla 5-3: Caracterización de la fracción gaseosa obtenida en la pirólisis de biosólidos de acuerdo a la norma ISO 647.

Fracción másica x_i / %				q_{net} / MJ/kg	ρ_n^1 / kg/m ³	ρ_n^2 / kg/m ³
CO ₂	CO	H ₂	CH ₄			
66,5	28,3	2,3	2,9	7,07	1,16	1,28

¹ Determinada a partir de la composición.

² Determinada experimentalmente por el método de Bunsen-Schilling.

La figura 5-3 a) presenta la variación de la distribución energética de los productos de la pirólisis con base en el contenido de humedad inicial de los biosólidos. La fracción energética corresponde a la fracción de la energía en cada producto referida a la energía total de los productos. El gas presenta

en todo el intervalo de humedad la menor fracción energética y el producto líquido la mayor fracción hasta una humedad cercana al 66 %. A partir de este valor el contenido energético del líquido disminuye rápidamente, lo que ocasiona el aumento en la fracción energética del carbonizado. Con contenidos de humedad de hasta 20 % no hay cambios considerables en la distribución energética.

En la **figura 5-3** (b) se presenta el contenido energético de los biosólidos y el de los productos de su pirólisis en función del contenido de humedad inicial de los biosólidos. El proceso es endotérmico en todo el intervalo de humedad porque la energía obtenida en los productos es mayor a la que se encuentra disponible en los biosólidos. La fracción de energía requerida en relación a la disponible en la materia prima va desde 22 % para biosólidos secos hasta 115 % para biosólidos con 78 % de humedad.

5.2. Pirólisis en equipo de termogravimetría

5.2.1. Análisis del comportamiento térmico

En la **figura 5-4** a) se presentan la variación de la masa y su derivada con respecto a la temperatura para la pirólisis de los biosólidos de la PTAR El Salitre, en los experimentos llevados a cabo a 3 K/min y 10 K/min. La mayor variación de la masa para ambas tasas de calentamiento se presenta en el intervalo de temperatura entre 150 °C y 550 °C. Hasta una temperatura de 350 °C las dos curvas tienen el mismo desarrollo. A partir de esta temperatura la variación de la masa para el experimento llevado a cabo a 10 K/min aumenta hasta aproximadamente 550 °C. Este efecto se evidencia en las curvas diferenciales donde la curva del experimento a 10 K/min presenta un mayor cambio de masa con respecto a la temperatura en el intervalo de temperatura indicado.

La descomposición de los biosólidos ocurre en tres fases que se asocian a los tres picos que se presentan en la figura: el primero ocurre a 300 °C y 340 °C para 3 K/min y 10 K/min, respectivamente; el segundo pico se presenta a 410 °C para 3 K/min y a 450 °C para 10 K/min; el tercer pico ocurre a temperaturas mayores a 600 °C. Se indica un cambio en la pendiente de la curva del primer pico a temperaturas cercanas a 210 °C, que puede sugerir la presencia de una etapa de descomposición adicional. El desplazamiento

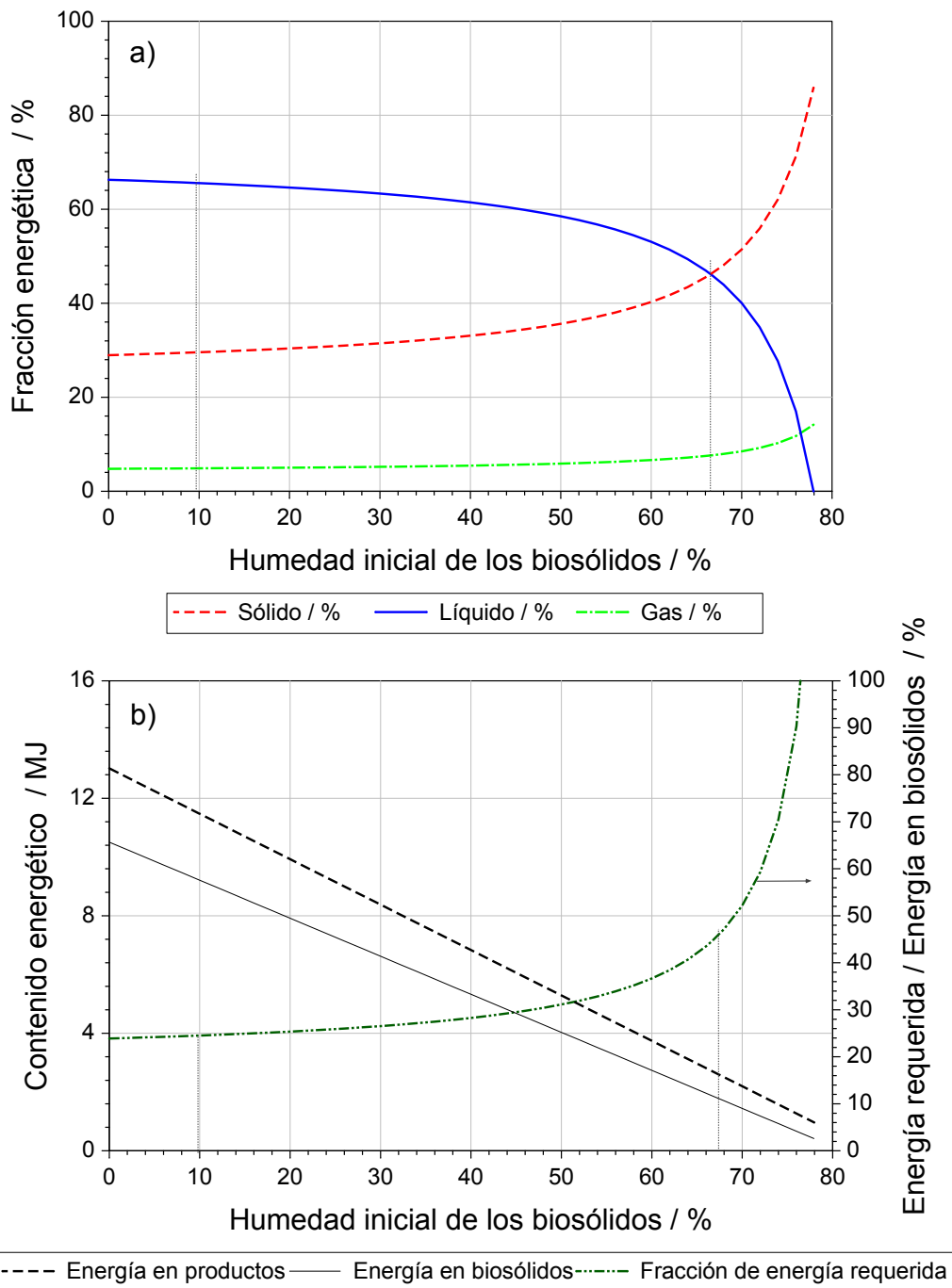


Figura 5-3: Efecto de la humedad inicial de los biosólidos en (a) la distribución energética de los productos de la pirólisis de biosólidos y (b) la energía inicial de los biosólidos, energía de los productos de su pirólisis y fracción de energía requerida para el proceso.

de los picos hacia la derecha, al aumentar la tasa de calentamiento, se ha atribuido a un tiempo de retraso de reacción en la muestra y a la diferencia entre el valor real de temperatura de la muestra y el valor de temperatura medido por el termopar. Este último efecto se conoce como atraso térmico y es dependiente del montaje experimental utilizado [5, 38, 97, 9].

La generación de productos en función de la temperatura se presenta en la **figura 5-4 b)** para las dos tasas de calentamiento estudiadas. Se establece la temperatura de 550 °C como aquella a la cual finalizan las reacciones primarias de pirólisis con generación de productos sólido, líquido y gaseoso. A partir de esta temperatura se llevan a cabo las reacciones de descomposición secundaria del carbonizado; de descomposición de compuestos inorgánicos como carbonatos, nitratos y sulfatos [15, 34, 35] y volatilización de componentes de la ceniza con bajo punto de evaporación. La pérdida de masa que se observa en la **figura 5-4 a)** a partir de esta temperatura se atribuye completamente a la pérdida de masa en el carbonizado. Adicionalmente en esta etapa no hay formación de producto líquido.

Las reacciones primarias de pirólisis corresponden a las primeras dos fases identificadas. La primera fase de descomposición ocurre entre 150 °C y 380 °C para el experimento a 3 K/min y entre 150 °C y 410 °C para el experimento a 10 K/min. En la **figura 5-4 b)** se muestra que en esta primera fase ocurre la formación de la mayor parte de la fracción de productos líquidos y sólidos (53 % y 62 % del total de líquidos formados y 48 % y 55 % del total de carbonizados generados para 3 K/min y 10 K/min, respectivamente). La formación de gases representa el 18 % del total de gases generados. La variación de la masa de la muestra de biosólidos en esta etapa puede ocurrir por la descomposición de compuestos celulósicos y hemicelulósicos, almidones y otros, como proteínas (bacterias muertas y microbios) y compuestos orgánicos refractarios que se degradan a temperaturas menores a 300 °C [34, 35, 89, 91]. La segunda fase ocurre en el intervalo entre 380 °C y 550 °C para 3 K/min y entre 410 °C y 550 °C para 10 K/min. La descomposición térmica de biosólidos en este intervalo del proceso se puede asociar a la degradación de compuestos orgánicos no biodegradables (coagulantes, separadores de lodos - grasas, residuos de llantas y algunos plásticos) [35, 15]. Al final de esta etapa se observa una estabilización en la formación de los productos líquido y sólido (**figura 5-4 b)**).

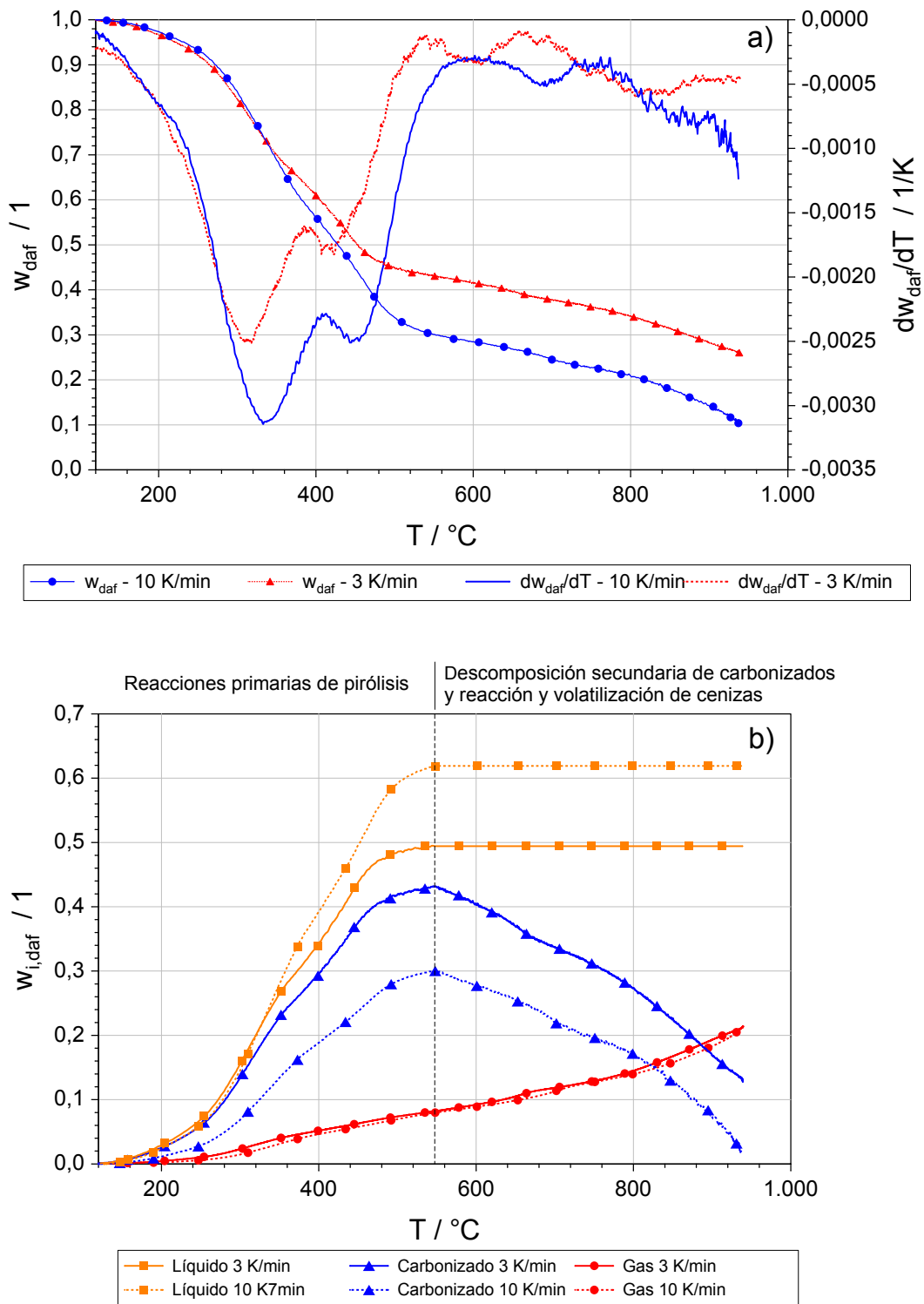


Figura 5-4: Pirólisis de biosólidos de la PTAR El Salitre en TGA para los experimentos TG1 (3 K/min) y TG2 (10 K/min). a) Variación de la fracción másica y flujos de masa de reacción (curva diferencial). b) Formación de productos.

En la **figura 5-5** se presentan las fracciones de productos obtenidas en la TGA para las dos tasas de calentamiento a una temperatura final de 520 °C (lado derecho de la figura). Las fracciones de carbonizado (sólido) y líquido varían de manera significativa con la tasa de calentamiento mientras que la fracción de gas permanece aproximadamente constante. La mayor fracción de producto líquido y menor fracción de carbonizado obtenidas a 10 K/min con respecto a 3 K/min se atribuyen a que altas tasas de calentamiento promueven la formación de productos líquidos y evitan las reacciones de recondensación y depolimerización de estos, que dan origen a carbonizado.

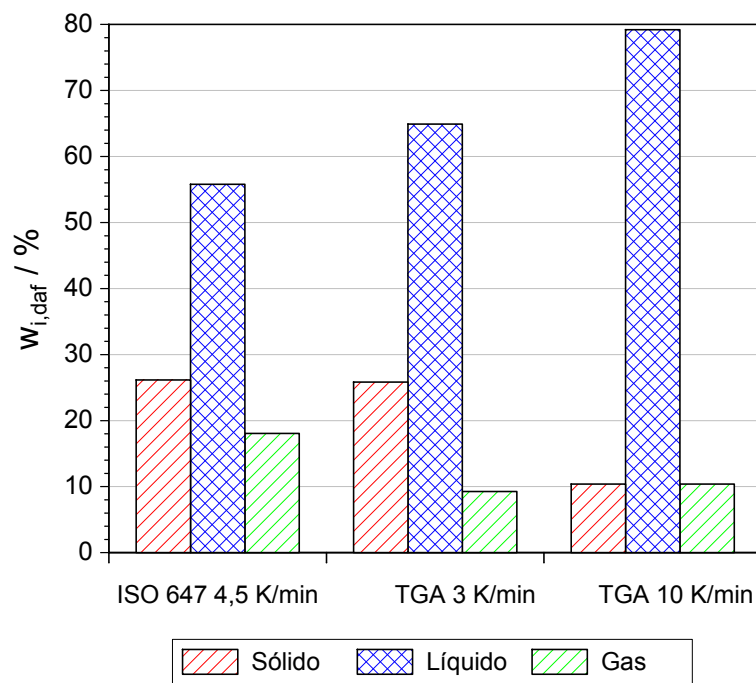


Figura 5-5: Distribución de productos de la pirólisis de biosólidos de la PTAR El Salitre. Comparación de resultados experimentales en TGA vs. retorta según ISO 647.

