



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Estudio de la influencia de las cenizas en la reactividad de oxidación de partículas de hollín en calderas de biomasa

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Alejandro Panea Porras

DIRECTORES: Lara Febrero Garrido
William Northrop

CURSO ACADÉMICO: 2019-2020

Universida_{de}Vigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Estudio de la influencia de las cenizas en la reactividad de oxidación de partículas de hollín en calderas de biomasa

Grado en Ingeniería Mecánica
Intensificación en Tecnología Naval
Infantería de Marina

Universida_deVigo

RESUMEN

Las calderas de biomasa son una alternativa renovable para la generación de calefacción y agua caliente sanitaria (ACS). La eficiencia de este tipo de calderas está muy condicionada por la formación de hollín que tiende a obstruir zonas de la caldera y a disminuir su rendimiento. Las principales responsables de este fenómeno son las cenizas presentes en estas partículas de hollín. Además, parte de estas partículas son emitidas a la atmósfera con el consiguiente perjuicio para la salud y el medio ambiente. Una técnica en estudio para la reducción de las partículas emitidas a la atmósfera es la incorporación en la chimenea de las calderas de un filtro electrostático.

El objetivo de este proyecto es determinar la tasa de oxidación de las partículas de hollín en distintas zonas de una caldera de biomasa que tiene incorporado un filtro electrostático en su chimenea, realizando un análisis térmico detallado con un equipo de termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido (TG-DSC) de las muestras recogidas. Por lo tanto, se han recogido muestras de distintas zonas de la caldera y del filtro electrostático. Estas muestras se han tratado térmicamente bajo nitrógeno para eliminar los componentes volátiles y luego se han realizado experimentos de oxidación isotérmica a varias temperaturas establecidas además de ensayos no isotérmicos. Se han determinado la fracción orgánica volátil y la fracción de cenizas de las muestras de hollín. Los resultados se han analizado para determinar el comportamiento de las muestras ante distintos procesos térmicos y se han comparado las muestras de hollín de las distintas zonas de la caldera.

PALABRAS CLAVE

Biomasa, caldera, hollín, termogravimetría, eficiencia

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría dedicarle este trabajo a todos mis compañeros de promoción que me han apoyado este largo camino, que ha durado cinco años y que hemos recorrido siempre juntos. Con más atención a mis compañeros de camareta Luis, Miguel y Rulo, que han tenido que aguantar mis largas noches de flexo y mis enfados cada vez que algo no me salía como yo quería.

En especial me gustaría agradecer a mis padres y mis hermanas, todas aquellas llamadas eternas en las que lo único que hacía era quejarme y ellos me daban los ánimos necesarios y de vez en cuando una colleja, más que necesaria.

Le agradezco a mi tutora Lara por haberme ayudado a realizar este trabajo, a pesar, de haber tenido que cambiar el título de este y su constante disponibilidad para resolverme cualquier duda que me apareciese, ha sido un placer trabajar con usted.

Quería mencionar a Luisete, aunque nos hayas dejado siempre te llevaré en mi corazón y nunca olvidaré todos los momentos vividos y aquellas conversaciones en los peores momentos.

Por último y no menos importante, le quiero agradecer a Sara el haber estado ahí cada vez que lo he necesitado en los momentos buenos y malos. Siempre has estado ahí, aunque estuvieses ocupada con tus estudios, y por esos momentos increíbles que hemos pasado juntos en los que se me olvidaba por completo los problemas, este trabajo tiene mucho de ti.

CONTENIDO

Contenido	1
Índice de Figuras	3
Índice de Tablas	5
1 Introducción y objetivos.....	7
1.1 Introducción y justificación del trabajo	7
1.2 Objetivos del trabajo.....	8
2 Estado del arte	9
2.1 Las calderas de biomasa	9
2.1.1 Concepto.....	9
2.1.2 Tipos de calderas de biomasa	10
2.1.3 Elementos y funcionamiento de una caldera de biomasa.....	13
2.1.4 Ventajas y desventajas de las calderas de biomasa	15
2.1.5 Dispositivos para la reducción de emisiones: filtro electrostático	15
2.2 El hollín	17
2.2.1 Concepto y composición del hollín	17
2.2.2 Efectos producidos por el hollín en el funcionamiento de la caldera.....	18
2.3 Equipos utilizados en el análisis del hollín.....	19
2.3.1 Análisis térmico.....	19
2.3.2 Análisis químico.....	20
3 Desarrollo del TFG	23
3.1 Instalación de la que se recogen las muestras	23
3.2 Muestras analizadas	24
3.3 Equipos empleados en el desarrollo del trabajo	25
3.3.1 Equipo termogravimétrico.....	25
3.3.2 Balanza analítica.....	27
3.4 Metodología de ensayo	28
3.4.1 Diseño de los experimentos.....	28
3.4.2 Procedimiento.....	33
4 Resultados	38
4.1 Resumen de resultados	38
4.2 Análisis de resultados.	50
4.2.1 Análisis por zonas.	50
4.2.2 Análisis por ensayos.	53

4.2.3 Estudio de los factores.....	54
5 Conclusiones y líneas futuras.....	57
5.1 Conclusiones.....	57
5.2 Líneas futuras.....	58
6 Bibliografía	59
Anexo I: Especificaciones del equipo	62

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1 Tipos de biomasa.....	9
Figura 2-2 Esquema tipo de calderas.	10
Figura 2-3 Parrilla móvil de una caldera de biomasa.....	11
Figura 2-4 Caldera de parrilla móvil.....	12
Figura 2-5 Esquema de una caldera de lecho fluido burbujeante.	13
Figura 2-6 Partes de una caldera de biomasa.	14
Figura 2-7 Esquema de tipos de PES.	16
Figura 2-8 Diagrama obtenida del TG-DSC.	19
Figura 2-9 Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	20
Figura 2-10 Imagen de nano fibras obtenido con un microscopio electrónico de barrido.....	21
Figura 2-11 Equipo de difracción de rayos X (XRD).	21
Figura 2-12 Diagrama de fluorescencia obtenido por XRF	22
Figura 3-1 Zonas de extracción de la caldera.....	24
Figura 3-2 Equipo termogravimétrico LABSYS EVO-1A.....	25
Figura 3-3 Caudalímetro N ₂ (derecha) y aire (derecha).....	26
Figura 3-4 Botellas de aire (izquierda) y N ₂ (derecha).	27
Figura 3-5 Balanza analítica FV-220.	27
Figura 3-6 Gráfica del proceso térmico E1	29
Figura 3-7 Gráfica del proceso térmico E2	29
Figura 3-8 Gráfica del proceso térmico E3.	30
Figura 3-9 Gráfica del proceso térmico E4.	31
Figura 3-10 Gráfica del proceso térmico E5.	31
Figura 3-11 Esquema general del procedimiento seguido.	33
Figura 3-12 Interfaz inicial del programa <i>Adquisition</i>	33
Figura 3-13 Elección del crisol.	34
Figura 3-14 Entrada del tipo gas.	34
Figura 3-15 Diseño del experimento.....	35
Figura 3-16 Tara del equipo.	35
Figura 3-17 Proceso seguido en el pesado de la muestra.....	36
Figura 3-18 Introducción del crisol.....	36
Figura 3-19 Actualización del valor de masa inicial y comenzar el ensayo.	37
Figura 3-20 Seguimiento del E5Z2 en la pantalla <i>Real Time Drawing</i>	37
Figura 4-1 Gráfica resultados E1Z1.....	41

Figura 4-2 Gráfica resultados E2Z1.....	41
Figura 4-3 Gráfica resultado E3Z1.	42
Figura 4-4 Gráfica resultado E4Z1.	42
Figura 4-5 Gráfica resultado E5Z1.	43
Figura 4-6 Gráfica resultado E1Z2.	44
Figura 4-7 Gráfica resultado E2Z2.	44
Figura 4-8 Gráfica resultado E3Z2.	45
Figura 4-9 Gráfica resultado E4Z2.	45
Figura 4-10 Gráfica resultado E5Z2.	46
Figura 4-11 Gráfica resultado E1Z3.	47
Figura 4-12 Grafica resultado E2Z3.	47
Figura 4-13 Gráfica resultado E3Z3.	48
Figura 4-14 Gráfica resultado E4Z3	48
Figura 4-15 Gráfica resultado E5Z3.	49
Figura 4-16 Diagrama promedio del porcentaje de ceniza restante tras la oxidación.	50
Figura 4-17 Diagrama del porcentaje de humedad por zonas.....	51
Figura 4-18 Diagrama del porcentaje promedio de volátiles por zonas.....	51
Figura 4-19 Diagrama del promedio de ceniza restante por tipo de ensayo.	53
Figura 4-20 Diagrama de porcentaje de oxidación por tipo de experimento.	53
Figura 4-21 Relación entre el porcentaje de humedad y la velocidad de pérdida de masa.....	54
Figura 4-22 Relación entre el porcentaje de volátiles y la velocidad de pérdida de masa.....	54
Figura 4-23 Relación entre el porcentaje de carbono fijo oxidado y la velocidad de pérdida de masa.	55
Figura 4-24 Relación entre la fracción de cenizas y la velocidad media de pérdida de masa.	56
Figura AI-1 Dimensiones del equipo.	62
Figura AI-2 Entradas del agua en el equipo.	62
Figura AI-3 Entradas de gas en el equipo.	63

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3-1 Resumen del régimen de funcionamiento de la caldera.	23
Tabla 3-2 Nomenclatura zonas de extracción de las muestras.....	24
Tabla 3-3 Nomenclatura de los experimentos propuestos.	28
Tabla 3-4 Resumen de datos del E1	28
Tabla 3-5 Resumen de datos del E2.....	29
Tabla 3-6 Resumen de datos del E3.....	30
Tabla 3-7 Resumen de datos del E4.....	30
Tabla 3-8 Resumen de datos del E5.....	31
Tabla 3-9 Resumen de la nomenclatura de cada experimento.....	32
Tabla 4-1 Composición de las muestras.....	39
Tabla 4-2 Entalpía y velocidad de pérdida de masa.....	40

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción y justificación del trabajo

En la actualidad, existe una gran preocupación por el medioambiente y la contaminación. Uno de los grandes esfuerzos en el ámbito de la investigación es el descubrimiento de nuevas fuentes de energía que no contribuyan a la contaminación de la atmósfera y sean lo suficientemente eficientes como para poder llegar a sustituir a los combustibles fósiles. Es por ello que el estudio y desarrollo de las fuentes de energía renovables es un objetivo esencial para la sociedad y la industria [1].

Según la Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo, se define la biomasa como *“la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos de origen biológico procedentes de actividades agrarias (incluida las sustancias de origen vegetal y origen animal), de la silvicultura y de las industrias conexas, incluida la pesca y la acuicultura, así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales”* [2].

De este modo la biomasa es un recurso que se puede obtener fácilmente de la naturaleza y su obtención no supone un impacto medioambiental. La obtención de biomasa puede ser mediante la recogida de residuos forestales y de cultivos, así como de toda la industria derivada de estas actividades.

Por este motivo los países miembros de la Unión Europea han apostado por este tipo de energías, ya que el estado tecnológico de la biomasa ha cambiado hasta el punto que se obtienen rendimientos similares a los combustibles convencionales. Además, los residuos que la biomasa produce no son dañinos para la atmósfera, ya que la biomasa proviene de un proceso de fotosíntesis, convirtiendo el dióxido de carbono (CO_2) del aire y el agua del suelo en carbohidratos para formar la materia orgánica. Cuando se queman estos carbohidratos, estos se vuelven a transformar en CO_2 y agua, liberando la energía que existe en su interior. De este modo, se dice que la biomasa cumple un ciclo y por lo tanto no produce un efecto negativo [3].

Por lo tanto, una caldera de biomasa se considera un sistema de energía renovable para la generación de calefacción y agua caliente sanitaria (ACS). Sin embargo, la combustión de la biomasa genera gases de combustión y emisiones de partículas a la atmósfera. Una solución para esto es la incorporación de un sistema de separación de partículas que reduzca sus emisiones a la atmósfera, ya que pueden llegar a ser perjudiciales para la salud de las personas y para el medioambiente. En el caso de la caldera de biomasa utilizada en el presente trabajo, tiene instalado un precipitador electrostático que mediante fuerzas eléctricas separa las partículas de un flujo de gas.

Por todo esto, es necesario seguir desarrollando las tecnologías que usan la biomasa, así como mejorar la eficiencia de estas. En este trabajo se pretende estudiar el comportamiento de las partículas de hollín procedentes de la combustión en las diferentes zonas de una caldera de biomasa que lleva

incorporado un filtro electrostático, así como los posibles efectos que estas partículas pueden tener sobre la instalación.

1.2 Objetivos del trabajo

El objetivo principal de este trabajo es el estudio de la tasa de oxidación de las partículas de hollín en distintas zonas de una caldera de biomasa que tiene incorporado un filtro electrostático en su chimenea. Para el desarrollo de este objetivo principal se han determinado los siguientes objetivos específicos:

- Estudio del funcionamiento del equipo de termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido (TG-DSC), para realizar los diferentes tratamientos térmicos a las muestras y de este modo obtener los datos necesarios de cada proceso.
- Conocimiento de la biomasa como una fuente de energía renovable ya que la combustión de la biomasa dentro de la caldera produce el hollín que se va a analizar. Además, del funcionamiento de la caldera de biomasa y los elementos que la componen, ya que las partículas de hollín formadas por la combustión pueden ocasionar ciertos problemas en la instalación. De esta forma se podrá hacer un correcto análisis de los resultados obtenidos.
- Analizar los resultados obtenidos y determinar la influencia de las cenizas en la reactividad de oxidación de las partículas de hollín, así como otras conclusiones que ayuden a conocer el comportamiento de estas partículas.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 Las calderas de biomasa

2.1.1 Concepto

Una caldera se define como “*recipiente metálico, cerrado, destinado a producir vapor o calentar agua, mediante la acción del calor a una temperatura superior a la del ambiente y presión mayor que la atmosférica*” [4].

Una caldera de biomasa es muy parecida a una caldera convencional de gasoil, pero el calor y el agua caliente que produce viene de la combustión de una fuente de energía renovable que es la biomasa. Las calderas de biomasa más comunes son las de pellets. Estas calderas son totalmente diferentes a una chimenea o estufa de leña, que están todavía en uso en muchos lugares del mundo. Han sido desarrolladas durante los últimos años consiguiendo un gran rendimiento, una menor cantidad de emisiones y mayor confort [5].



Figura 2-1 Tipos de biomasa.

Una de las principales características por las que se ha apostado por este tipo de calderas es por sus bajas emisiones en comparación con las calderas de gasoil. Se han logrado reducir las emisiones de monóxido de carbono (CO) desde unos 5000 mg/m³ hasta valores menores a los 50 mg/m³. Además, los rendimientos de estas calderas son muy similares a las calderas de gasoil o de gas. Las calderas de biomasa han aumentado su rendimiento de un 60% a entorno el 85-92% durante los últimos 10 años [5].

Este tipo de calderas utilizan biomasa de diferente procedencia (Figura 2-1), las más comunes son las calderas de pellet. Los pellets son pequeños cilindros formados por serrín natural comprimido a una alta presión, para conseguir una mayor densidad y de esta forma un gran poder calorífico. El tipo de combustible variará en función del uso de la caldera y de la zona geográfica donde se encuentre, ya que en algunas áreas habrá un tipo de biomasa predominante a otra. Las cadenas de abastecimiento de biomasa aumentan, debido al aumento de estas instalaciones tanto en el sector doméstico como en el sector industrial [6].

2.1.2 Tipos de calderas de biomasa

Las calderas de biomasa dependen del tipo de biomasa de la que extraigan la energía necesaria para calentar el fluido del intercambiador de calor. Por lo tanto, calderas de potencia inferior a 100 kW son alimentadas con pellets o astillas secas (menores al 30%) cribadas, con un contenido en cenizas máximo de un 1,5% y una granulometría homogénea de 3 a 5 cm. Las calderas de alta potencia, varían sus características en función del combustible admitido. Utilizan el sistema de parrillas de forma que se distinguen:

- Calderas de lecho delgado, las cuales utilizan combustibles de baja humedad y alta finura.
- Calderas de lecho grueso, que utilizan combustibles de alta humedad con partículas de mayor tamaño [5].

Como se ha mencionado anteriormente, las calderas de biomasa se diseñan en función del combustible con el que se alimente cada una de ellas. El esquema de la Figura 2-2 ayudará a aclarar cómo se clasifican las calderas.