La generación de los gases componentes de la mezcla presenta las mismas características para las dos tasas de calentamiento utilizadas. En la **figura 5-6** se presenta la formación de CO_2 , CO , CH_4 y H_2 en función de la temperatura para el experimento llevado a cabo a 10 K/min. A bajas temperaturas, como consecuencia de las reacciones primarias de pirólisis, la mayor formación corresponde al CO_2 . A temperaturas por encima de 700 °C se genera principalmente CO , debido a reacciones de descomposi-

ción de componentes de la ceniza, de tal manera que a 950 °C la mayor generación corresponde a este gas. H₂ y CH₄ se generan en menores proporciones entre 400 °C y 700 °C. La generación de estos dos gases se atribuye a las reacciones secundarias de descomposición de carbonizado.

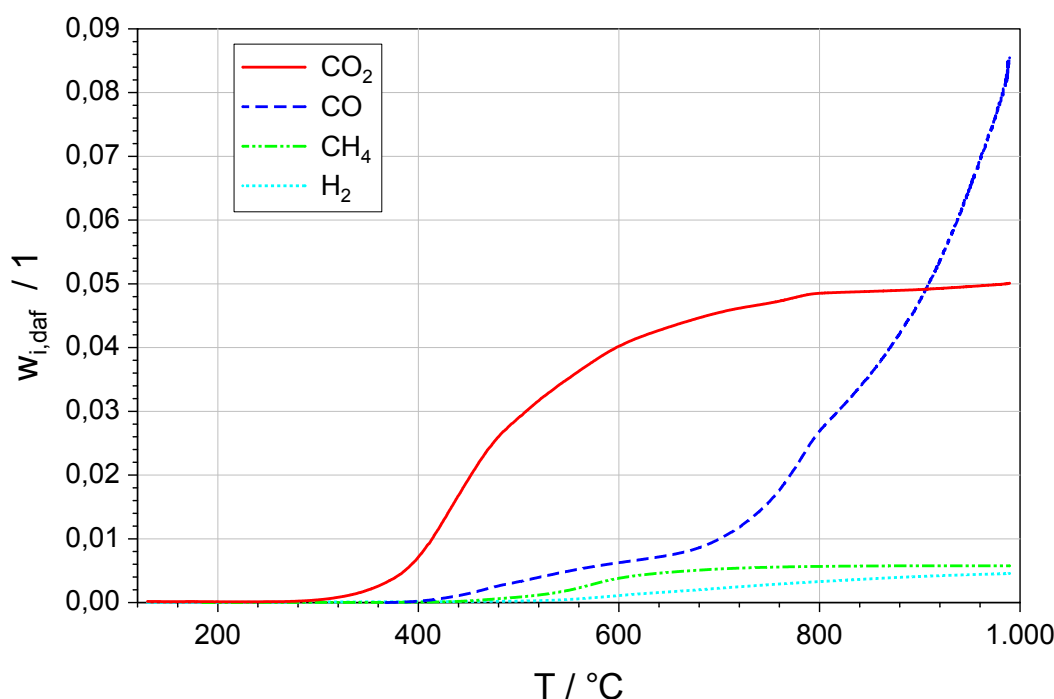


Figura 5-6: Variación de las especies en la fracción de gas generada en la pirólisis de biosólidos a 10 K/min.

5.2.2. Comparación con resultados de la norma ISO 647

Se realiza una comparación entre los resultados obtenidos en la pirólisis de biosólidos de acuerdo a la norma ISO 647 con los resultados obtenidos de termogravimetría (TGA) hasta una temperatura de 520 °C. A esta temperatura la variación de la masa corresponde al 75 % y el 77 % de la masa obtenida a 950 °C en la TGA para 3 K/min y 10 K/min, respectivamente. Como se indica en la sección anterior, la variación de la masa por encima de esta temperatura se asocia con reacciones de componentes inorgánicos que se encuentran presentes en la ceniza de los biosólidos.

En la **figura 5-5** se presenta la distribución de productos en base seca y libre de ceniza para pirólisis hasta una temperatura final de 520 °C en los

experimentos realizados de acuerdo a la norma ISO 647 y en la TGA. La distribución de productos para la norma ISO 647 y en la TGA a 3 K/min presenta una distribución similar, lo cual se explica debido a que se realizan con tasas de comportamiento similares (4,5 K/min para experimento de acuerdo a norma ISO 647 (ver **figura 4-5**)). La fracción de carbonizado obtenida es la misma en los dos casos. Las diferencias en las fracciones de los productos líquido y gas se explican por la ocurrencia de reacciones secundarias de la fase volátil en los experimentos de la norma ISO 647. En su paso a través del lecho de carbonizado la fase volátil sufre reacciones de descomposición hacia gases permanentes de tal manera que la fracción del producto líquido disminuye y la de gases aumenta. Como se indica en las ec. (2-13) a (2-18), las reacciones de descomposición ocurren principalmente en presencia de gases presentes en la mezcla. Debido al alto contenido de humedad en la fase volátil, la reacción de reformado con vapor, ec. (2-15), puede llevarse a cabo en mayor proporción.

La composición de la mezcla de gases obtenida a 520 °C para los tres experimentos se presenta en la **figura 5-7**. Al comparar la composición de gases obtenidos para los experimentos de acuerdo a la norma ISO 647 y en la TGA a 3 K/min se observa una mayor formación de CO₂ y una menor formación de CO para la TGA a 3 K/min. Esto se explica por el desarrollo de las reacciones de descomposición de alquitranes que se llevan a cabo con formación de CO. La menor formación de CH₄ para el experimento de acuerdo a la norma ISO 647 puede deberse a reacciones de reformado, según las ec. (2-7) y (2-9), que por su carácter exotérmico se favorecen a bajas temperaturas.

5.3. Reducción de alquitranes

En la **tabla 5-4** se presentan los resultados de los experimentos realizados de acuerdo al plan experimental de la **tabla 4-1**. La fracción del producto sólido (carbonizado) es aproximadamente constante para todos los experimentos debido a que las condiciones de la pirólisis en la primera etapa son iguales para todos los experimentos. A continuación se presenta el análisis de los resultados obtenidos.

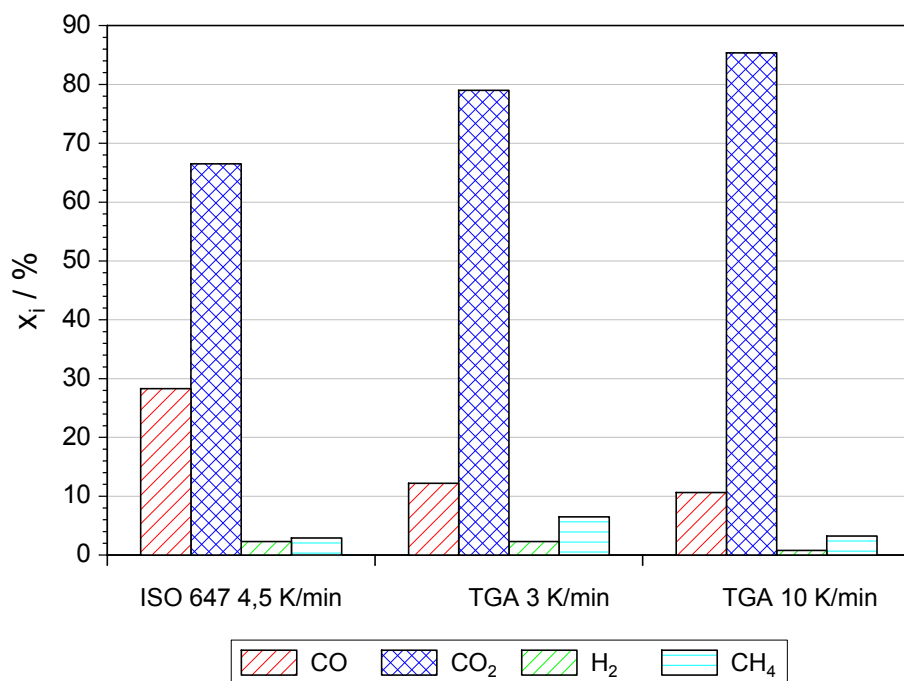


Figura 5-7: Composición de la mezcla de gas generada en la pirólisis de biosólidos de acuerdo a la norma ISO 647 y TGA a 3 K/min y 10 K/min. Temperatura final de procesamiento $T = 520$ °C.

5.3.1. Efecto de la temperatura

La influencia de la temperatura se evalúa por medio de la comparación de los resultados de los experimentos E06, E05, E03 y E04. En la **figura 5-8** se presenta la variación en la distribución de productos junto con la conversión de alquitranes (**figura 5-8 a**) y la variación de la composición de la fase gaseosa (**figura 5-8 b**) para los experimentos mencionados. El 94,8 % de los alquitranes obtenidos en la pirólisis son convertidos en el lecho de carbón activado cuando este se encuentra a 650 °C; un aumento de la temperatura del lecho a 900 °C causa un incremento a aproximadamente 97 %. En presencia de H₂O y CO₂ las reacciones de descomposición de alquitranes se llevan a cabo con la formación de CO y H₂ como lo indican las ec. (2-14) y (2-15). En la **figura 5-8 b** se muestra un aumento continuo de estos dos gases al aumentar la temperatura. Para gases con alta concentración de H₂O, como en el presente trabajo, la reacción de reformado en seco puede ser despreciada [66]. A altas temperaturas la reacción de hidroreformado puede afectar la descomposición debido a que por su carácter

Tabla 5-4: Distribución de productos obtenidos en la evaluación de las reacciones secundarias de reducción de alquitranes usando carbón activado de cuesco de palma.

Experimento	E01	EC03	EC04	EC05	EC06	EC07	EC08
T / °C	n.a.	800	900	700	650	800	800
H / mm	n.a.	50	50	50	50	50	25
t _g / s	n.a.	0,694	0,635	0,765	0,807	0,231	0,231
Productos w_i (m_i/m_{daf}) / 1							
w_p	0,273	0,262	0,275	0,256	0,273	0,262	0,260
w_g	0,288	0,532	0,785	0,465	0,465	0,677	0,5430
w_{H_2O}	0,224	0,155	0,064	0,267	0,288	0,122	0,194
w_{alq}	0,1444	0,0045	0,0044	0,0072	0,0075	0,0052	0,0057
Total / 1	1,000	0,954	1,128	0,995	1,003	1,065	1,003
$C_{n,alq}^1$ / g/m ³	438,56	4,78	3,07	10,31	12,09	4,53	6,48
X_{alq}^2 / %	0	97,2	97,3	95,5	95,3	96,7	96,4
$q_{net,g}^3$ / MJ/kg	12,63	22,86	21,85	21,24	20,40	21,11	21,77

¹ Calculado a partir de la ec. (4-4).

² Calculada a partir de la ec. (2-25).

³ Calculado a partir de la ec. (4-2) con base en la composición del gas.

exotérmico se favorece la dirección hacia los reactivos. A 650 °C y 700 °C se observa un incremento en la fracción de agua en relación a la obtenida durante la pirólisis. Este efecto se atribuye aquí a la presencia de reacciones de reformado con vapor (ec. (2-7) y (2-8)), las cuales a bajas temperaturas favorecen la formación de CH₄ y H₂O, por su carácter endotérmico.

En la literatura se reporta que en presencia de CO y CO₂ la reacción con CO, ec. (2-7), es predominante [55]. Esta reacción se lleva a cabo con formación de CH₄, lo cual se evidencia en la **figura 5-8 b)** para temperaturas del lecho de 650 °C y 700 °C. A 800 °C la fracción de CH₄ es la misma que la obtenida en la pirólisis. Por encima de 700 °C se observa una disminución acentuada y continua en el contenido de agua, lo cual se asocia a la ocurrencia de la reacción de gasificación del carbón activado (ec. (2-1)) con el H₂O presente en la mezcla. Se puede observar que el aumento en la fracción de gas por encima de 700 °C se debe principalmente al aumento en la fracción

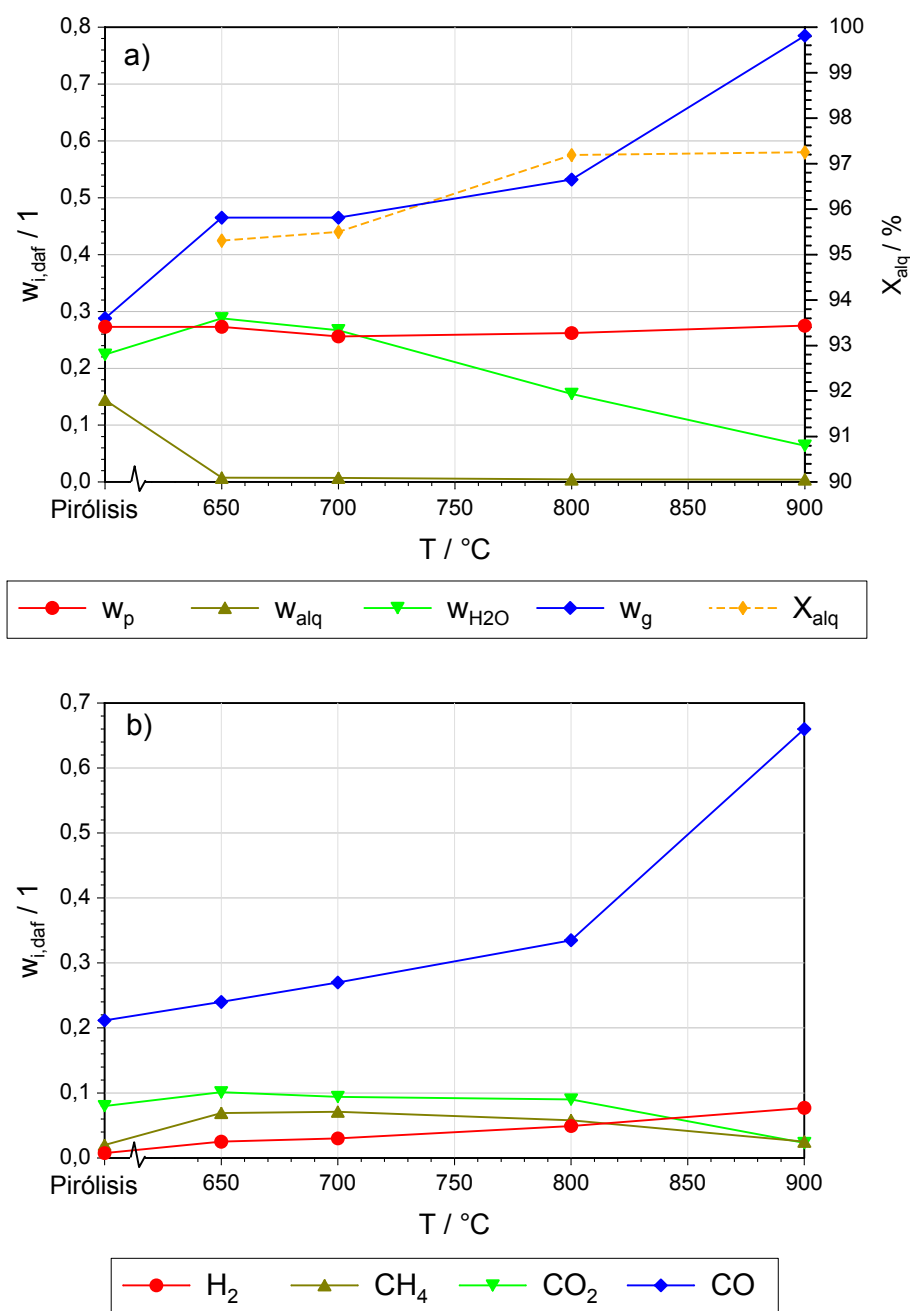


Figura 5-8: Influencia de la temperatura del lecho de carbón activado en la distribución de (a) productos de la pirólisis y de (b) las fracciones finales de las especies en la mezcla de gases generada durante la pirólisis de biosólidos con degradación acoplada de los alquitranes.

de CO, como resultado de la reacción de gasificación. Teniendo en cuenta que esta reacción incluye una fracción de masa de carbono proveniente del carbón activado, la sumatoria total de productos puede ser mayor a 1 como se indica para 900 °C en la **tabla 5-4**. El aumento en la fracción de CO₂ a 650 °C se asigna a la influencia de la reacción de conversión agua-gas, ec. (2-6), que afecta simultáneamente las fracciones de H₂, CH₄ y H₂O.