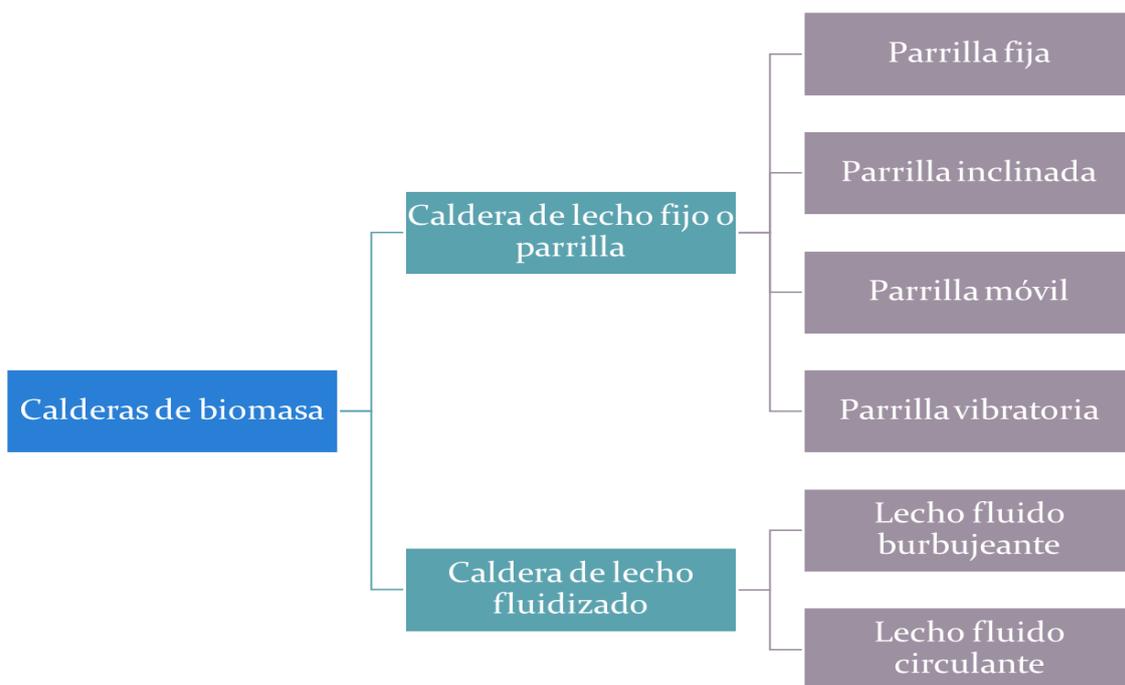


Figura 2-2 Esquema tipo de calderas.

Las calderas de parrilla son utilizadas para combustibles de biomasa de gran tamaño permaneciendo en la parrilla hasta finalizar por completo el secado y combustión de la biomasa. Los residuos generados por este tipo de calderas tienen una composición muy variable. Este tipo de combustible no requiere ningún pretratamiento por lo que supone una gran ventaja [7].

La parrilla (Figura 2-3) es una estructura que permite mantener el combustible en el hogar y el flujo de aire primario de combustión. Al ser metálicas se desarrollan por fundición de diversas formas, permitiendo que el aire para la combustión circule a través de estas aberturas. Las superficies de esas aberturas dependen del tipo de biomasa que se pretende utilizar [8].



Figura 2-3 Parrilla móvil de una caldera de biomasa.

Estas parrillas deben de poder evacuar la escoria, por lo que se diseñan con un grado de inclinación, favoreciendo el movimiento de la escoria hasta el punto más bajo por el cual serán extraídas [7] [8].

Esta parrilla es donde se produce la combustión de las partículas de mayor tamaño de biomasa. Es posible la existencia de una refrigeración de la parrilla mediante agua o aire por medio de una instalación soldada a la parrilla. Además, dispone de un sistema de extracción automática y continua de cenizas [8].

Se distinguen distintos tipos de parrillas en función del tipo de combustible y principalmente la humedad que contenga:

- Parrilla fija, combustibles biomásicos de pequeñas partículas y baja humedad. El combustible se amontona sobre la parrilla de forma que se produce una combustión heterogénea [9] [8].
- Parrilla inclinada, combustibles biomásicos de humedad y granulometría variables. Se produce una combustión homogénea, ya que la biomasa cae por resbalamiento. Al producirse una gran cantidad de cenizas es necesario recogerla, estas caen en el cenicero por efecto de la gravedad [9] [8].

- Parrilla móvil (Figura 2-4), el combustible contiene una gran cantidad de compuestos inertes por lo que genera una gran cantidad de cenizas. Por este motivo la parrilla se mueve de tal forma que descarga la parrilla de cenizas [9] [8].
- Parrilla vibratoria, se ajusta el tiempo de vibración y de reposo, en función de las características de la biomasa. De esta forma se realiza la descarga de ceniza de forma automática e intermitente [9] [8].

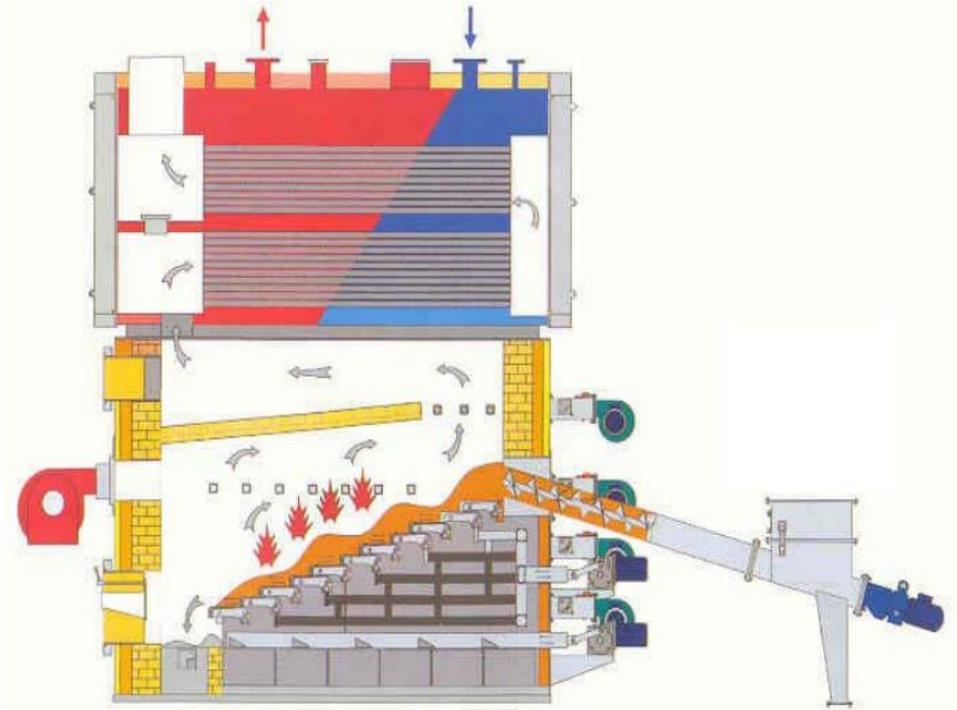


Figura 2-4 Caldera de parrilla móvil.

Las calderas de lecho fluidizado son otro tipo de caldera de biomasa, donde se usa una tecnología de combustión distinta, ver Figura 2-2. El lecho fluido se utiliza para mejorar la eficiencia del sistema, ya que permite eliminar todos los residuos que se producen en la combustión, permitiendo un mejor aprovechamiento energético y cumplir con las normativas medioambientales.

En este tipo de caldera, la biomasa se encuentra mezclada con material inerte, que puede ser arena, sílice, alúmina o cenizas y además un aditivo, comúnmente caliza. Esta mezcla se mantiene en suspensión gracias a una corriente de aire, permitiendo controlar los diferentes parámetros de la combustión que son la turbulencia, el tiempo y la temperatura. Se puede controlar el calor producido de forma que la combustión se produzca a una temperatura menor, sin perder la eficiencia, de esta forma se evita la formación de escorias asociadas a calderas convencionales y se reducen las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x), muy contaminantes para la atmósfera [8] [7].

Es considerada una de las mejores alternativas a las calderas convencionales, ya que reduce las emisiones a la atmósfera y la formación de residuos. Tienen un alto rendimiento por lo que pueden ser utilizados con combustibles biomásicos con bajo poder calorífico y gran cantidad de humedad, ya que se produce una combustión completa controlada y uniforme. Se pueden distinguir dos tipos de calderas de lecho fluido:

- De lecho fluido burbujeante (Figura 2-5), el combustible, con bajo valor energético y alto valor de humedad, se inyecta en la mezcla y se mantiene en ésta hasta que se

produce la combustión completa. Este tipo de caldera es mucho más costoso y complejo, pero se consiguen reducir las emisiones y aumentar el rendimiento [7].

- De lecho fluido circulante, los combustibles utilizados o son muy complicados de quemar o son muy caros, por lo que se obtiene mayor eficiencia. Está considerado el tipo de caldera más avanzado hasta el momento ya que permite la combustión de cualquier tipo de combustible [7].