A partir de los resultados obtenidos para las fracciones máxicas de gas, alquitrán y agua, antes y después del lecho de carbón activado, y conociendo su contenido energético (poder calorífico inferior) es posible realizar un balance de energía para el proceso de degradación de los alquitranes. Los resultados obtenidos se presentan en la **figura 5-9**. La energía del gas y del líquido productos de la pirólisis corresponden a la energía a la entrada al lecho de carbón activado. Los valores correspondientes a la salida del lecho se presentan para las las temperaturas de 650 °C y 700 °C en las cuales no hay efecto de la gasificación del carbón activado.

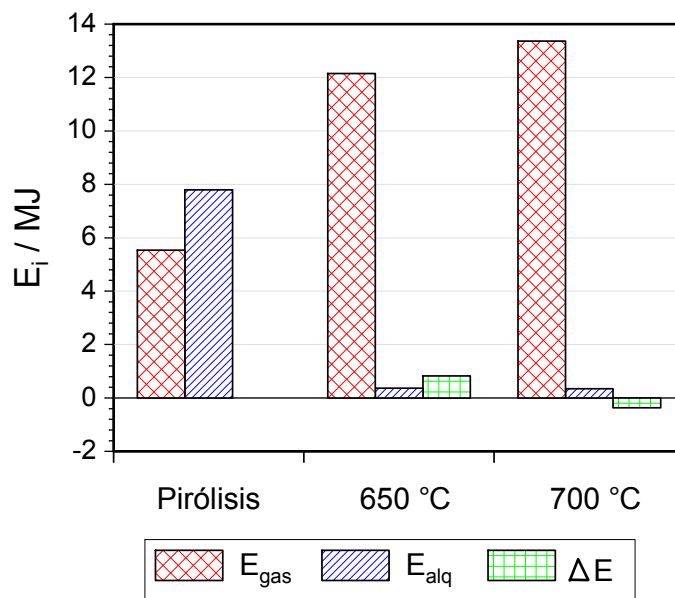


Figura 5-9: Distribución energética en el proceso de degradación de alquitranes sobre un lecho de carbón activado a 650 °C y 700 °C. Valores en base a 1 kg de mezcla de gas, alquitranes y agua que entran al lecho.

El poder calorífico de la mezcla de gases $q_{\text{net,g}}$, calculado a partir de su composición de acuerdo a la ec. 4-2, se presenta en la **tabla 5-4**. Este aumenta con la temperatura de conversión y su valor depende principalmente de la fracción de CO en el gas. Para el poder calorífico del alquitrán se utiliza un valor constante correspondiente al valor determinado para los alquitranes generados durante la pirólisis bajo la norma ISO 647 ($q_{\text{net,alq,d}} = 35,44$ MJ/kg). Esta suposición se realiza teniendo en cuenta que el poder calorífico de los principales componentes del alquitrán, benceno, tolueno y naftaleno es aproximadamente el mismo. El valor de ΔE corresponde a la diferencia entre la energía total de entrada al lecho (pirólisis) menos la energía en los productos de salida. A 650 °C el proceso es exotérmico debido a la influencia de las reacciones exotérmicas de conversión agua - gas y la reacción de metanización. Al aumentar la temperatura las reacciones endotérmicas empiezan a ganar importancia y entre 650 °C y 700 °C el proceso se vuelve endotérmico. Se espera que para mayores temperaturas el carácter endotérmico del proceso se acentúe debido al desarrollo de la reacción endotérmica de gasificación con agua.

5.3.2. Efecto del tiempo de residencia

La **figura 5-10** a) presenta la influencia del tiempo de residencia en la distribución de los productos y la conversión de los alquitranes a partir de una comparación de los experimentos EC07 y EC03. La **figura 5-10** b) presenta la variación de las fracciones de las especies gaseosas en el gas generado para los mismos experimentos. La conversión de alquitranes se mantiene aproximadamente constante con el tiempo de residencia (aumento de 0,5 %). La variación en las fracciones de gas y agua y en la composición del gas se genera por reacciones homogéneas entre los componentes de la fase gaseosa y el agua.

Las reacciones homogéneas de conversión agua-gas y la reacción de metanización son importantes en este intervalo de temperatura. Un mayor tiempo de residencia contribuye en la disminución de la fracción de gases y en el aumento de la fracción de agua debido a los efectos de la reacción de metanización, inversa de la ec. (2-7). A 800 °C esta reacción aun ejerce influencia en la distribución de los productos. Esta reacción se lleva a cabo con formación de CH_4 y consumo de H_2 y CO, lo que concuerda con las tendencias que se detectan en la **figura 5-10** para estos gases.

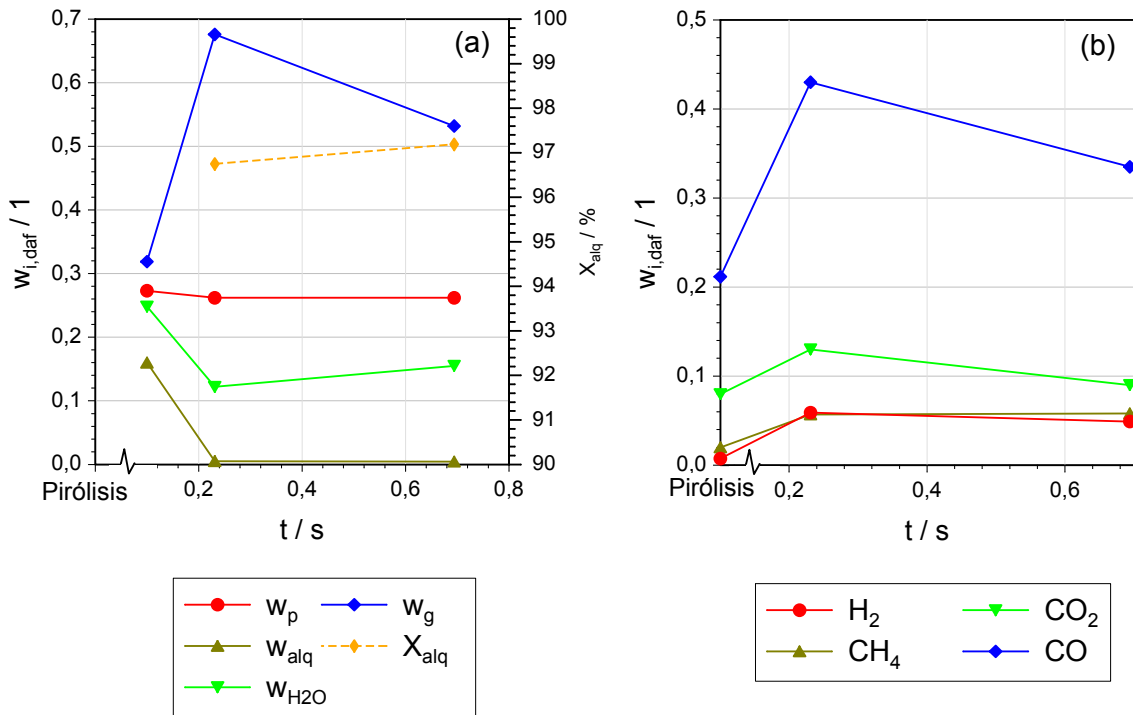


Figura 5-10: Distribución de productos de la pirólisis de biosólidos con degradación acoplada de los alquitranes. Influencia del tiempo de residencia de los gases en el lecho de carbón activado para una temperatura de 800 °C.

5.3.3. Efecto del área superficial disponible

La figura 5-11 presenta la variación en la distribución de productos (a) y la composición de la fracción gaseosa (b), con un aumento del área superficial de contacto de la cama de carbón activado (aumento en la altura del lecho) de acuerdo a los experimentos EC08 y EC07. La conversión de alquitranes se mantiene aproximadamente constante con el aumento del área superficial disponible. Las variaciones en las fracciones de gas y agua se pueden atribuir a la presencia de reacciones homogéneas entre estos componentes. Al aumentar el área superficial disponible aumenta la fracción de gas y disminuye la fracción de agua. En la figura 5-11 b) se evidencia que el aumento en la fracción de gas es debido principalmente a la generación de CO, que se explica por el desarrollo de la reacción heterogénea de gasificación del carbón activado del lecho con el agua (ec. (2-1)). Las reacciones heterogéneas se incentivan con el crecimiento del área superficial disponi-

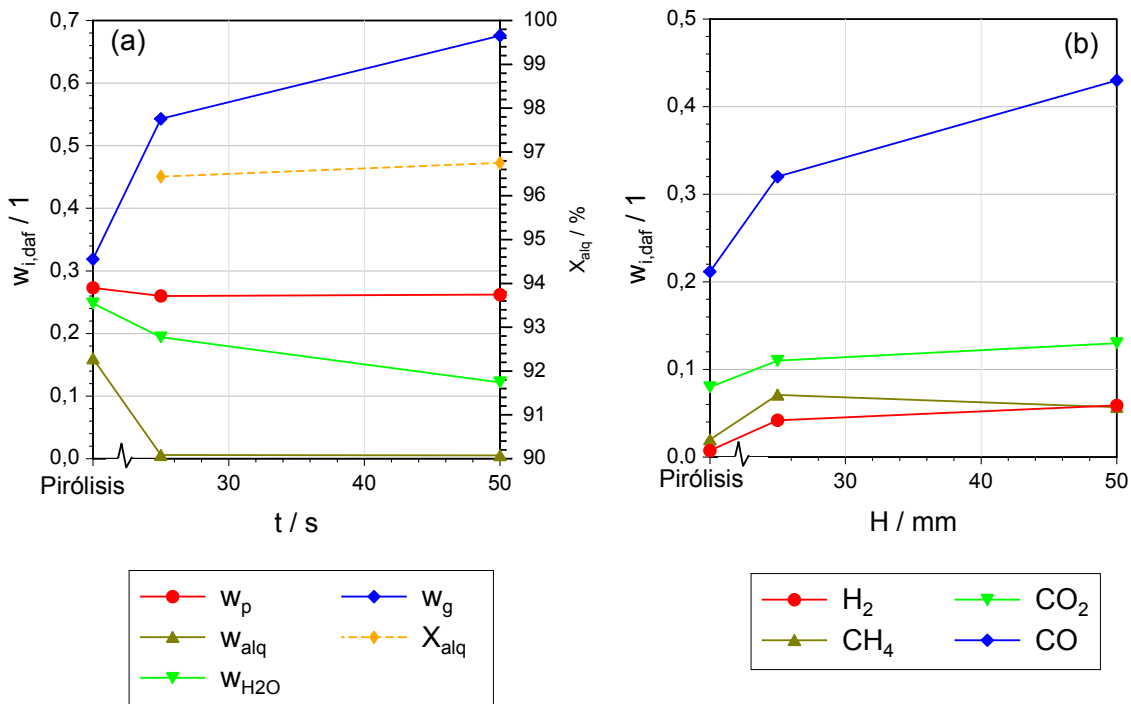


Figura 5-11: Distribución de productos de la pirólisis de biosólidos con degradación acoplada de los alquitranes. Influencia del área superficial disponible para una temperatura del lecho de 800 °C.

ble. El aumento en las fracciones de CO_2 y H_2 se asocia a la presencia de la reacción agua-gas, ec. (2-6), en la cual a 800 °C se favorece la formación de los productos. Se detecta un aumento en la fracción de metano comparado con la fracción obtenida en la pirólisis para los dos casos. El aumento es ligeramente menor para el caso en el que hay una mayor área superficial. La reacción se ve posiblemente limitada por el mayor efecto de la reacción de conversión agua-gas para este caso.

5.4. Cálculo de los parámetros cinéticos de reacción

5.4.1. Pirólisis en equipo de termogravimetría

La pirólisis se lleva a cabo en tres etapas correspondientes a las reacciones globales de tres grandes grupos de componentes, según los resultados

experimentales presentados en la sección 5.2.1. La velocidad de reacción durante la pirólisis de biosólidos se puede expresar por medio de la ec. (5-1) determinada a partir de las ec. (2-19) y (2-20):

$$\frac{dw_{\text{bm}}}{dt} = -y_1 k_{0,1} e^{-\frac{E_{A,1}}{RT}} w_{\text{bm},1}^{n_1} - y_2 k_{0,2} e^{-\frac{E_{A,2}}{RT}} w_{\text{bm},2}^{n_2} - y_3 k_{0,3} e^{-\frac{E_{A,3}}{RT}} w_{\text{bm},3}^{n_3}. \quad (5-1)$$

Los resultados reportados en la literatura indican que las reacciones de descomposición térmica pueden ser descritas de manera adecuada utilizando reacciones de primer orden [38], cuya interpretación fisicoquímica también es más plausible que para otros órdenes de reacción diferentes a la unidad. En este estudio se establece un orden de reacción $n_i = 1$ para todas las reacciones. Los parámetros cinéticos y_i , $E_{A,i}$ y $k_{0,i}$ se determinan con base en el procedimiento descrito detalladamente en [38], que se resume a continuación:

- Inicialmente se determinan los parámetros de la reacción que ocurre a la mayor temperatura correspondiente al tercer pico de la curva de variación de la masa. Se asume que en este intervalo de temperatura las dos primeras reacciones han finalizado. La medición experimental de la variación de la masa en esta región corresponde entonces solamente a la tercera reacción. En el cálculo se supone inicialmente para y_3 un valor de 1. La ec. 5-1 se puede escribir así:

$$\left. \frac{dw_{\text{bm}}}{dt} \right|_{R3} = \frac{dw_{\text{bm},3}}{dt} = k_{0,3} e^{-\frac{E_{A,3}}{RT}} w_{\text{bm},3}. \quad (5-2)$$

En esta ecuación $dw_{\text{bm},3}/dt$ y $w_{\text{bm},3}$ son conocidos a partir de los datos experimentales. Por medio de la representación en un diagrama de Arrhenius ($\ln[(dw_{\text{bm},3}/dt)/w_{\text{bm},3}]$) vs. $1/T$ se determinan a partir de una regresión lineal los parámetros $E_{A,3}$ y $k_{0,3}$.

- Con los parámetros cinéticos calculados se determinan los valores simulados de $w_{\text{bm},3}$ y $dw_{\text{bm},3}/dt$ a partir de la ec. (2-20). La fracción de masa y_3 que participa en la reacción se calcula de acuerdo a la relación entre el valor máximo del pico medido y el simulado en el intervalo de temperatura en el que ocurre la reacción.
- La influencia de la tercera reacción en las curvas experimentales de variación de la masa y su derivada se elimina restando las curvas simuladas

obtenidas para la tercera reacción de las curvas experimentales. Con estas nuevas curvas se repite el procedimiento descrito para la segunda y la primera reacción secuencialmente. Para los valores de y_i se tiene la condición adicional de que su sumatoria debe ser 1 porque representan las fracciones de la masa total que participan en las reacciones.

Los parámetros cinéticos calculados para los experimentos de termogravimetría realizados se presentan en la **tabla 5-5**. En la **figura 5-12** se presenta una comparación entre los resultados obtenidos de la simulación y los datos experimentales para la derivada de la variación de la masa para el experimento TG1 junto con las tres reacciones globales a partir de las cuales se calcula la transformación total. Se establece una coincidencia adecuada entre las curvas experimental y simulada. La aproximación se ajusta mejor para temperaturas más bajas, mientras que para temperaturas por encima de 750 K (477 °C) la curva teórica (o simulada) predice mayores valores para la derivada.

Tabla 5-5: Parámetros cinéticos para la pirólisis de biosólidos en termogravimetría de acuerdo al modelo de reacciones globales independientes.

	TG1			TG2		
	$E_{A,i}$ /kJ/mol	$\ln k_{0,i}$ / 1/s	y_i /1	$E_{A,i}$ /kJ/mol	$\ln k_{0,i}$ / 1/s	y_i /1
R1	53,6	7,37	0,43	107,8	29,70	0,21
R2	66,0	7,59	0,43	55,6	5,06	0,62
R3	72,1	0,07	0,12	118,9	15,19	0,15

5.4.2. Reducción de alquitranes

Por medio de la Ecuación de Arrhenius (ec. 2-22) se determinan los parámetros cinéticos aplicando logaritmo natural a ambos lados de la igualdad. En el diagrama de Arrhenius de la **figura 5-13** se muestra la regresión lineal aplicada. Se obtienen valores de $E_{A,alq} = 15,32$ kJ/mol y $k_{0,alq} = 27,69$ 1/s.

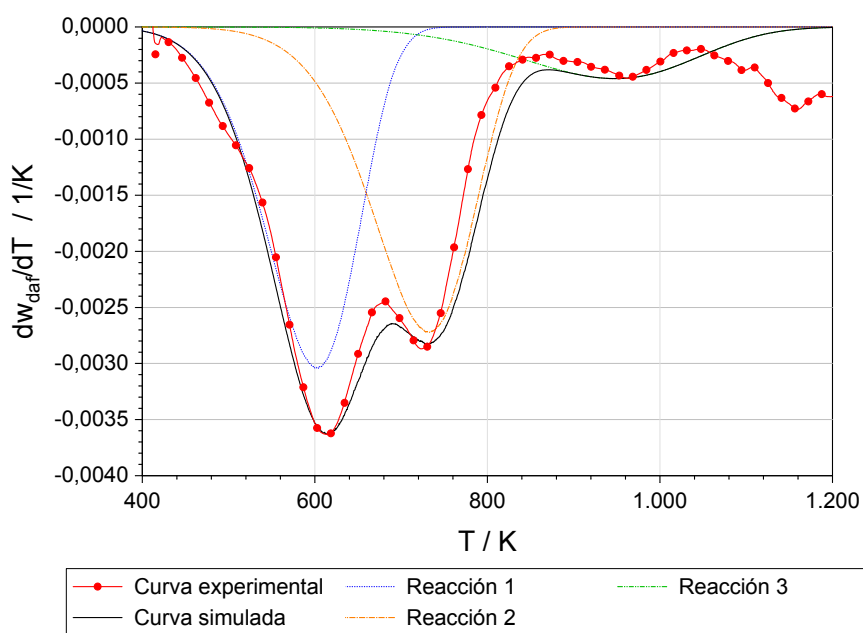


Figura 5-12: Curvas teóricas y experimentales del flujo másico para el experimento TG1 (3 K/min).

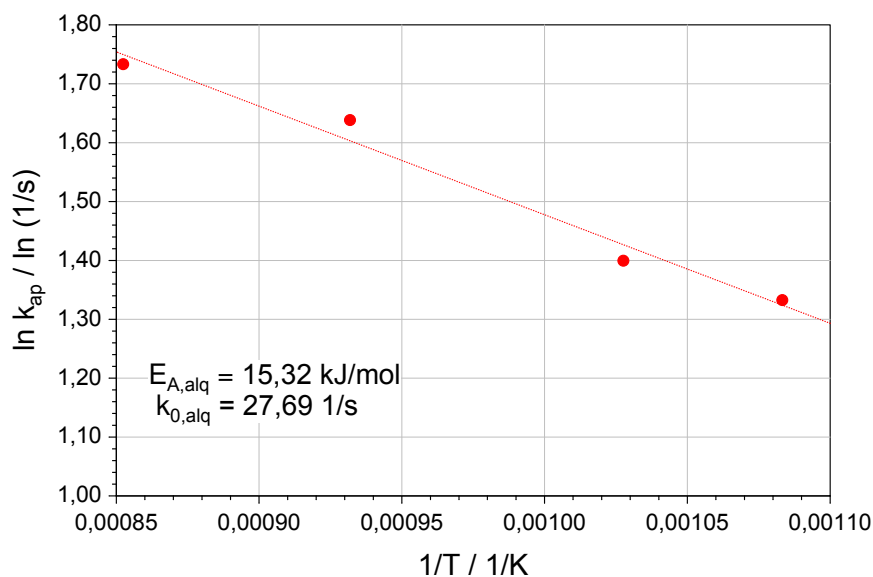


Figura 5-13: Diagrama de Arrhenius para la determinación de los parámetros cinéticos de la degradación de los alquitranes.

5.5. Balances de masa y energía para pirólisis

Los balances de masa y energía se realizan para biosólidos con una humedad promedio de $M = 70\%$, como se generan en la PTAR El Salitre (contenido de materia seca 30% ; ver **figura 2-3**), para un flujo básico de referencia de 1 t/h . En la **figura 5-14 a)** se presentan los balances de masa y energía; a continuación se describe el procedimiento seguido para realizarlos.

El requerimiento energético para la pirólisis de los biosólidos se incrementa en función del contenido de humedad inicial de estos, como se muestra en la **figura 5-3 b)**. La cantidad de agua presente en la mezcla de los gases generados también se incrementa. En este análisis se establece un proceso inicial de secado hasta una humedad de $M = 0\%$ para facilitar el análisis e interpretación de los balances para el proceso de pirólisis. El valor para el requerimiento energético de la pirólisis de los biosólidos completamente secos se calcula a partir de la información de la **figura 5-3 b)**.

El balance de masa en el secado establece que de 1 t/h de biosólidos que ingresan al proceso, $0,7\text{ t/h}$ corresponden a agua e ingresan a la pirólisis $0,3\text{ t/h}$ de biosólidos completamente secos (ver **figura 5-14 a)**). El secado puede realizarse hasta valores intermedios entre la humedad de los biosólidos como se generan la PTAR y completamente secos, en cuyo caso el requerimiento energético es menor en el secado y proporcionalmente mayor en la pirólisis.

La pirólisis se realiza hasta $520\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura utilizada en el análisis de la norma ISO 647, a la cual finalizan las reacciones de degradación térmica del material orgánico. Valores más altos para esta temperatura causan descomposición y volatilización de los componentes de la ceniza y tienen efectos en el sistema de tratamiento de los gases generados. A partir del balance de masa presentado en la **tabla 5-1** para los biosólidos en base seca se establecen los flujos máxicos de los productos sólidos, gases, alquitranes y agua, presentados en la **figura 5-14 a)**. En la **tabla 5-6** se presentan la composición másica de los productos generados en la pirólisis y en la posterior degradación de los alquitranes y su poder calorífico. El producto sólido generado contiene 80% de ceniza equivalente a $0,154\text{ t/h}$. Los compuestos condensables del alquitrán y el agua suman un flujo de $0,081\text{ t/h}$.

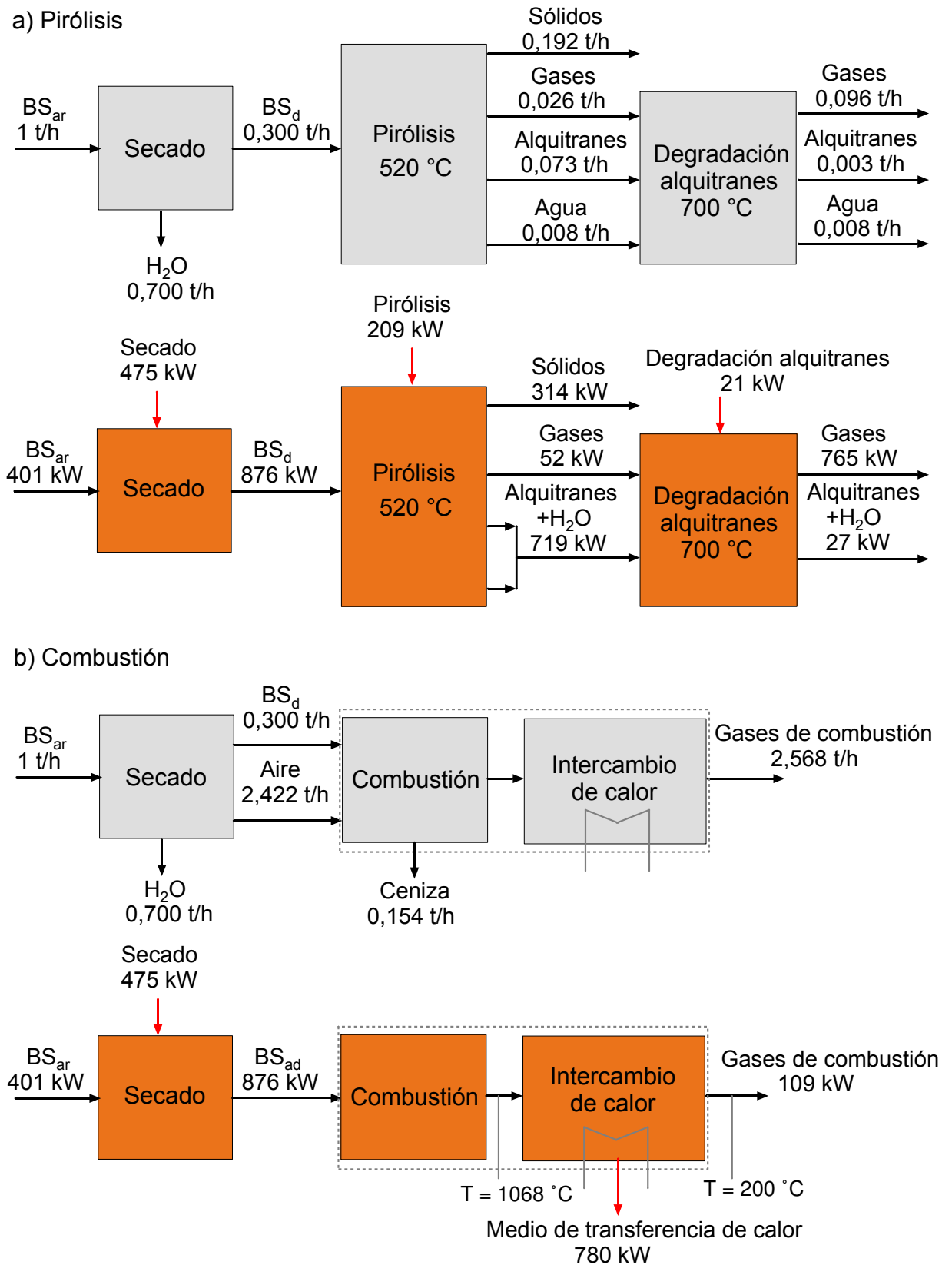


Figura 5-14: Balances de masa y energía para (a) pirólisis de biosólidos con degradación de alquitranes y (b) combustión de biosólidos.

Tabla 5-6: Fracciones másicas de componentes y poder calorífico inferior de los productos de la pirólisis de biosólidos y degradación de sus alquitranes.

		Pirólisis			Degradación		
		w^1 / %	x / %	$q_{\text{net,ad}}$ / MJ/kg	w^1 / %	x / %	$q_{\text{net,ad}}$ / MJ/kg
Sólido	Carbonizado	19,2	20	5,9	no aplica		
	Ceniza		80				
Líquido	Alquitrán	8,1	90	31,7	1,1	30	8,71
	Agua		10			70	
Gas	Mezcla ²	2,6	100	7,1	9,6	100	28,49

¹ Fracción másica en función de la masa de biosólidos húmedos ($M = 70\%$).

² Mezcla de gases con componentes mayoritarios CO, CO₂, H₂, CH₄.

La degradación en continuo de los alquitranes se realiza al hacer cruzar la fase volátil (o gaseosa) generada en el proceso de pirólisis, conformada por las fracciones de gas, alquitrán y agua, a través de un lecho fijo de carbón activado. La temperatura de procesamiento de 700 °C se selecciona teniendo en cuenta que, adicionalmente a lograrse una adecuada conversión de los alquitranes, la formación de agua es mínima y la reacción de gasificación del carbón activado no presenta un efecto importante. En la sección 5.3 (**figura 5-9**) se analizó que entre 600 °C y 700 °C el proceso experimenta un cambio de régimen de ligeramente exotérmico a ligeramente endotérmico. La conversión de alquitranes se establece a partir de la ec. (2-26) y los valores de los parámetros cinéticos presentados en la **figura 5-13**. Para un proceso llevado a cabo con las mismas condiciones utilizadas en el experimento EC05 de la **tabla 5-4** correspondiente a una temperatura de 700 °C y un tiempo de residencia de los gases de 0,765 s se obtiene un valor de $X_{\text{alq}} = 95,86\%$, similar al valor experimental determinado de $X_{\text{alq}} = 95,5\%$. En los balances realizados se utiliza el valor experimental. La formación de agua es mínima a esta temperatura y se asume que el contenido de agua permanece constante durante la conversión de los alquitranes. Los productos finales de la degradación de alquitranes corresponden a 0,096 t/h de gas y 0,011 t/h de producto condensable, compuesto de 30 % de alquitrán y 70 % de agua (ver **tabla 5-6**).

El balance de energía se realiza según los valores calculados para el poder calorífico inferior de cada uno de los flujos másicos del proceso. La energía para el secado corresponde a la evaporación de 0,7 t/h de agua. Para el balance presentado en la **figura 5-14 a)** se utiliza para el agua el valor de la entalpía de vaporización de 2,44 MJ/kg a la temperatura estándar de 25 °C. La cantidad de energía requerida para la evaporación de la humedad es de 475 kW bajo las condiciones de ingreso al proceso analizado.

El contenido energético de los productos de la pirólisis se determina a partir de la distribución energética obtenida para los experimentos de pirólisis de acuerdo a la norma ISO 647 presentados en la **figura 5-3 a)**. El requerimiento energético para la pirólisis asciende al 23,9 % de la energía disponible en los biosólidos en base seca (ver la **figura 5-3 b)** para biosólidos completamente secos). El poder calorífico del producto líquido (alquitranes y agua) asciende a 31,8 MJ/kg como se muestra en la **figura 5-2 b)** (para alquitranes con 10 % de humedad) y en la **tabla 5-6**.