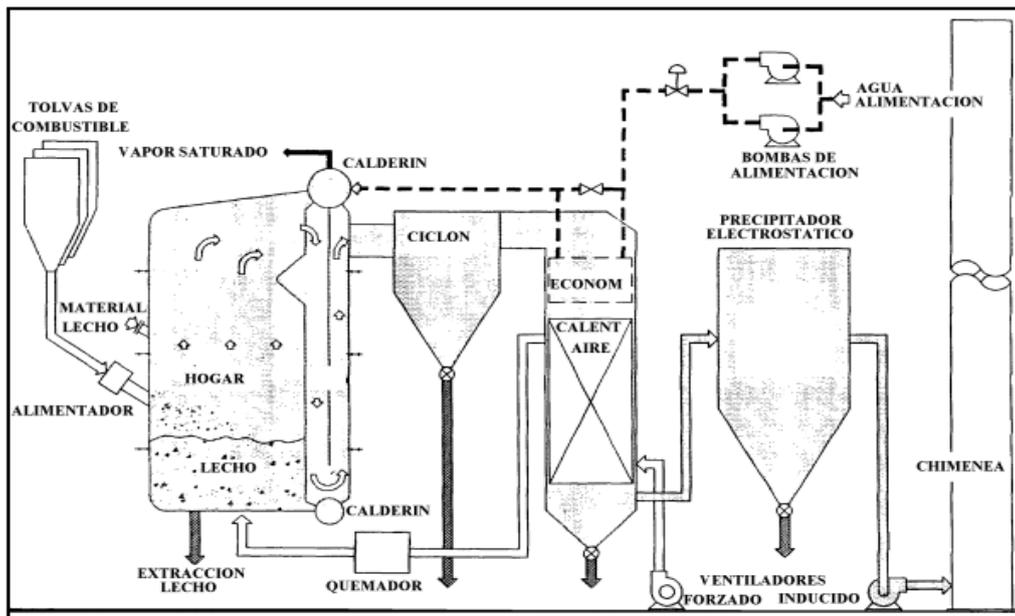


Figura 2-5 Esquema de una caldera de lecho fluido burbujeante.

Por último, las calderas de inyección o también de lecho fluido con recuperación de energía, es un avance en este tipo de sistemas, ya que supone la valorización energética de la biomasa. Teniendo en cuenta la inercia térmica del lecho, el efecto torbellino y el volumen de combustión, permite tener una combustión uniforme, controlada y completa. Todo esto produce que se reduzcan las emisiones y obtener el máximo rendimiento de los combustibles biomásicos utilizados [9].

2.1.3 Elementos y funcionamiento de una caldera de biomasa

Una vez mencionados los tipos de calderas de biomasa que existen, se expondrá los elementos comunes que tienen este tipo de calderas, y que se pueden observar en la Figura 2-6, y el funcionamiento de cada elemento. Los elementos principales son [10]:

- La parrilla es una plataforma en la que se coloca el material orgánico para su combustión. Esta puede tener unas pequeñas aberturas por las cuales cae la ceniza sobrante de la combustión, que se denomina cenicero. Normalmente, tiene una entrada de aire primaria por debajo de la parrilla, que favorece la combustión y otra entrada de aire secundario por encima de la parrilla que se calentará y se dirigirá hacia el intercambiador de calor [10] [11].
- El horno u hogar es el alojamiento donde se encuentra la parrilla colocada y se produce la combustión de la biomasa.

- El intercambiador de calor, está compuesto por una serie de tubos donde se encuentra un fluido, comúnmente agua en calderas de biomasa, que, mediante transferencia de calor del aire secundario, se calienta [11].
- Chimenea de humos, es el lugar por donde los gases producidos por la combustión se liberan hacia la atmósfera. Estos gases deben tener una temperatura menor ya que la han ido perdiendo en su paso por el intercambiador de calor [10] [11].
- Sistema separador de partículas, permite reducir las emisiones de humos negros por la chimenea, aunque este sistema no es obligatorio de instalarlo [11].
- Cenicero, suele estar colocado debajo de la parrilla, recoge las cenizas que caen de la parrilla [11].
- Silo de biomasa, lugar donde se almacena el combustible biomásico. Existen tres tipos de silos, silo prefabricado con carga manual o neumática, silo de obra y silo enterrado. En función de la autonomía que se necesite y el espacio disponible de almacenaje se montará un tipo de silo u otro [10] [11].
- Sistema de alimentación de la parrilla, es el sistema por el cual se alimenta a la parrilla de material orgánico para su combustión. Existen dos tipos de sistemas de alimentación por aspiración o mediante un tornillo sinfín. El sistema de aspiración permite que el silo se encuentre alejado de la instalación, mientras que el tornillo sinfín hace que el silo tenga que estar situado en dependencias contiguas y al mismo nivel [10] [11].
- Toda caldera necesita una instalación hidráulica, que consta de un vaso de expansión, un depósito con aislante térmico, depósitos de inercia y válvulas mezcladoras [10].

Además de todo esto, las calderas de biomasa pueden disponer de un sistema de control, que permite sincronizar todos los elementos de la caldera para sacar el máximo rendimiento. Este sistema de control regula también las temperaturas que se alcanzan dentro de la instalación, reduciéndola cuando supera el límite establecido [10].

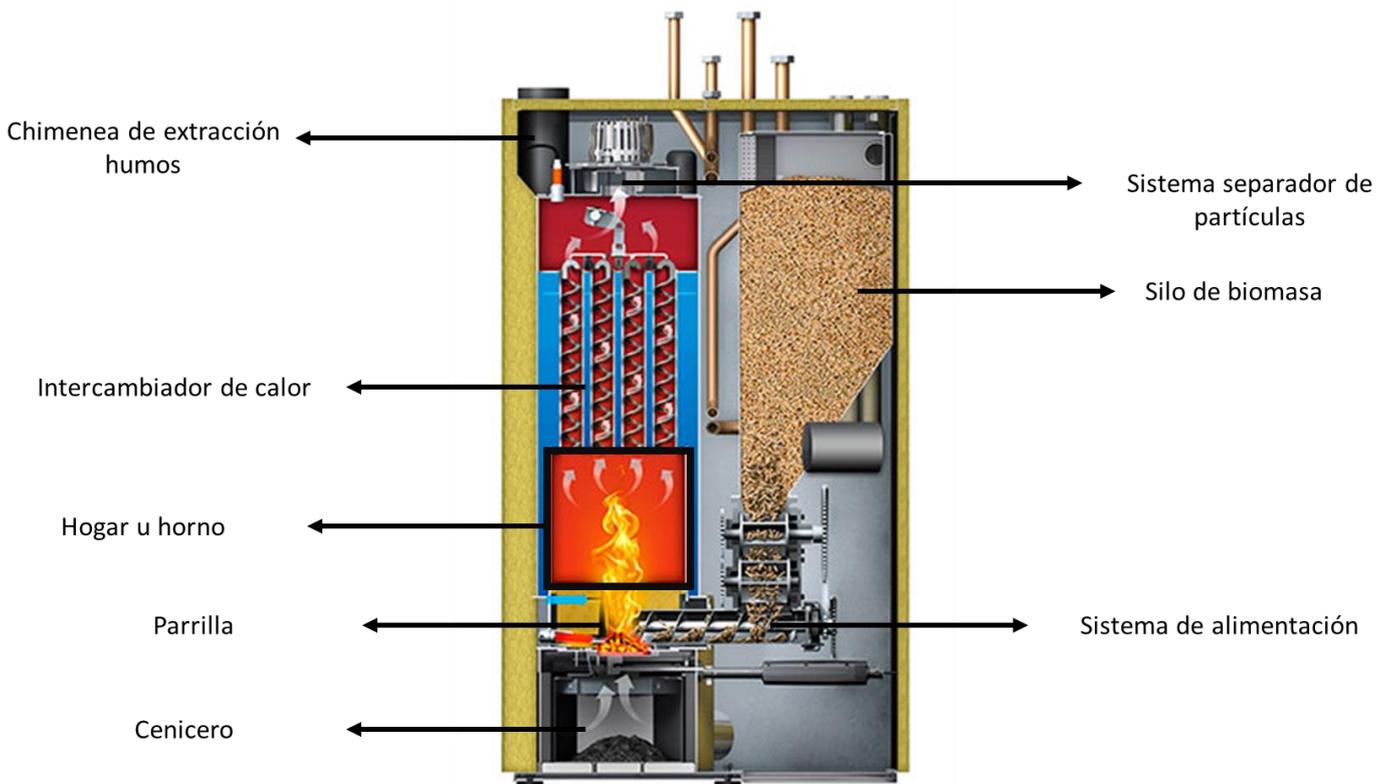


Figura 2-6 Partes de una caldera de biomasa.

2.1.4 Ventajas y desventajas de las calderas de biomasa

Hoy en día, se pueden obtener biomasa fácilmente, ya que es una tecnología que sigue en desarrollo e implementación. Cada vez son más los grandes establecimientos que incorporan los combustibles biomásicos a la venta en sus tiendas. Para la expansión de esta tecnología, el gobierno o las comunidades autónomas en su empeño por la autosuficiencia energética, proporcionan subvenciones y ayudas por la instalación de este tipo de calderas [1].

La biomasa que utilizan este tipo de instalaciones es de origen vegetal, es decir se obtiene en gran parte de los residuos forestales, lo que favorece una mayor limpieza de los bosques y la naturaleza. El uso de este tipo de combustible reduce el impacto medioambiental, ya que es menos contaminante que los combustibles fósiles. Además, el uso de la biomasa reduce la dependencia de los combustibles fósiles, favoreciendo la autosuficiencia energética que buscan los países de la Unión Europea [12].

La eficiencia energética de estas calderas es superior a las convencionales, ya que con una adecuada instalación y un suelo radiante puede llegar a reducir al 50% los gastos mensuales en calefacción y agua caliente sanitaria [12].

Este tipo de calderas tienen algunos inconvenientes con respecto a las calderas convencionales de gasoil y gas. El principal inconveniente es que las calderas de biomasa son de mayor tamaño que las calderas convencionales, por lo tanto, se necesita un espacio mayor para su instalación. Por este motivo, se necesita espacio para el silo de combustible, ya que estos ocupan más que el de una caldera convencional. Los costes de instalación de las calderas de biomasa son mayores a los de una caldera de gas o gasoil, por lo que es necesario una inversión inicial que se irá amortizando con los años de uso, ya que los combustibles de biomasa son más baratos [5] [12].

Las calderas de biomasa obtienen el calor a través de la combustión de material orgánico, lo que provoca que se produzcan humos. Estos humos tienen una composición variable en función del tipo de combustible biomásico que se suministre a la caldera, pero estos humos tienen cierto contenido en carbono (C), calcio (Ca), magnesio (Mg), potasio (K) y silicio (Si), formando hollín. Parte del hollín se queda adherido a las superficies de los diferentes elementos que forman la caldera y otros son expulsados por la chimenea. Estos compuestos pueden provocar diferentes efectos corrosivos sobre cada elemento de la caldera y ocasionar el fallo de alguno de ellos o que el rendimiento disminuya. Además, los diferentes combustibles de biomasa se encuentran a diferentes niveles de humedad, por lo que pueden necesitar tratamientos de secado previo a su uso [12] [13].

2.1.5 Dispositivos para la reducción de emisiones: filtro electrostático

Unos de los principales objetivos de las calderas de biomasa son aumentar la eficiencia y reducir las emisiones de partículas a la atmósfera. Estas partículas son producidas por la combustión incompleta de la biomasa, debido a esto se han ido incorporando sistemas que modifiquen los equipos de combustión, como por ejemplo la adaptación a la demanda térmica o el uso de sondas lambda para el control del ratio combustible-aire según las condiciones de operación y la introducción de aire secundario y terciario. Todas estas medidas no son suficientes debido a que los límites de emisión son cada vez más restrictivos, de este modo se usan equipos que puedan acoplarse a las instalaciones residenciales para reducir las emisiones de partículas. Algunos de estos equipos son los filtros catalíticos y precipitadores electrostáticos [14] .

Los precipitadores electrostáticos están siendo objeto de una gran investigación para el desarrollo en el uso del sector doméstico. Un precipitador electrostático (PES), es un sistema de control de partículas, el cual usa las fuerzas eléctricas de formar que expulsa las partículas fuera de la corriente de gas sobre las paredes del colector. Posteriormente, se remueven dichas partículas de forma que se depositen en una tolva, también, pueden removerse con un lavado de agua intermitentes o continuos. Existen diferentes tipos de precipitadores electrostático (Figura 2-7) [14] [15]:

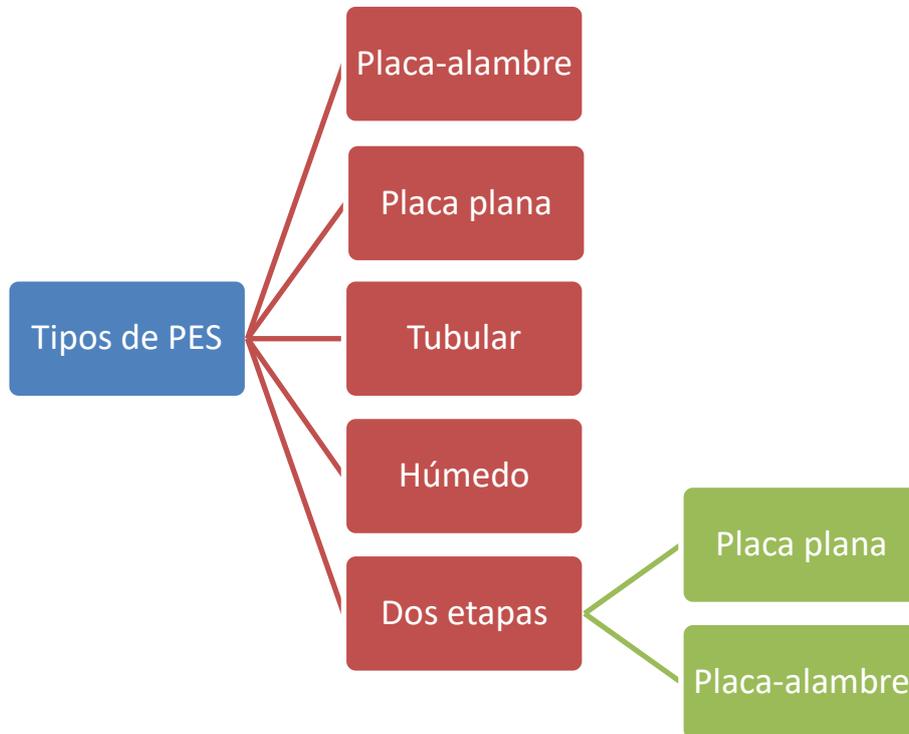


Figura 2-7 Esquema de tipos de PES.

- Precipitador de placa-alambre es frecuentemente utilizado en multitud de instalaciones industriales como calderas, hornos de cemento, incineradores de residuos, etc. En el precipitador de placa-alambre un flujo de gas atraviesa un conjunto de placas paralelas y electrodos de alto voltaje. En la dirección de flujo, el flujo debe circular a través de cada alambre, lo que permite varias líneas de flujo operando en paralelo. Todo esto permite trabajar con un alto volumen de gas, lo que provoca que haya gran cantidad de partículas sobre las placas. Por este motivo para remover estas partículas hay que golpear cada placa lo que disminuye la eficiencia del PES [15].
- Precipitador de placa plana, utiliza unas series de placas planas en vez de alambres para los electrodos de alto voltaje. Las placas aumentan el campo eléctrico promedio usado en la recolección de partículas, además de aumentar el área superficial de recolección de partículas. Sin embargo, al operar con poca corriente causa una fuerza eléctrica que provoca que la capa superficial de recolección se remueva, produciendo altas pérdidas por golpeteo. Este tipo de precipitadores han sido comúnmente utilizados para la recolección de cenizas de carbón [15].
- Precipitadores tubulares, los primeros precipitadores eran tubulares y era colocados en chimeneas, donde el electrodo de alto voltaje era posicionado a lo largo del eje del tubo. Pueden operar en paralelo varios tubos a la vez, trabajando en una única dirección y con una sección que puede variar de forma (circular, hexagonal o cuadrada). Este tipo de PES se limpian con agua, aunque tienen mayores pérdidas por reencauzamiento que los precipitadores por particulado seco [15].

- Precipitadores húmedos, son precipitadores que pueden operar con paredes húmedas en vez de secas. Tienen como principal ventaja que las pérdidas por reencauzamiento, golpeteo o coronas invertidas son menores. Sin embargo, es más difícil de limpiar y el lodo recolectado debe ser tratado con mayor cuidado que un producto seco [15].
- Precipitadores de dos etapas, es un sistema en serie formado por dos dispositivos separados y distintos. Se comprenden de un electrodo de descarga precedido por un electrodo de recolección. Suele utilizar un PES de placa-alambre o un PES de placa plana [15].

2.2 El hollín

2.2.1 Concepto y composición del hollín

Según el Instituto Nacional del Cáncer el hollín es “*un subproducto de la combustión incompleta de materiales orgánicos (es decir contienen carbono) como madera, aceite combustible, plásticos y desechos de los hogares. El polvo fino de color negro o café puede contener una cantidad de carcinógenos como arsénico, cadmio y cromo*” [16].