Se realiza un balance de energía para el proceso de degradación de los alquitranes a partir de los flujos energéticos conocidos a la entrada del lecho y del valor requerido para la reacción, calculado de acuerdo a la información presentada en la **figura 5-9**. Para 700 °C este valor asciende a 2,8 % de la energía que entra al sistema en el flujo gaseoso (gas, alquitrán y agua). El poder calorífico de la mezcla de alquitrán más agua se determina bajo la suposición de que el poder calorífico del alquitrán en base seca no varía con respecto al valor determinado para la pirólisis a 520 °C. El poder calorífico de la mezcla de alquitrán con 70 % de agua asciende a 8,71 MJ/kg (ver **figura 5-2 b)** y **tabla 5-6**). La energía química del gas a la salida del proceso de degradación de los alquitranes complementa y cierra el balance. Con este valor (765 kW) y el valor del flujo másico de esta corriente se obtiene un poder calorífico del gas de 28,49 MJ/kg.

La mezcla de gases presenta las mejores características para su aprovechamiento energético entre los productos obtenidos en el proceso. Este gas tiene el mayor contenido energético y por su obtención a bajas temperaturas de pirólisis contiene, comparativamente a la combustión, menores concentraciones de elementos contaminantes. La combustión de un gas es, además, más sencilla y eficiente al compararla con la combustión de un sólido o un líquido. A partir de la relación entre la cantidad de energía obtenida

en el flujo de gas (765 kW) y la capacidad de procesamiento (1 t/h BS,ar) se determina una producción energética en el gas de 2,75 MJ/kg_{BS,ar}. Con base en la cantidad procesada de biosólidos después del secado, la producción energética en el gas es de 9,18 MJ/kg_{BS,ad}. Se tiene adicionalmente un valor de 21 kW de energía térmica en este flujo de gas a la temperatura de salida del proceso de degradación de los alquitranes (asumiendo un gradiente de temperatura de 700 °C a 200 °C).

El producto sólido obtenido en la pirólisis corresponde al 19,2 % de la masa de biosólidos húmedos (64 % de la masa de biosólidos secos) o al 34 % del volumen de los biosólidos húmedos. Las temperaturas alcanzadas durante la pirólisis hacen de estos sólidos productos estables, sin carga patógena y orgánica contaminante. El aprovechamiento energético del producto sólido presenta complicaciones debido a su bajo poder calorífico por el alto contenido de ceniza y a la composición de la misma. Los metales pesados y otros compuestos quedan concentrados en este producto; las labores de transporte y disposición son mucho más sencillas y económicas que las requeridas para los biosólidos húmedos y se pueden realizar procesamientos posteriores para extraer el contenido de nutrientes que poseen.

La masa del producto líquido corresponde al 1,1 % de la cantidad inicial de biosólidos, lo cual facilita las labores para su disposición. Esta fracción de condensado está conformada por el 70 % de agua y el 30 % de alquitranes y puede ser recirculada en la planta de tratamiento, en el caso de ubicar allí mismo la planta de pirólisis.

Para el caso en el que durante el secado no se elimine toda la humedad de los biosólidos, sino que este se lleve a condiciones de humedad intermedias, los procesos posteriores de pirólisis y degradación de alquitranes se llevan a cabo en presencia de agua adicional. Esta agua no afecta la masa de carbonizado, gases y alquitran (seco) obtenidos sino sus fracciones con respecto a la masa inicial de biosólidos húmedos, cuando la temperatura final de pirólisis es moderada (< 700 °C). Se establece que para una humedad de ingreso de los biosólidos al proceso de pirólisis de 11,8 %, la fracción de agua en el producto líquido que se obtiene después de la degradación de alquitranes es de 93,5 %. Como se observa en la **figura 5-2** con este contenido de humedad el poder calorífico del producto líquido es cero.

5.6. Análisis de combustión de biosólidos

En esta sección se realiza un análisis de la combustión de los biosólidos según los resultados de la caracterización presentados en la sección 3 y se comparan con el proceso de pirólisis estudiado. En la **figura 5-14** b) se presentan los balances de masa y energía para las distintas etapas del proceso. El equipo de combustión lo conforman la cámara de combustión y el intercambiador de calor. Estos dos componentes vienen generalmente integrados en una sola unidad técnica. A continuación se describe la metodología utilizada para el establecimiento de los balances presentados.

A partir del análisis próximo y elemental (**tablas 3-2** y **3-3**) se determina para un proceso de combustión completa de los biosólidos el requerimiento mínimo de aire y se calcula la temperatura de llama adiabática para distintos valores de la relación de aire λ y de humedad. La entalpía de formación de los biosólidos se determina a partir del planteamiento de la ecuación de combustión con oxígeno. Para los biosólidos secos y $A_d = 51,3\%$ la entalpía de formación es de $\Delta h_f^\circ = -2942,11$ kJ/kg. En la **figura 5-15** se presentan los resultados obtenidos. Humedades mayores a $M = 50\%$ conducen a temperaturas de procesamiento muy bajas en el intervalo típico para valores de λ entre 1,6 y 2,5 [72]. Se hace necesario un proceso de secado preliminar que, para el presente análisis, se toma igual al realizado para la pirólisis.

Asumiendo que en la cámara de combustión no hay pérdidas de energía por transferencia de calor y que la combustión es completa, la energía aprovechada en el proceso de combustión se calcula con base en el cambio en la energía de los gases de combustión en el intercambiador de calor, así:

$$\dot{E}_{\text{Entregada}} = \dot{m}_{\text{GC}} c_{p,\text{GC}} (T_{\text{llama,adiab}} - T_{\text{salida}}). \quad (5-3)$$

La temperatura de los gases a la entrada del intercambiador de calor corresponde a la temperatura de llama adiabática ($T_{\text{llama,adiab}}$). Para combustión de biosólidos secos y $\lambda = 2$, el valor de esta temperatura es de 1118 °C (ver **figura 5-15**). La temperatura de salida de los gases de combustión debe mantenerse por encima de 100 °C para evitar la condensación del vapor de agua y la formación de compuestos ácidos. El tiro requerido en la chimenea debe también garantizarse. Para esta temperatura se establece un valor de 200 °C, que corresponde a un valor típico para este tipo de sistemas [72]. El flujo másico de gas (\dot{m}_{GC}) se determina a partir del volumen de los gases de

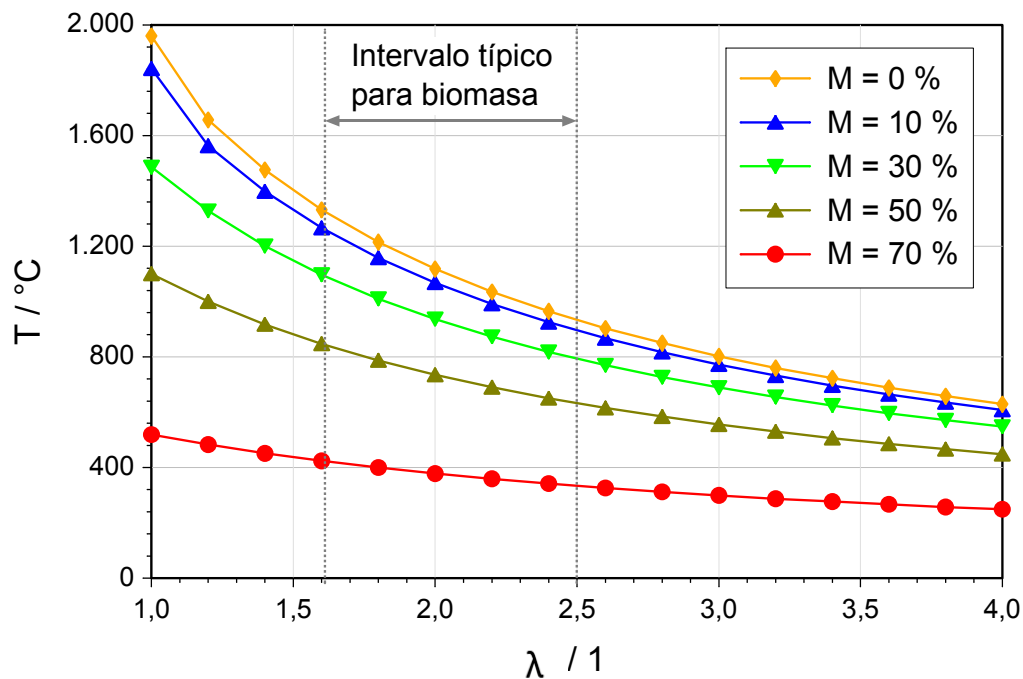


Figura 5-15: Variación de la temperatura de llama adiabática con el contenido de humedad y el exceso de aire λ para la combustión de biosólidos.

Tabla 5-7: Parámetros de la combustión completa de biosólidos completamente secos y $A_d = 43,22\%$.

Parámetro	Valor
AFR_{\min}	3,88 kg _{aire} /kg _{BS,ad}
λ	2
$\rho_{n,GC}$	1,30 kg/m ³
$c_{p,GC}^1$	1192,4 J/(kgK)
$V_{n,GC,\min}$	3452 l _{GC} /kg _{BS,ad}
$V_{n,GC}$	6586 l _{GC} /kg _{BS,ad}
m_{GC}	8,55 kg _{GC} /kg _{BS,ad}

¹ Calculado a la temperatura promedio entre la entrada y la salida del intercambiador de calor $T_{prom}=634\text{ }^{\circ}\text{C}$.

combustión generados y la densidad del gas. La capacidad calorífica de los gases de la combustión se determina según su composición y la capacidad calorífica de los componentes. Todos los valores se indican a condiciones normales de temperatura y presión ($T = 273,15 \text{ °C}$ y $p = 101,325 \text{ kPa}$). En la **tabla 5-7** se presentan los resultados del cálculo de los parámetros utilizados en este análisis. La energía entregada por los gases de la combustión completa de los biosólidos secos y en ausencia de pérdidas energéticas asciende a 780 kW (ver **figura 5-14 b**).

En una cámara de combustión en condiciones reales de operación se presenta disipación de energía al exterior y la combustión no es completa; parte de la energía disponible en el combustible permanece en el material inquemado o como gases parcialmente oxidados (como CO). Estas condiciones ocasionan que la temperatura de entrada al intercambiador de calor sea menor a la temperatura de llama adiabática. En la **tabla 5-8** se presenta la energía entregada por los gases de combustión para diferentes temperaturas de entrada al intercambiador de calor y una temperatura constante de salida de $T = 200 \text{ °C}$. Las temperaturas varían en un intervalo de 76 % a 94 % del valor de la temperatura de llama adiabática. La capacidad calorífica específica empleada se determina a la temperatura promedio en cada caso. Una variación en el contenido de humedad de los biosólidos que ingresan a la cámara de combustión causa variaciones en la temperatura de llama adiabática y en el flujo de gases de combustión generados, que a su vez afectan el proceso de intercambio de calor. La energía entregada en el intercambiador de calor del sistema de combustión, para un gradiente entre la temperatura de llama adiabática y 200 °C , varía de 780 kW para el caso de $M = 0 \%$ a 760 kW para biosólidos con humedad de $M = 10 \%$ y a 552 kW para biosólidos con humedad de $M = 50 \%$.

Tabla 5-8: Energía disponible en función de la temperatura de los gases de combustión para una temperatura de salida de los mismos de $T = 200 \text{ °C}$ (cálculos para 1 t/h de biosólidos secos).

$T_{\text{gases}} / \text{°C}$	1118	1050	1000	950	900	850
$\dot{E}_{\text{Entregada}} / \text{kW}$	780	717	672	626	581	536

6 Perspectivas

Los resultados obtenidos permiten hacer una proyección para el aprovechamiento energético de los biosólidos generados en la PTAR El Salitre mediante el proceso de pirólisis y la conversión posterior de los alquitranes en la fase gaseosa. Se utilizan como referencia los balances de masa y energía establecidos en el capítulo 5 para un flujo másico de 1 t/h de los biosólidos en el estado en que se generan en la planta de tratamiento. Todos los valores indicados para volumen de gases se refieren a las condiciones normales de presión y temperatura ($T = 273,15$ K; $p = 101,325$ kPa).

6.1. Disponibilidad de biosólidos

El análisis para el aprovechamiento energético se realiza para tres casos de referencia con estimaciones del potencial de generación de biosólidos en la ciudad de Bogotá, que se resumen en la **tabla 6-1**. El primer caso corresponde al procesamiento de las cantidades de biosólidos generadas actualmente en la PTAR El Salitre. En la **figura 2-3** se indica que la generación diaria de biosólidos húmedos en esta planta asciende a 133 t/d en promedio entre los años 2005 a 2016, con una humedad promedio del 70 %. La capacidad de procesamiento de la planta equivale en este caso a 5,5 t/h, asumiendo una operación en estado estacionario durante 24 h diarias. El segundo caso corresponde al procesamiento de los biosólidos generados luego de implementadas las obras de ampliación y optimización tecnológica de esta PTAR, en las que se incrementará el flujo de aguas tratadas de 4 a 7,1 m³/s y se implementará la etapa de tratamiento secundario. En este caso se supone una composición de los biosólidos igual a la analizada en este trabajo. Las cantidades promedio diarias de generación de biosólidos se han estimado para este caudal de aguas tratadas en un intervalo amplio entre 118,2 y 197,9 t/d en base seca, en función de los parámetros y la tecnología del tratamiento [17]. En ese mismo documento se estima un valor de 156,2 t/d de biosólidos (en base seca) para la tecnología de lodos activados convencionales, según las condiciones de

Tabla 6-1: Capacidades de las plantas de tratamiento de aguas residuales en Bogotá, D.C. (en m^3/s) y proyección de las cantidades diarias y horarias de biosólidos generados por planta (con humedad del 70 %).

PTAR	Caudal tratado / $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	Biosólidos / t d^{-1}	Biosólidos / t h^{-1}
1. El Salitre (actual)	4,0	133	5,5
2. El Salitre (2023)	7,1	426	17,8
3. Canoas (2028)	16,0	960	40,0

la PTAR renovada. En la etapa del diseño preliminar [18], usado para la contratación de la renovación de la planta, se utiliza un valor de diseño de 128 t/d de biosólidos (en base seca) en el año 2025 para dimensionar el sistema de manejo y disposición de estos biosólidos. En el presente estudio se utiliza esta estimación, que equivale a 17,8 t/h de biosólidos con 70 % de humedad. El tercer caso de referencia incluye la cantidad de biosólidos adicional proyectada en la nueva planta de tratamiento de aguas residuales Canoas, en proceso de construcción actualmente. Esta planta se ubicará en el sur de la ciudad de Bogotá y tendrá una capacidad de procesamiento de 16 m^3/s de aguas residuales. Con el objetivo de hacer una estimación global, se supone que las características de composición y las cantidades de biosólidos generadas en esta PTAR tendrán las mismas condiciones que los biosólidos generados en la PTAR El Salitre. La generación adicional de lodos en esta planta, según el caudal de aguas tratadas, asciende a 40 t/h de biosólidos con humedad del 70 %. Esta suposición solamente sirve para realizar un estimado inicial del potencial energético en estos lodos porque las características de diseño y operación de la nueva planta no son iguales a la PTAR El Salitre, lo que implicará variaciones en las composiciones y cantidades de los biosólidos generados.