El interés por la combustión de combustibles biomásicos ha aumentado en los últimos años, como consecuencia de la neutralidad del dióxido de carbono (CO₂) producido por la combustión de este tipo de combustibles, como se ha explicado anteriormente. Sin embargo, esta combustión produce una sustancia que es el hollín. El hollín producido por la biomasa está compuesto por un porcentaje de carbono y otros componentes orgánicos, además de estar compuesto por un porcentaje variable de cenizas [17].

Las cenizas de biomasa están formadas principalmente por materia inorgánica compuesta por diferentes elementos, desde compuestos amorfos a fases cristalinas. Además de lo mencionado anteriormente, la ceniza está formada por carbono (C) y otro tipo de materia orgánica [17].

Las especies de materia inorgánica más significativas se dividen en tres tipos: elementos no volátiles como el calcio (Ca), silicio (Si), magnesio (Mg), hierro (Fe) o aluminio (Al); elementos volátiles como el potasio (K), sodio (Na), azufre (S) o cloro (Cl); y los elementos volátiles pesados como el zinc (Zn), cadmio (Cd) o plomo (Pb) [18].

Las cenizas de biomasa tienen diferentes características y comportamientos en función de algunos factores como son la composición original de la biomasa, la tecnología y condiciones de combustión y las temperaturas a las que se encuentra el horno [18].

El potasio (K) suele estar unido orgánicamente a la biomasa que se vaporizará y descompondrá durante la combustión, formando óxidos, hidróxidos, cloruros y sulfatos. Estos compuestos se condensan en partículas de cenizas causando escoria sobre las paredes y tubos. El potasio podría participar en un proceso de escorificación en caso de estar presente en forma de cloruro potásico (KCl) [17].

El azufre (S) en combinación con el combustible durante la combustión forma los sulfatos, donde se encuentran los álcalis y los álcalis terrestres (K y Ca), pero no cuando están ligados como silicatos. Los estudios indican que el sulfato de calcio (CaSO₄) actúa como aglutinante entre las partículas sobre los tubos de los supercalentadores. Por otra parte, el cloro (Cl) es muy importante para el transporte y vaporización de los álcalis, incluso cuando se unen como silicatos. La presencia del cloro supone un gran indicador para la escorificación, ya que un bajo nivel de cloro provoca que el desarrollo del depósito sea menor [17].

En general, los álcalis y los metales alcalinos terrestres presentes en las cenizas son importantes en la formación de depósitos en la instalación. El potasio es un elemento preocupante, y, por otro lado, el sodio es el álcali que mayores problemas de deposiciones causa en los sistemas de combustión. Ambos,

potasio y sodio son fundamentales en la formación de depósitos de sulfatos y en las superficies de la caldera [19].

2.2.2 Efectos producidos por el hollín en el funcionamiento de la caldera

La materia inorgánica de la cual están compuestas las cenizas son las que originan los principales problemas en las calderas de biomasa. La biomasa es un combustible sólido, y como tal, durante su combustión se generan gases de combustión, pero también partículas sólidas que viajan con ellos. Estas partículas sólidas (que son mayormente cenizas) se pueden ir depositando en distintas partes de la caldera, provocando problemas de funcionamiento y pérdida de eficiencia. Estos problemas son asociados a las zonas donde se han originado, estos problemas pueden ser el *slagging*, el *fouling* y la corrosión [18].

El *fouling* es un efecto asociado a las cenizas producidas de la combustión de la biomasa, ya que produce el efecto conocido como ensuciamiento, que es la deposición de cenizas en las superficies de la caldera donde el intercambio de calor es convectivo. El *slagging* es la deposición de escoria en las paredes refractarias del horno de combustión. La corrosión se produce por la degradación de la materia inorgánica, debido a su reacción con los agentes medioambientales. Por estos tres problemas se llevan a cabo multitud de investigaciones para minimizar los posibles efectos de la combustión, usando otro tipo de combustibles o el uso de diferentes aditivos. Estos inconvenientes ocasionan problemas en las calderas, como la reducción de la eficiencia del intercambiador de calor, el aumento de los costes de mantenimiento y funcionamiento, el aumento de las emisiones de monóxido de carbono (CO) y otros compuestos peligrosos debido a la combustión incompleta o incluso a las averías del equipo [18].

Como se ha explicado anteriormente, la elección del tipo de combustible es esencial, porque cada tipo de combustible de biomasa tiene una composición de materia inorgánica diferente. Los tipos de biomasa que existen son: pajas y materiales herbáceos; cáscaras y otros subproductos agrícolas de naturaleza generalmente leñosa; por último, maderas y combustibles de reciclaje [19].

La madera es el combustible de biomasa más utilizado por las calderas, pero su uso se está viendo condicionado por la disponibilidad, el coste y ciertos problemas de *slagging*, *fouling* y corrosión en la caldera. Por estos motivos se estudia la viabilidad del uso de paja como biomasa para las calderas, sin embargo, la combustión de la paja produce más problemas de *fouling* y *slagging*. Esto se debe a la composición de la materia inorgánica de la paja por lo que se investigan nuevos diseños de calderas para reducir este efecto [19].

Los depósitos producidos por el efecto del *slagging* sobre las superficies de la caldera, tienen un alto contenido en álcalis y alcalinos metálicos terrestres, ya que surgen en las regiones donde se alcanzan las temperaturas más altas. Los álcalis y alcalinos reaccionan con la sílice y el azufre para formar compuestos fundidos y cristales. Los depósitos se pueden acumular en las rejillas, las paredes refractarias, donde las temperaturas son muy altas, y las rejillas del intercambiador de calor. La escoria se suele acumular en proximidades de los puntos de alimentación del combustible, estas pueden formar diferentes formas estructurales. Este efecto también produce la aglomeración, sobre todo en calderas de lecho fluido, donde se pueden llegar a aglomerar sobre el lecho. El *fouling* se produce en todos aquellos lugares de la caldera donde se produzca el flujo convectivo de calor, es decir sobre los tubos que sufren un ensuciamiento severo [19].

Los mecanismos por los que se produce el *fouling* son la condensación de vapores inorgánicos, el impacto inercial, la unión de partículas, termofóresis y posible electroforesis, además de diferentes reacciones químicas. Esto puede producir cuatro efectos perjudiciales sobre la instalación: puede retrasar la transferencia de calor y disminuir la eficiencia de la caldera, así como la capacidad de esta debido al propio diseño; los depósitos pueden crecer de tal manera que limite el flujo de calor por los tubos de la caldera, provocando averías mecánicas; las acumulaciones de los depósitos producen la parada de la caldera para el mantenimiento de la misma; por último, los depósitos están asociados con

la corrosión. Las deposiciones materia orgánica fina de hollín son menos problemáticas, ya que mediante soplado se puede limpiar la instalación. Sin embargo, las aglomeraciones producen que los operarios deban parar el funcionamiento de la caldera durante un tiempo prolongado [19].

2.3 Equipos utilizados en el análisis del hollín

2.3.1 Análisis térmico

El equipo comúnmente utilizado para llevar a cabo el estudio térmico de las muestras de hollín es el equipo de termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido (TG-DSC). Este equipo se basa en la termogravimetría, la cual implica la medida de la variación de masa de una muestra sometida a un programa de temperatura (isotérmico o no isotérmico) bajo una atmósfera controlada. Se puede aplicar diferentes técnicas como son DTA, DSC, etc. [20] [21].

La termogravimetría tiene múltiples aplicaciones como son:

- Estudios de descomposición y estabilidad térmica.
- Estudios composicionales.
- Determinación de purezas.
- Determinación de contenido en humedad, materia volátil, cenizas y carbono fijo.
- Estudios de gasificación de muestras carbonosas.
- Estudios cinéticos [21] [20].

El Análisis Térmico Diferencial (DTA), es el proceso que mide la variación de temperatura de la muestra con un material de referencia sometida a un proceso de calentamiento bajo una atmósfera controlada en función del tiempo. La temperatura T_s normalmente aumenta linealmente con el tiempo y se controla la diferencia de temperatura ΔT entre la temperatura de la sustancia y la temperatura del material de referencia T_r ($\Delta T = T_r - T_s$). En esta técnica puede llevarse a cabo tanto un proceso exotérmico como un proceso endotérmico, en función de la temperatura que tome la muestra con respecto a la referencia. Si la temperatura de la muestra es menor que la de la referencia en un instante de tiempo el proceso será endotérmico, si se produce al contrario será exotérmico [22] [21].