6.2. Balances de masa y energía

Los balances de masa y energía se aplican para cada uno de los casos descritos, según los análisis realizados en el capítulo anterior. En la **figura 5-14 a)** se presentan los resultados de los balances establecidos para la pirólisis y

la degradación adicional de los alquitranes para un flujo de referencia de 1 t/h de biosólidos (con humedad inicial del 70 %). En la **tabla 6-2** se presentan los balances aplicados a cada uno de los tres casos analizados, según el potencial de generación de biosólidos.

Tabla 6-2: Balances de masa y energía para los tres escenarios considerados en la **tabla 6-1**. Los biosólidos iniciales tienen 70 % de humedad; luego del proceso de secado se tiene la masa de biosólidos completamente secos y finalmente los productos obtenidos de la pirólisis y la degradación de los alquitranes. En la pirólisis se genera agua, que se incluye dentro de los productos del proceso. La energía corresponde a los flujos generados cada hora.

Biosólidos / kg/h		Masa de los productos / kg/h			
M=70 %	M=0 %	Sólido	Bioaceite ¹	Agua	Gases
5 500	1 650	1 057	18	44	532
17 800	5 340	3 420	58	142	1722
40 000	12 000	7 685	131	320	3869
Biosólidos / kW		Energía en los productos / kW			
2206	4818	1727	150		4207
7 139	15 593	5589	485		13 615
16 043	35 040	12560	1091		30 596

¹ Equivalente a los alquitranes condensados, libres de agua.

Secado: el secado del flujo de referencia de 1 t/h con 70 % de humedad requiere 475 kW de energía térmica. La energía requerida para el secado en cada uno de los tres casos analizados en la **tabla 6-2** corresponde a la diferencia entre la energía disponible en los biosólidos húmedos y secos, siendo en el primer caso igual a 2 612 kW, por ejemplo. Este requerimiento energético es alto al compararlo con la energía disponible en los biosólidos en su estado húmedo. Se tienen varias opciones técnicas para proveer esta energía al proceso de secado. En el tratamiento de las aguas residuales se genera biogás, que puede utilizarse directamente como combustible en aplicaciones térmicas o en sistemas de cogeneración de potencia eléctrica y térmica. La PTAR El Salitre dispone actualmente de tres digestores anaerobios para la estabilización de los lodos. El biogás generado se utiliza para

el calentamiento de los propios lodos, que se recirculan para mantener la temperatura necesaria en los digestores. El biogás también se utiliza para promover la mezcla entre los lodos digeridos recirculados y los lodos crudos. Esto se hace para mantener una temperatura homogénea de la mezcla, para lo cual se dosifica biogás en el centro de cada reactor. En la PTAR se generan actualmente valores cercanos a 20 000 m³/d de biogás, con composición volumétrica de 70 % CH₄, 29,5 % CO₂, 0,5 % N₂ (y una fracción de ácido sulfídrico) [2]. El poder calorífico inferior calculado para este gas es 25,1 MJ/m³. Se estima que se hace uso del 35 % del biogás generado y la cantidad restante se quema a cielo abierto. Esta cantidad corresponde aproximadamente a 13 000 m³/d de biogás, con una energía disponible total de 3 776 kW, suficiente para proveer la energía requerida para realizar el secado completo de los biosólidos en la propia planta de tratamiento. Este proceso de secado ofrece ventajas en el aprovechamiento energético posterior, indiferentemente del tipo de procesos que se usen para ello.

El análisis de la información presentada en la **tabla 6-2** permite establecer algunas de las ventajas obtenidas mediante la pirólisis de los biosólidos.

Producto sólido: la masa del material sólido se reduce bajo las condiciones actuales de operación de la PTAR El Salitre a una fracción aproximada del 20 %, lo que facilita las labores de disposición final de este residuo. La ceniza se concentra en este sólido, que además es estable biológicamente por el procesamiento térmico y tiene contenidos de humedad muy bajos (menores al 2 % en masa). Los costos de transporte de este producto son menores proporcionalmente en función de la disminución de la masa y el volumen. La fracción energética en este producto es baja (36 % de la energía de los biosólidos secos) por el alto contenido de material inorgánico. Dos perspectivas de investigación y desarrollo en esta área pueden enfocarse en la investigación de la composición de estos sólidos y su eventual uso directo en la recuperación de suelos y en el procesamiento posterior para realizar la recuperación de los nutrientes que contienen.

Producto líquido: la fracción de alquitranes generados en la pirólisis corresponde al 7,3 % de los biosólidos húmedos (24,5 % de la masa de los biosólidos en base seca). Después del proceso de degradación de alquitranes se obtiene una fracción de 0,3 % en relación a los biosólidos húmedos (1 % de la masa de los biosólidos secos). Esta masa se obtiene conjunta-

mente con el agua generada en el proceso de pirólisis y puede ser tratada mediante la recirculación de este condensado en la propia planta de tratamiento.

Producto gaseoso: la fase gaseosa contiene la mayor fracción de la energía de los productos (en este caso el 87 % de la energía disponible en los biosólidos de origen en base seca). Esta fracción de energía tiene en cuenta el suministro adicional de energía para el procesamiento, como se indica en la **figura 5-14**. El contenido de alquitranes se puede disminuir adicionalmente, para lo cual se requiere evaluar en estudios posteriores el incremento del tiempo de residencia de la fase volátil en el lecho fijo usado para la degradación. De acuerdo al modelo cinético presentado en el capítulo anterior para la degradación de los alquitranes, con un tiempo de residencia de 1,8 s de la fase volátil en el lecho secundario se alcanzan valores de 100 mg/m³ de alquitranes en la fase gaseosa. Este es el nivel máximo recomendado para el uso directo del gas en motores de combustión interna (ver **tabla 2-4**). En relación al mismo flujo de masa de biosólidos, en la pirólisis se generan volúmenes de gases alrededor de 20 veces menores que en la combustión. Los sistemas de tratamiento de los gases deben tener capacidades mucho mayores en el caso de la combustión, lo que representa costos mayores de capital y de operación y mantenimiento. Los gases generados en la pirólisis bajo las condiciones de procesamiento estudiadas en este trabajo cuentan con un poder calorífico del orden de 28 MJ/kg (19 MJ/m³). Esta propiedad constituye otra ventaja técnica frente a los gases generados en la combustión, que solamente tienen disponible su energía térmica. Los gases de la pirólisis permiten mayor versatilidad en las aplicaciones en procesos de combustión, su almacenamiento o su transporte para otros usos.

6.3. Cogeneración de calor y potencia

En esta sección se hace un análisis preliminar del potencial de cogeneración de energía térmica y potencia eléctrica (CHP, por sus siglas en inglés) a partir del gas generado en el proceso de pirólisis. En este cálculo se considera una disponibilidad del gas de pirólisis correspondiente al 80 % de las cantidades totales estimadas para cada uno de los tres casos en la **tabla 6-2**. Se busca así garantizar la operación bajo condiciones promedio y estables de generación de los biosólidos y evitar sobredimensionar los sistemas correspondientes de cogeneración. Estas tecnologías cuentan

con madurez tecnológica, confiabilidad y disponibilidad comercial en un intervalo amplio de capacidades [93]. El gas natural es el combustible más utilizado en los sistemas de cogeneración, pero se han adaptado para su operación con otros combustibles, como el biogás y el gas de síntesis. En las plantas de tratamiento de aguas residuales, el crecimiento a nivel mundial en la implementación de sistemas CHP ha sido continuo durante la última década [94]. Las PTAR urbanas tienen mayor tamaño que las de la industria y presentan mejores condiciones para la implementación de sistemas de cogeneración. Se mejora la eficiencia en el uso de la energía térmica y la potencia eléctrica, en comparación al uso o generación independiente de energía térmica y potencia eléctrica. Las tecnologías de mayor uso actualmente corresponden a turbinas de gas; motores de combustión interna recíprocos; microturbinas; celdas de combustible y turbinas de vapor [93]. La tecnología CHP de mayor aplicación por parte del sector de las plantas de tratamiento de aguas residuales corresponde a los motores de combustión interna recíprocos [94]. Estos motores se encuentran disponibles en el intervalo entre 10 kW y 10 MW [92]. En la **tabla 6-3** se presentan las características técnicas principales para estos sistemas, adaptadas a las características de generación del gas para los tres casos analizados en este capítulo según la información de desempeño para sistemas de diferentes capacidades publicada en [95].

Este análisis para el uso potencial de sistemas CHP en la PTAR El Salitre se hace exclusivamente considerando el gas generado en los procesos de pirólisis y degradación de alquitranes investigados en este trabajo. La consideración adicional de otros factores que cumple esta PTAR generan la expectativa de una instalación exitosa de sistemas de cogeneración energética:

- El volumen de procesamiento de aguas residuales es alto para esta planta.
- El proceso hace uso de la digestión anaerobia para la estabilización de los lodos y se cuenta con un sistema de digestión en operación, generando una mezcla de biogás rica en metano (superior al 70% en volumen). Este sistema se reforzará para la operación de la planta renovada.
- El propio consumo de energía eléctrica de la PTAR es alto y ofrece un soporte sólido para garantizar las condiciones de retorno de la

inversión (los costos totales por el consumo de energía eléctrica en la PTAR en el año 2017 ascienden aproximadamente a 1 millón de dólares de EUA [2]). Se tiene adicionalmente el requerimiento de energía térmica para el propio proceso de tratamiento de las aguas o para su uso en labores adicionales de secado de los biosólidos para su procesamiento.

El uso combinado del biogás generado en la PTAR (con $q_{\text{net}} = 25,1 \text{ MJ/m}^3$) y del gas de pirólisis (con $q_{\text{net}} = 19 \text{ MJ/m}^3$) es realizable técnicamente y permitiría un aprovechamiento eficiente de la energía, con los beneficios ambientales de una mejor disposición de los biosólidos. En trabajos posteriores se recomienda emprender estudios tecnoeconómicos y ambientales detallados, incorporando análisis de ciclo de vida del proceso.

Tabla 6-3: Características de desempeño de los motores de combustión interna recíprocos operando con el gas generado en la pirólisis, según los tres casos analizados, ajustados a la información de desempeño indicada en [95].

Descripción	Sistema		
	1	2	3
Potencia eléctrica neta / kW ¹	1 245	4 466	10 231
Energía en el combustible / kW/h ²	3 366	10 892	24 477
Energía térmica utilizable / kW/h	1 387	4 063	8 469
Relación de potencia a calor ³	0,90	1,10	1,21
Eficiencia eléctrica [%, $q_{\text{gr,ad}}$]	37,0	41,0	41,8
Eficiencia térmica [%, $q_{\text{gr,ad}}$]	41,2	37,3	34,6
Eficiencia global [%, $q_{\text{gr,ad}}$]	78,2	78,3	76,4

¹ Se desprecian las cargas parásitas

² Con base en el poder calorífico superior del flujo de gas de pirólisis

³ Relación adimensional entre la potencia eléctrica neta y la potencia térmica utilizable

7 Conclusiones

La composición variable y compleja de los lodos generados en las plantas de tratamiento de las aguas residuales urbanas representan retos tecnológicos para su reutilización o disposición final. La composición química de estos lodos depende simultáneamente de múltiples factores demográficos, climáticos y técnicos. El contenido de componentes biológicos, de metales pesados y de microcontaminantes originados por productos químicos como fertilizantes, farmacéuticos y otros de procedencia industrial representan un alto riesgo para la salud pública, los seres vivos y en general para los ecosistemas. Los lodos contienen también fracciones importantes de nutrientes como fósforo, nitrógeno y potasio, que es valioso recuperar. Estas características han generado una transición en los métodos utilizados para reutilizar o disponer estos lodos, que en las últimas dos décadas han incentivado el uso de la disposición térmica, restringiendo o prohibiendo su uso en suelos o su disposición en rellenos sanitarios. En el contexto colombiano la situación es más complicada porque aún se cuenta con un cubrimiento muy bajo (del orden del 40 %) en el tratamiento de las aguas residuales urbanas que se generan en el país. El caso es crítico para la ciudad de Bogotá con una población del orden de 7,5 millones de habitantes y alrededor de 10 millones con su zona metropolitana, que disponen actualmente de una única planta de tratamiento de aguas residuales con un tratamiento primario químicamente asistido. La generación de lodos o biosólidos de la PTAR El Salitre asciende actualmente a un promedio diario de 133 t/d con un contenido de humedad del 70 %. Las labores actuales de ampliación de esta PTAR de un caudal de 4,0 a 7,1 m³/s de aguas residuales y de optimización en el tratamiento al nivel secundario representan un mejoramiento significativo en la calidad de las aguas tratadas y un incremento en la generación de biosólidos, que se proyecta estarán en el orden de 427 t/d (con humedad del 70 %). Se adelantan simultáneamente las labores de construcción de la nueva PTAR Canoas, ubicada en la parte sur de la ciudad, con capacidad para tratar un caudal de 16 m³/s de aguas residuales. Con estas medidas se proyecta una generación total de biosólidos en la ciudad aproximada-

mente de 1400 t/d o 511 000 t/a (con 70 % de humedad), que en base seca representan más de 400 t/d de biosólidos. El crecimiento en la generación de biosólidos en la próxima década será diez veces mayor a las condiciones actuales (pasando de 1,65 t/h a 17,5 t/h de biosólidos generados en base seca). Este crecimiento requiere que se evalúen alternativas a la forma de disposición actual de los biosólidos en terrenos aledaños a la ciudad, por los riesgos de salud pública que ello conlleva mediante la contaminación de aguas y terrenos.

La incineración de los biosólidos ha crecido a nivel mundial en las dos últimas décadas como una alternativa de disposición final y de aprovechamiento energético. Esta tecnología permite eliminar la mayor parte de la carga contaminante de los biosólidos y generar un residuo inorgánico (cenizas), del que pueden derivarse algunas aplicaciones adicionales como insumo en procesos productivos o para la recuperación de nutrientes. En este estudio se ha evaluado el proceso de pirólisis de los biosólidos, como una alternativa de tratamiento térmico. La pirólisis de biosólidos de la PTAR El Salitre realizada con tasas de calentamiento bajas en una retorta normalizada (estándar ISO 647) produce una fracción de residuo sólido del 64 % (en base seca), de la cual el 80 % corresponde a ceniza y el 20 % a material carbonizado. El producto líquido representa el 27 % (en base seca), con el 90 % en alquitrán y el 10 % en agua. La fracción restante del 9 % (en base seca) es la mezcla de gases de la pirólisis. En relación a la masa de biosólidos en base seca y libre de cenizas (daf) estas fracciones son de 26 % para el carbonizado, 56 % para el condensado y de 18 % para el gas.

La realización de la pirólisis de los biosólidos en un equipo de termogravimetría arroja resultados similares para la fracción de carbonizado que se mantiene en 26 %, aunque se detecta un incremento en la fracción de condensados que asciende al 64 % mientras la fracción gaseosa decrece aproximadamente al 10 %, para una tasa de calentamiento de 3 K/min. Esta variación es causada por la presencia parcial de reacciones secundarias en el procesamiento en la retorta. Se establece un efecto apreciable de la tasa de calentamiento durante la pirólisis en la TGA, que al incrementarse a 10 K/min produce una fracción de condensados cercana al 80 % de la masa de los biosólidos (daf), disminuyendo proporcionalmente la fracción de material carbonizado al 10 % y manteniéndose constante la fracción de gases en 10 %. Estos resultados permiten concluir que la distribución de los productos de la pirólisis de los biosólidos es muy sensible a las condiciones

del lecho (su altura) y de contacto entre las fases volátil y sólida, que es coherente con el alto contenido de material inorgánico en la matriz sólida. Los lechos bajos y una rápida evacuación de la fase volátil conducen a incrementos significativos de la fracción de condensados, que también se incentiva sensiblemente en función de la tasa de calentamiento en la pirólisis.