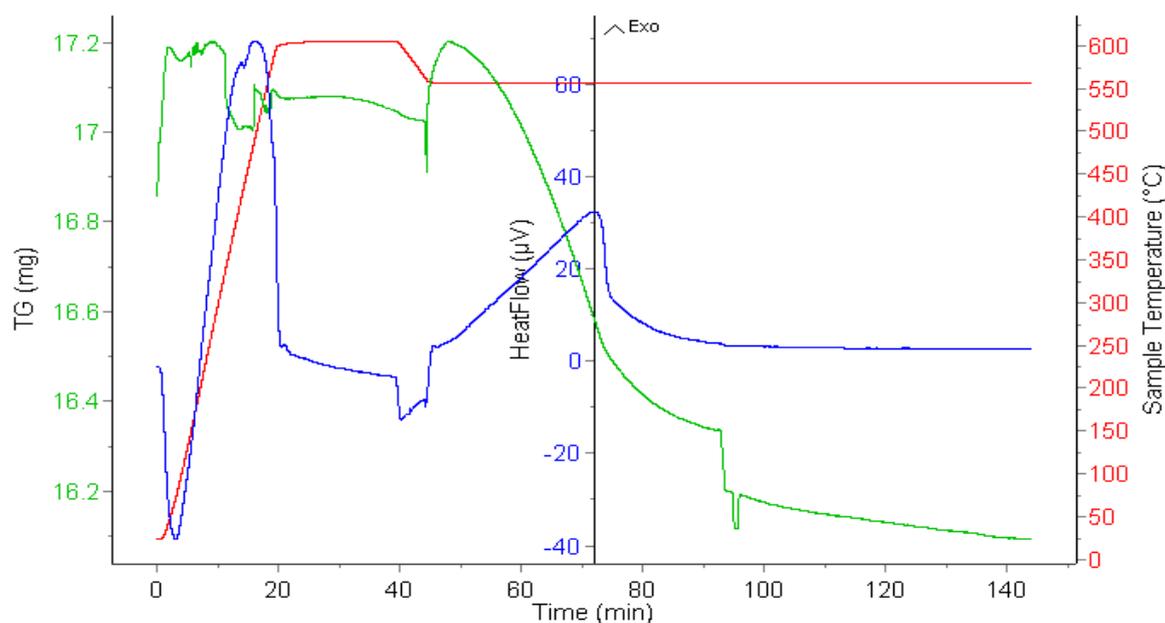


Figura 2-8 Diagrama obtenida del TG-DSC.

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), es el proceso que mide la diferencia de entalpía, es decir, la cantidad de calor que intercambia un cuerpo con el entorno en unas condiciones de presión constante, de forma que absorba energía del medio o la libere a él, se puede ver en la Figura 2-8. Puede estar motivado por una modificación en sus propiedades físicas y químicas en función del tiempo o la temperatura [22] [21].

2.3.2 Análisis químico

SEM-EDS. Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de dispersión de rayos X.

El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) (Figura 2-9) genera un haz de electrones sobre la superficie que pretendemos analizar para crear una imagen. El haz de electrones interactúa con la muestra, produciéndose varias señales que permiten conocer la textura, características superficiales y con ayuda de otras técnicas como EDS (Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X) se puede obtener la composición química elemental y concentraciones. El SEM-EDS tiene multitud de aplicaciones [21] [23]:

- Determinación de especies.
- Estudio de la microestructura.
- Determinación de la morfología de materiales.
- Observación de partículas, metales, capas, etc.
- Obtención de elementos que componen la muestra.
- Mapas digitales de composición.



Figura 2-9 Microscopio electrónico de barrido (SEM).

El haz de electrones es generado a través de una serie de lentes y aberturas enfocadas sobre la superficie de la muestra, la inclinación del haz se puede controlar a través de unas bobinas emplazadas sobre la lente. Cuando el haz de electrones golpea la muestra, este penetra unas micras en la muestra, dependiendo del voltaje de aceleración y la densidad de la muestra. Esto produce una serie de señales como electrones secundarios, electrones retro dispersados y Rayos X, recibidos por los detectores crean

la imagen en la pantalla. La resolución del microscopio electrónico de barrido moderno es de 1-20 nm y algún sistema de escritorio incluso más de 20 nm, ver Figura 2-10.

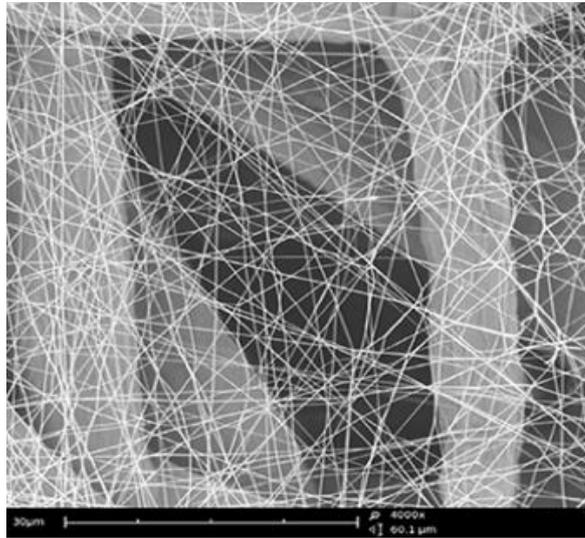


Figura 2-10 Imagen de nano fibras obtenido con un microscopio electrónico de barrido.

XRD. Difracción de rayos X

La Difracción de Rayos X (XRD) (Figura 2-11) es una técnica utilizada para la investigación y desarrollo de materiales y minerales que no se encuentran fácilmente de forma monocristalina. Se genera un haz de rayos X sobre una muestra y este haz es desviado a consecuencia de la difracción. Cada material posee un diagrama de difracción con una distribución y concentración de átomos característicos. La concentración de átomos se determina con la intensidad del haz [24].



Figura 2-11 Equipo de difracción de rayos X (XRD).

Esta técnica permite conocer la composición química, las concentraciones de cada fase de una muestra multifásica, la estructura cristalina, orientación de los cristales en materiales policristalinos, las características microestructurales de un material policristalino y el tamaño de los cristales. La aplicación principal es el análisis cualitativo y cuantitativo para materiales con fases cristalinas. El XRD ofrece el análisis de una amplia gama de materiales desde polvos y sólidos hasta películas delgadas y nano materiales [21] [24].

Por lo tanto, la diferencia principal entre las SEM-EDS y XRF se puede utilizar para conocer los elementos de una muestra, de otro modo, la XRD se utiliza para conocer además sus compuestos.

XRF. Fluorescencia de rayos X

La Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (XRF), es una técnica basada en la excitación de una muestra mediante un haz de rayos X, lo que provoca unas emisiones de fluorescencia que se estudian posteriormente (Figura 2-12). Las aplicaciones que puede adquirir dicha técnica se pueden dividir en un análisis cuantitativo o un análisis cualitativo [25].

El análisis cuantitativo permite determinar cualquier material sólido de los elementos mayoritarios (Al, P, S, K, Ca, Si, Ti, Mn, Fe, Mg) y elementos minoritarios (As, Ba, Mo, Nb, Zr, Y, Sr, Rb, Th, Pb, Cr, Na, Sn, Ce, Ga, Zn, W, Cu, Co, Ni, V) [21].