El proceso evaluado en este estudio para promover la degradación de los alquitranes presentes en la fase gaseosa permite incrementar la fracción gaseosa de la pirólisis. La realización del proceso de pirólisis bajo condiciones de calentamiento similares producen fracciones de material sólido en un intervalo estrecho de valores entre 26 % y 27,3 % (daf). La fracción gaseosa se incrementa hasta cerca del 29 % al incrementar el tiempo de residencia de la fase volátil a la temperatura del reactor. La implementación del lecho secundario de carbón activado para promover la degradación de los alquitranes en la fase volátil permite incrementar la fracción de gases hasta valores entre el 46 % y el 79 % de los biosólidos (daf). A temperaturas menores a 700 °C, en las cuales las reacciones de gasificación del carbón activado son despreciables bajo las condiciones experimentales usadas en este trabajo, las fracciones de gases son de 46,5 % (para temperaturas del lecho de 650 °C y 700 °C). La conversión de los alquitranes (X_{alq}) se incrementa sucesivamente en función de la temperatura, pasando del 95,3 % para una temperatura del lecho secundario de 650 °C al 97,3 % para una temperatura de 900 °C. Aunque la fracción másica de los alquitranes en la fase gaseosa varía de 0,75 % a 0,44 % (daf), el incremento de la temperatura no es determinante en la conversión de los alquitranes. El uso de temperaturas mayores para el lecho secundario conduce a fracciones mayores para los gases, que alcanzan el 78,5 % para una temperatura de 900 °C del lecho de carbón activado. Esta fracción de gases corresponde parcialmente a material del lecho secundario que se gasifica con el agua, principalmente, pero también con el dióxido de carbono, ambos disponibles en la fase volátil generada en la pirólisis de los biosólidos. La influencia del área superficial disponible en el carbón activado del lecho secundario en la conversión de los alquitranes no es apreciable, ya que al hacer una disminución a la mitad (la altura del lecho se varió de 50 mm a 25 mm para el mismo diámetro del reactor y tiempos de residencia iguales), la conversión de alquitranes X_{alq} apenas fue detectable, variando de 96,7 % a 96,4 %, respectivamente. Estos resultados permiten concluir que el área superficial ofrecida por materiales porosos con capacidades de adsorción como los carbones activados no es

un factor determinante en la degradación de los alquitranes presentes en la fase gaseosa de la pirólisis de los biosólidos, lo que sugiere la evaluación posterior de carbonizados directos de procesos de pirólisis de biomasa. La degradación puede incentivarse a temperaturas ≤ 700 °C mediante el incremento del tiempo de residencia o contacto entre la fase volátil y el lecho secundario, variable que demuestra tener mayor influencia en la conversión, según los resultados de este trabajo. El proceso a estas temperaturas evita la volatilización de componentes inorgánicos en la ceniza, garantizando un mejor desempeño en su separación, y ofrece adicionalmente una reducción de la masa de residuos sólidos cernana al 94 % de la masa de los biosólidos húmedos (con humedad promedio del 70 %) y del 80 % en relación a la misma masa en estado completamente seco.

El estudio de termogravimetría permite identificar tres reacciones globales para la pirólisis de los biosólidos analizados: la primera comprendida entre 120 °C y 400 °C, asociada a la descomposición del material orgánico y aproximadamente al 60 % del total de la masa de los biosólidos que reacciona; la segunda entre 400 °C y 600 °C, asociada a la descomposición del material orgánico no biodegradable (aproximadamente el 20 % del material que reacciona); la última reacción global ocurre a temperaturas mayores a 600 °C, que representa cerca del 20 % de la masa que reacciona y está asociada a la descomposición parcial del material inorgánico en los biosólidos. El modelo formal de reacciones globales independientes se ajusta bien para la determinación de los parámetros cinéticos de esas reacciones. El modelo simplificado para la reacción de degradación de los alquitranes arroja resultados adecuados al compararlos con la información experimental.

El proceso de pirólisis presenta balances energéticos similares a los de la combustión de los biosólidos, acompañado de ventajas adicionales como volúmenes de gases generados mucho menores. La fracción de condensados es factible reducirla completamente a agua y la fracción gaseosa se puede utilizar con mayor flexibilidad tecnológica que los gases de la combustión. El poder calorífico de estos gases ofrece oportunidades directas para su uso conjunto con el biogás generado en la propia PTAR en aplicaciones de cogeneración de energía térmica y eléctrica, con un potencial de generación de energía eléctrica cercano a 15 MW y de energía térmica de 12,5 MW en el mediano plazo, cuando entren en operación la PTAR El Salitre renovada y la nueva PTAR Canoas.

Bibliografía

- [1] ÁBREGO, J. ; ARAUZO, J. ; SÁNCHEZ, J. L. ; GONZALO, A. ; CORDERO, T. ; RODRIGUEZ-MIRASOL, J.: Structural changes of sewage sludge char during fixed-bed pyrolysis. En: *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009), p. 3211 – 3221
- [2] ACUEDUCTO, AGUA Y ALCANTARILLADO DE BOGOTÁ: *Informe mensual de actividades. Octubre.* Bogotá, D.C. : Portal de internet EAB, 2018
- [3] ALVAREZ, J. ; LOPEZ, G. ; AMUTIO, M. ; ARTETXE, M. ; BARBARIAS, I. ; ARREGI, A. ; BILBAO, J. ; OLAZAR, M.: Characterization of the bio-oil obtained by fast pyrolysis of sewage sludge in a conical spouted bed reactor. En: *Fuel Process. Technol.* 149 (2016), p. 169 – 175
- [4] ANIS, S. ; ZAINAL, Z.A.: Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review. En: *Renew. Sust. Energy Rev.* 15 (2011), p. 2355–2377
- [5] ANTAL, M.J.J. ; VÁRHEGYI, G.: Cellulose pyrolysis kinetics: The current state of knowledge. En: *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995), p. 703–717
- [6] ASADULLAH, M.: Barriers of commercial power generation using biomass gasification gas: A review. En: *Renew. Sust. Energy Rev.* 29 (2014), p. 201 – 2015
- [7] ASADULLAH, M.: Biomass gasification gas cleaning for downstream applications: A comparative critical review. En: *Renew. Sust. Energy Rev.* 40 (2014), p. 118–132
- [8] BASU, P.: *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction.* San Diego - USA : Academic Press, 2018
- [9] BIAGINI, E. ; FANTEI, A. ; TOGNOTTI, L.: Effect of the heating rate on the devolatilization of biomass residues. En: *Thermochim. Acta* 472 (2008), p. 55 – 63
- [10] BOROSON, M. ; HOWARD, J. ; LONGWEL, J. ; PETERS, W.: Product yields and kinetics from the vapor phase cracking of wood pyrolysis tars. En: *AIChE J.* 35 (1989), p. 120–128
- [11] BOROSON, M. ; HOWARD, J. ; LONGWELL, J. ; PETERS, W.: Heterogeneous cracking of wood pyrolysis tars over fresh wood char surfaces. En: *Energy Fuels* 3 (1989), p. 735 – 740
- [12] BURHENNE, L. ; AICHER, Th.: Benzene removal over a fixed bed of wood char: The effect of pyrolysis temperature and activation with CO₂ on the char reactivity. En: *Fuel Process. Technol.* 127 (2014), p. 140 – 148

- [13] CASAJUS, C. ; ABREGO, J. ; MARIAS, F. ; VAXELAIRE, J. ; SÁNCHEZ, J.L. ; GONZALO, A.: Product distribution and kinetic scheme for the fixed bed thermal decomposition of sewage sludge. En: *Chem. Eng. Sci.* 145 (2008), p. 412–419
- [14] CHANNIWALA, S.A. ; PARIKH, P.P.: A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. En: *Fuel* 81 (2002), p. 1051 – 1063
- [15] CONESA, J. ; MARCILLA, A. ; PRATS, D. ; RODRIGUEZ-PASTOR, M.: Kinetic study of the pyrolysis of sewage sludge. En: *Waste Manage. Res.* 15 (1997), p. 293–305
- [16] CONESA, J. A. ; FONT, R. ; FULLANA, A. ; MARTÍN-GUILLÓN, I. ; ARACIL, I. ; GÁLVEZ, A. ; MOLTO, J. ; GÓMEZ-RICO, M. F.: Comparison between emissions from the pyrolysis and combustion of different wastes. En: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 84 (2009), p. 95 – 102
- [17] CORPORACIÓN AUTÓNOMA REGIONAL DE CUNDINAMARCA: Memoria técnica de la selección justificada de tres sistemas de tratamiento viables (PTAR El Salitre). En: HAZEN (Ed.) ; KOEI, Sawyer & N. (Ed.): *Producto No. 5: Estudios de Factibilidad sobre los Sistemas Seleccionados y Determinación del Sistema Óptimo de Tratamiento*, CAR, 2011, p. 772
- [18] CORPORACIÓN AUTÓNOMA REGIONAL DE CUNDINAMARCA: Producto Final – Anexo No. 20. En: HAZEN (Ed.) ; KOEI, Sawyer & N. (Ed.): *Alternativas para el Manejo y Disposición de Biosólidos de la PTAR Salitre*, CAR, 2011, p. 161
- [19] DEPARTAMENTO NACIONAL DE PLANEACIÓN - DNP: *Plan Nacional de Desarrollo 2014-2018. Todos por un nuevo país. Paz, equidad, educación. Tomo I.* Bogotá, D.C. : Imprenta Nacional de Colombia
- [20] DEPARTAMENTO NACIONAL DE PLANEACIÓN - DNP: *Plan Nacional de Desarrollo 2010-2014. Prosperidad para todos. Tomo I.* Bogotá, D.C. : Imprenta Nacional de Colombia, 2011
- [21] DEVI, L. ; PTASINSKI, K. ; JANSSEN, F.: A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. En: *Biomass Bioenergy* 24 (2003), p. 125–140
- [22] DOMÍNGUEZ, A. ; MENÉNDEZ, J. A. ; IGUANZO, M. ; PÍS, J. J.: Production of bio-fuels by high temperature pyrolysis of sewage sludge using conventional and microwave heating. En: *Bioresour. Technol.* 97 (2006), p. 1185 – 1193
- [23] DOMÍNGUEZ, A. ; MENÉNDEZ, J. A. ; PIS, J. J.: Hydrogen rich fuel gas production from the pyrolysis of wet sewage sludge at high temperature. En: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 77 (2006), p. 127 – 132
- [24] EL-RUB, A. ; BRAMER, E. ; BREM, G.: Experimental comparison of biomass chars with other catalysts for tar reduction. En: *Fuel* 87 (2008), p. 2243 – 2252
- [25] EL-RUB, Z: *Biomass char as in situ catalyst for tar removal in gasification systems.* Enschede, Universidad de Twente, Tesis de Doctorado, 2008

- [26] EL-RUB, Z.A. ; BRAMER, E.A. ; BREM, G.: Review of catalysts for tar elimination in biomass gasification processes. En: *Ind. Eng. Chem. Res.* 78 (2004), p. 3830–3837
- [27] EMPRESA DE ACUEDUCTO Y ALCANTARILLADO DE BOGOTÁ. *Estadísticas de producción*. <https://www.acueducto.com.co/>. Fecha de consulta: Enero 18 de 2018
- [28] EUROPEAN COMMISSION: *Disposal and recycling routes for sewage sludge. Part 2 - Regulatory report*. Bélgica : Milieu Environmental Law & Policy, 2001
- [29] EUROPEAN COMMISSION: *Environmental, economic and social impacts of the use of sewage sludge in land. Final Report. Part II: Report on Options and Impacts*. Bélgica : Milieu Environmental Law & Policy, 2008
- [30] FOLGUERAS, M. B. ; ALONSO, M. ; DÍAZ, R.M.: Influence of sewage sludge treatment on pyrolysis and combustion of dry sludge. En: *Energy* 55 (2013), p. 426 – 435
- [31] FONTS, I. ; GEA, G. ; AZUARA, M. ; ÁBREGO, J. ; ARAUZO, J.: Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review. En: *Renew. Sust. Energy Rev.* 16 (2012), p. 2781 – 2805
- [32] FYTILI, D. ; ZABANIOTOU, A.: Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods - A review. En: *Renew. Sust. Energy Rev.* 12 (2008), p. 116 – 140
- [33] GAI, C. ; GUO, Y. ; LIU, T. ; PENG, N. ; LIU, Z.: Hydrogen-rich gas production by steam gasification of hydrochar derived from sewage sludge. En: *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016), p. 3363 – 3372
- [34] GAO, N ; LI, J. ; QIA, B. ; LI, A ; DUAN, Y. ; WANG, Z.: Thermal analysis and products distribution of dried sewage sludge pyrolysis. En: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 105 (2014), p. 43–48
- [35] GARCÍA BARNETO, A. ; ARIZA CARMONA, J. ; MARTÍN ALFONSO, J. ; DÍAZ BLANCO, J.: Kinetic models based in biomass components for the combustion and pyrolysis of sewage sludge and its compost. En: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 86 (2009), p. 108–114
- [36] GIL-LALAGUNA, N. ; SÁNCHEZ, J.L. ; MURILLO, M.B. ; RODRÍGUEZ, E. ; GEA, G.: Air-steam gasification of sewage sludge in a fluidized bed. Influence of some operating conditions. En: *Chem. Eng. J.* 248 (2014), p. 373 – 382
- [37] GILBERT, P. ; RYU, C. ; SHARIFI, V. ; SWITENBANK, J.: Tar reduction in pyrolysis vapours from biomass over a hot char bed. En: *Bioresour. Technol.* 100 (2009), p. 6045 – 6051
- [38] GÓMEZ, A. ; KLOSE, w. ; RINCÓN, S.: *Pirólisis de Biomasa. Cuesco de palma de aceite*. Kassel : kassel university press, GmbH, 2008
- [39] GREENHOUSE GAS TECHNOLOGY CENTER: *Technology assesment report - Aqueous sludge gasification technologies*. 2012

- [40] GROGRU, M. ; MIDILLI, A. ; HOWARTH, C.R.: Gasification of sewage sludge using a throated downdraft gasifier and uncertainty analysis. En: *Fuel Process. Technol.* 75 (2002), p. 55 – 82
- [41] HAN, J. ; HEEJOON, K.: The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: An overview. En: *Renew. Sust. Energy Rev.* 12 (2006), p. 397–416
- [42] HAYHURST, A.: The kinetics of the pyrolysis or devolatilisation of sewage sludge and other solid fuels. En: *Combust. Flame* 160 (2013), p. 138 – 144
- [43] HOSSAIN, M. ; STREZOV, V. ; YIN CHAN, K. ; NELSON, P.: Thermal characterisation of the products of wastewater sludge pyrolysis. En: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 85 (2009), p. 442–446
- [44] HOSSAIN, M. ; STREZOV, V. ; YIN CHAN, K. ; NELSON, P.: Agronomic properties of wastewater sludge biochar and bioavailability of metals in production of cherry tomato (*Lycopersicon Esculentum*). 78 (2010), p. 1167–1171
- [45] HOSSAIN, M. K. ; STREZOV, V. ; MCCORMICK, L. ; NELSON, P. F.: Wastewater sludge and sludge biochar addition to soils for biomass production from *Hyparrhenia hirta*. En: *Ecol. Eng.* 82 (2015), p. 345 – 348
- [46] HUANG, H. ; YUAN, X. ; LI, B. ; XIAO, Y.: Thermochemical liquefaction characteristics of sewage sludge in different organic solvents. En: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 109 (2014), p. 176 – 184
- [47] HUANG, J. ; SCHMIDT, Z.: Removal and conversion of tar in syngas from woody biomass gasification for power utilization using catalytic hydrocracking. En: *Energies* 4 (2011), p. 1163 – 1177
- [48] HWANG, I. H. ; OUCHI, Y. ; MATSUTO, T.: Characteristics of leachate from pyrolysis residue of sewage sludge. En: *Chemosphere* 68 (2007), p. 1913 – 1919
- [49] INGUANZO, M. ; DOMINGUEZ, A. ; MENENDEZ, J. A. ; BLANCO, C. G.: On the pyrolysis of sewage sludge: The influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions. En: *Journal Appl. Pyrolysis* 63 (2002), p. 209 – 222
- [50] ISO 647: *Brown coals and lignites - Determination of the yields of tar, water, gas and coke residue by low temperature distillation.* 1974
- [51] JARAMILLO-ARANGO, J. ; FONTS, I. ; CHEJNE, F. ; ARAUZO, J.: Product compositions from sewage sludge pyrolysis in a fluidized bed and correlations with temperature. En: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 121 (2016), p. 287 – 296
- [52] JUDEX, J. ; GAIFFI, M. ; BURGBACHER, H. C.: Gasification of dried sewage sludge: Status of the demonstration and the pilot plant. En: *Waste Manage.* 32 (2012), p. 719 – 723
- [53] JÜNTGEN, H. ; VAN HEEK, K.H.: *Kohlevergasung. Grundlagen und technische Anwendung.* München : Verlag Karl Thiemeig, 1981

- [54] KISTLER, R. ; WIDMER, F. ; BRUNNER, P.: Behavior of chromium, nickel, copper, zinc, cadmium, mercury, and lead during the pyrolysis of sewage sludge. En: *Environ. Sci. Technol.* 21 (1987), p. 704–708
- [55] KOYTSOUMPA, E. ; KARELLAS, S.: Equilibrium and kinetic aspects for catalytic methanation focusing on CO₂ derived Substitute Natural Gas (SNG). En: *Renew. Sustain. Energy Rev.* 94 (2018), p. 536 – 550
- [56] LEE, U. ; DONG, J. ; CHUNG, J. N.: Experimental investigation of sewage sludge solid waste conversion to syngas using high temperature steam gasification. En: *Energy Convers. Manage.* 158 (2018), p. 430 – 436
- [57] LI, C. ; SUZUKI, K.: Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification - An overview. En: *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13 (2009), p. 594 – 604
- [58] MANIATIS, K. ; BEENACKERS, A.A.C.M.: Tar protocols. IEA Bioenergy gasification task. En: *Biomass Bioenergy* 18 (2000), p. 1 – 4
- [59] MASON, D. ; GANDHI, K.: Formulas for calculating the calorific value of coal and coal chars: Development, tests, and uses. En: *Fuel Process. Technol.* 7 (1983), p. 11 – 22
- [60] MCKENDRY, P.: Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. En: *Bioresour. Technol.* 83 (2002), p. 47 – 54
- [61] MENDOZA, L. ; GÓMEZ, A. ; RINCÓN, S.: Catalytic cracking of tars produced during sewage sludge pyrolysis over a fixed bed of sewage sludge char. En: *23rd. European Biomass Conference and Exhibition Proceedings*. Vienna, June 1.-4., 2015
- [62] MENENDEZ, J. A. ; INGUANZO, M. ; PIS, J. J.: Microwave induced pyrolysis of sewage sludge. En: *Water Res.* 36 (2002), p. 3261 – 3264
- [63] MILNE, T. ; EVANS, R. ; ABATZOGLOU, N.: *Biomass gasifier tars: their nature, formation, and conversion*. Golden, Colorado : National Renewable Energy Laboratory, 1998
- [64] MORF, P.: *Secondary reactions of tar during thermochemical biomass conversion*. Zurich, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Tesis de Doctorado, 2001
- [65] MURRAY, A. ; GAZE, W.: Multi-resistant bacteria in the environment - UN project Frontiers. En: MIKROSCHADSTOFFE.NRW, Kompetenzzentrums (Ed.): *Arzneimittel und Mikroschadstoffe in Gewässern, Belastungen - Minderungsstrategien - Maßnahmen. Fachtagung, Düsseldorf*, 2018, p. II, 1 – 23
- [66] NGUYEN, H. ; BERGUERAND, N. ; SCHWEBEL, G. ; THUNMAN, H.: Importance of decomposition reactions for catalytic conversion of tar and light hydrocarbons: An application with an ilmenite catalyst. En: *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016), p. 11900 – 11909

- [67] NIPATTUMMAKUL, N. ; AHMED, I. ; KERDSUWAN, S. ; GUPTA, A.: Hydrogen and syngas production from sewage sludge via steam gasification. En: *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010), p. 11738 – 11745
- [68] NORDIN, A.: *Heavy metal removal from sewage sludge by pyrolysis treatment*. Boras (Suecia), University of Boras, Tesis de Doctorado, 2015
- [69] PARK, S.J. ; BAE, J. S. ; LEE, D. W. ; RA, H. W. ; HONG, J. C. ; CHOI, Y.C.: Effects of hydrothermally pretreated sewage sludge on the stability and dispersibility of slurry fuel using pulverized coal. En: *Energy Fuels* 25 (2011), p. 3934 – 3939
- [70] PIETRZAK, R. ; BANDOSZ, T.: Reactive adsorption of NO₂ at dry conditions on sewage sludge-derived materials. En: *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007), p. 7516 – 7522
- [71] QIAN, L. ; WANG, S. ; SAVAGE, P.: Hydrothermal liquefaction of sewage sludge under isothermal and fast conditions. En: *Bioresour. Technol.* 232 (2017), p. 27 – 34
- [72] QUAAK, P. ; KNOEF, H. ; STANSSEN, H.: *Energy from biomass. A review of combustion and gasification technologies*. Washington : The world bank, 1999
- [73] RINCÓN, S. ; GÓMEZ, A. ; KLOSE, W.: *Gasificación de biomasa residual de procesamiento agroindustrial - Gasificación de carbonizados*. Kassel : kassel university press, GmbH, 2011
- [74] SAMOLADA, M.C. ; ZABANIOTOU, A. A.: Comparative assesment of municipal sewage sludge incineration, gasification and pyrolysis for sustainbale sludge-to-energy management in Greece. En: *Waste Manage.* 34 (2014), p. 411 – 420
- [75] SCHILLER, W.: Bestimmung der Dichte und Zähigkeit von Gasen mit dem Schilling-Bunsen-Gerät. En: *Forschung im Ingenieurwesen* 4 (1933), p. 225–229
- [76] SCOTT, D. J. ; DAVIDSON, J. ; HAYHURST, A.: Thermogravimetric measurements of the kinetics of pyrolysis of dried sewage sludge. En: *Fuel* 85 (2006), p. 1248 – 1253
- [77] SEGGIANI, M. ; VITOLO, S. ; PUCCINI, M. ; BELLINI, A.: Cogasification of sewage sludge in an updraft gasifier. En: *Fuel* 93 (2012), p. 486 – 491
- [78] SERIO, M.: *Secondary reaction of tar in coal pyrolysis*. Massachusetts, Massachusetts Institute of Technology, Tesis de Doctorado, 1984
- [79] SHENG, C. ; AZEVEDO, J.L.T.: Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. En: *Biomass Bioenergy* 28 (2005), p. 499 – 507
- [80] SKRYPISKI-MÄNTELE, S. ; BRIDLE, T. R.: Environmentally sound disposal of tannery sludge. En: *Water Res.* 4 (1995), p. 1033 – 1039
- [81] STATISTISCHES BUNDESAMT: Abfallentsorgung. En: STATISTISCHES BUNDESAMT (Ed.): *Erhebungsjahr 2016*, Fachserie 19/Reihe 1, Wiesbaden, 2013, p. 258

- [82] STATISTISCHES BUNDESAMT UND DWA-ARBEITSGRUPPE KEK-1.2 „STATISTIK“: Abwasser und Klärschlamm in Deutschland – statistische Betrachtungen. Teil 2: Klärschlamm, Klärgas, Rechen- und Sandfanggut. En: *KA Korrespondenz Abwasser, Abfall* 62-1 (2015), p. 46 – 53
- [83] STORM, C. ; RÜDIGER, H. ; SPLIETHOFF, H. ; HEIN, K. R. G.: Co-pyrolysis of coal/biomass and coal/sewage sludge mixtures. En: *J. Eng. Gas Turbines Power* 121 (1999), p. 55 – 63
- [84] SUN, Q. ; YU, S. ; WANG, F. ; WANG, J.: Decomposition and gasification of pyrolysis volatiles from pine wood through a bed of hot char. En: *Fuel* 90 (2011), p. 1041 – 1048
- [85] SUPERSERVICIOS: *Informe Técnico sobre Sistemas de Tratamiento de Aguas Residuales en Colombia*. Bogotá, D.C., Colombia : Superintendencia de Servicios Públicos Domiciliarios e Imprenta Nacional de Colombia, 2013
- [86] SUTTON, D. ; HELLEHER, B. ; ROSS, J.: Review of literature on catalysts for biomass gasification. En: *Fuel* 78 (2001), p. 155–173
- [87] SYED-HASSAN, S.S.A. ; WANG, Y. ; HU, S. ; SU, S. ; XIANG, J.: Thermochemical processing of sewage sludge to energy and fuel: Fundamentals, challenges and considerations. En: *Renew. Sust. Energy Rev.* 80 (2017), p. 888 – 913
- [88] THIPKHUNTHOD, P. ; MEEYOO, V. ; RANGSUNVIGIT, P. ; KITIYANAN, B. ; SIEMANOND, K. ; RIRKSOMBOOM, T.: Pyrolytic characteristics of sewage sludge. En: *Chemosphere* 64 (2006), p. 955 – 962
- [89] THIPKHUNTHOD, P. ; MEEYOO, V. ; RANGSUNVIGIT, P. ; RIRKSOMBOON, T.: Describing sewage sludge pyrolysis kinetics by a combination of biomass fractions decomposition. En: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 79 (2007), p. 78–85
- [90] TRABELSI, A. ; GHRIB, A. ; ZAAFOURI, K. ; FRIAA, A. ; OUERGHI, A. ; NAOUI, S. ; BELAYOUNI, H.: Hydrogen-rich syngas production from gasification and pyrolysis of solar dried sewage sludge: Experimental and modelling investigations. En: *Biomed Res. Int.* (2017), p. 1 – 14
- [91] URBAN, D. ; ANTAL, M.: Study of the kinetics of sewage sludge pyrolysis using DSC and TGA. En: *Fuel* 78 (1982), p. 799–806
- [92] U.S. DEPARTMENT OF ENERGY: Reciprocating Engines. En: OFFICE, Energy Efficiency & Renewable Energy Advanced M. (Ed.): *Combined Heat and Power Technology Fact Sheet Series*, DOE/EE-1331, 2016, p. 4
- [93] U.S. DEPARTMENT OF ENERGY: Overview of CHP Technologies. En: OFFICE, Energy Efficiency & Renewable Energy Advanced M. (Ed.): *Combined Heat and Power Technology Fact Sheet Series*, DOE/EE-1692, 2017, p. 4
- [94] U.S. DEPARTMENT OF ENERGY: Characterization of CHP Opportunities at U.S. Wastewater Treatment Plants. En: OFFICE, Energy Efficiency & Renewable Energy Advanced M. (Ed.): *Report*, DOE/EE-1882, 2018, p. 15

- [95] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - COMBINED HEAT AND POWER PARTNERSHIP: Technology Characterization – Reciprocating Internal Combustion Engines. En: DARROW, K. AND TIDBALL, R. AND WANG, J AND ANNE HAMPSON, A. - ICF INTERNATIONAL (Ed.): *Catalog of CHP Technologies*, EPA, 2017, p. 150
- [96] VARDON, D. ; SHARMA, B. K. ; SCOTT, J. ; YU, G. ; WANG, Z. ; SCHIDEMAN, L. ; ZHANG, Y. ; STRATHMANN, T.: Chemical properties of biocrude oil from the hydrothermal liquefaction of Spirulina algae, swine manure, and digested anaerobic sludge. En: *Bioresour. Technol.* 102 (2011), p. 8295 – 8303
- [97] VÁRHEGYI, G. ; ANTAL, M.J.J. ; JAKAB, E. ; SZABÓ, P.: Kinetic modeling of biomass pyrolysis. En: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 42 (1997), p. 73–87
- [98] WANG, D. ; YUAN, W. ; JI, W.: Char and char-supported nickel catalysts for secondary syngas cleanup and conditioning. En: *Appl. Energ.* 88 (2011), p. 1656 – 1663
- [99] WERTHER, J. ; OGADA, T.: Sewage sludge combustion. En: *Prog. Energy Combust. Sci.* 25 (1999), p. 55 – 116
- [100] WIECHMANN, B. ; DIENEMANN, C. ; KABBE, C. ; BRANDT, S. ; VOGEL, I. ; ROSKOSCH, A.: *Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland*. Dessau : Umweltbundesamt (UBA), 2013
- [101] WOOLCOCK, P. ; BROWN, R.: A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas. En: *Biomass Bioenergy* 52 (2013), p. 54–84
- [102] XIONG, S. ; ZHANG, B. ; JIA, X. ; XIAO, B. ; HE, M.: Feasibility study on the pyrolysis production for hydrogen-rich fuel gas from the wet sludge. En: *Proceedings of the 3rd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering*
- [103] XU, X. ; JIANG, E.: Treatment of urban sludge by hydrothermal carbonization. En: *Bioresour. Technol.* 238 (2017), p. 182 – 187
- [104] ZHAI, Y. ; LIU, X. ; ZHU, Y. ; PENG, Ch. ; WANG, T. ; ZHU, L. ; LI, C. ; ZENG, G.: Hydrothermal carbonization of sewage sludge: The effect of feed water pH on fate and risk of heavy metals in hydrochars. En: *Bioresour. Technol.* 218 (2016), p. 183 – 188
- [105] ZHANG, B. ; XIONG, B. ; YU, D. ; JIA, X.: Mechanism of wet sewage sludge pyrolysis in a tubular furnace. En: *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011), p. 355 – 363
- [106] ZHANG, L. ; XIAO, B. ; LIU, H. S. ; CHENG, G. ; HE, P. ; SUN, L.: Tar-free fuel gas production from high temperature pyrolysis of sewage sludge. En: *Waste Manage.* 34 (2014), p. 180 – 184
- [107] ZHANG, S. ; ASADULLAH, M. ; DONG, L. ; TAY, H. ; LI, C.: An advanced biomass gasification technology with integrated hot gas cleaning- Part II: Tar reforming using char as a catalysts or as a catalyst support. En: *Fuel* 112 (2013), p. 646 – 653

Grupo de Investigación en Biomasa y Optimización
Térmica de Procesos – BIOT
Facultad de Ingeniería
Universidad Nacional de Colombia
Bogotá – Colombia
biot@unal.edu.co

U N I K A S S E L
V E R S I T Ä T



ISBN 978-3-86219-980-8



9 783862 199808 >