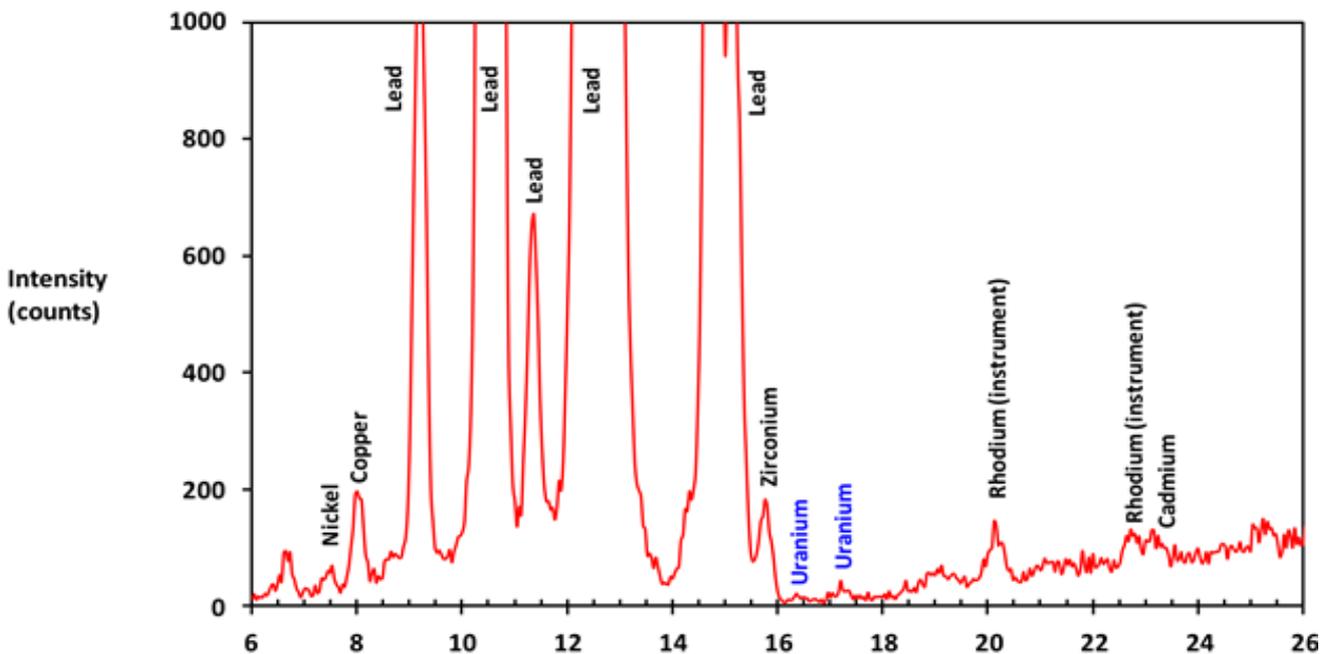


Figura 2-12 Diagrama de fluorescencia obtenido por XRF

El principio de funcionamiento se basa en la incidencia de rayos X sobre una muestra, excitando los átomos de esta que emiten una radiación característica denominada fluorescencia de rayos X. La radiación debe estar bien colimada y esta incide sobre un cristal analizador que difracta el haz un ángulo. El haz difractado debe tener una longitud de onda característica. Un detector mide el valor de intensidad de la radiación, determinando una longitud de onda específica que es función lineal de la concentración del elemento en la muestra que produce la radiación de fluorescencia [21] [24] [23].

3 DESARROLLO DEL TFG

3.1 Instalación de la que se recogen las muestras

La caldera de la cual se han obtenido las muestras de hollín es la que se puede observar en la siguiente Figura 3-1. El quemador de la caldera es de la marca “FERROLI” modelo SUN P7-P12, tiene 5 niveles de funcionamiento, pero el fabricante recomienda el uso de nivel 3 para obtener la máxima eficiencia del quemador. El pellet utilizado es de la empresa gallega Ecowarm SL, viene contenido en sacos de 15 kg y proviene de serrín, virutas y astillas de coníferas procedentes de los aserraderos de Galicia. A continuación, se muestra la Tabla 3-1 para resumir el régimen de funcionamiento de la caldera.

Tiempo total ensayo	6 horas
Nivel de la caldera	3
Potencia	25 kW
Pellet utilizado	Ecowarm
PES	5 horas encendido

Tabla 3-1 Resumen del régimen de funcionamiento de la caldera.

3.2 Muestras analizadas

Las muestras usadas en este trabajo han sido obtenidas de una caldera de biomasa. Se han recogido muestras de hollín de diferentes partes de la instalación de una caldera de biomasa, la cual tiene acoplado un precipitador electrostático en su chimenea. Las zonas de donde se han obtenido son las siguientes: el hogar de la caldera, el intercambiador de calor y el precipitador electrostático (PES) del tipo tubular como se puede observar en la Figura 3-1. Cada zona fue numerada de una forma específica, como se puede ver en la Tabla 3-2.

Zona Caldera	Nomenclatura
Hogar	Z1
Intercambiador de calor	Z2
ESP	Z3

Tabla 3-2 Nomenclatura zonas de extracción de las muestras.

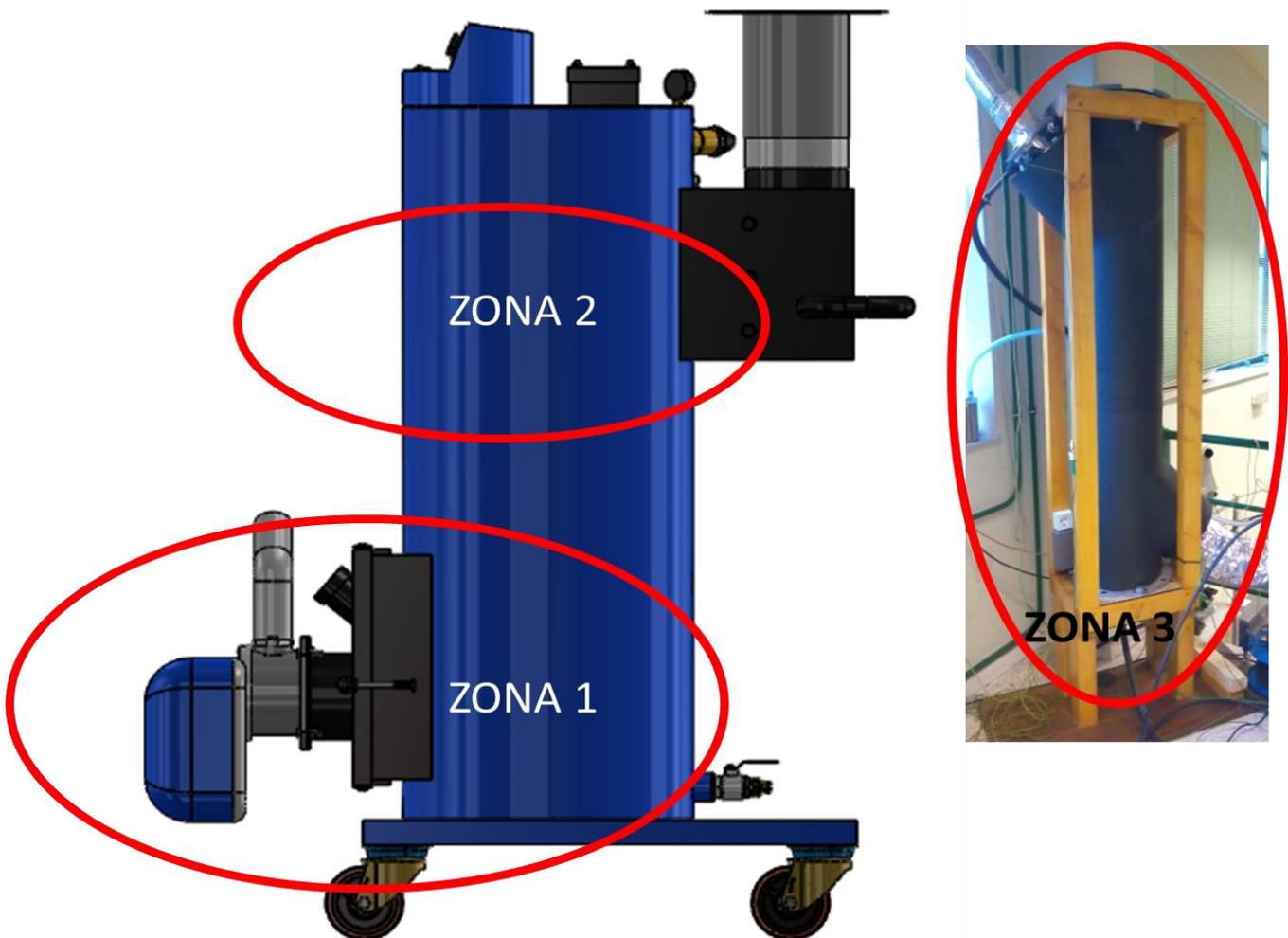


Figura 3-1 Zonas de extracción de la caldera.

3.3 Equipos empleados en el desarrollo del trabajo

En el desarrollo de este proyecto se han hecho uso de varios equipos sofisticados y de un software específico para la adquisición y procesado de datos. Los equipos son el equipo termogravimétrico (TG-DSC), una balanza de precisión y el software específico del TG para obtener y procesar datos.

3.3.1 Equipo termogravimétrico

El equipo termogravimétrico con el que se ha desarrollado este trabajo es de la marca “SETARAM INSTRUMENTATION”, el modelo LABSYS EVO-1A (Figura 3-2). Este equipo concretamente permite realizar técnicas TG, DSC, DTA y 3D-CP. Para la siguiente investigación se ha requerido el TG-DSC, ya que se ha sometido a las muestras de hollín a diferentes tratamientos térmicos bajo una atmósfera controlada. De esta forma se ha determinado tanto la variación de la masa de la muestra como el intercambio de calor con respecto a una referencia. Además, acoplado al equipo de termogravimetría se necesita una botella de aire y una botella de nitrógeno (N₂) para controlar la atmósfera de los ensayos.



Figura 3-2 Equipo termogravimétrico LABSYS EVO-1A.

Para poner en funcionamiento el TG es necesario encender el equipo y el ordenador. Una vez encendido el ordenador se abre el programa de adquisición de datos *Adquisition*. En este programa se diseña el proceso al que se quiere someter la muestra. Es muy importante en el diseño elegir qué tipo de crisol se va a utilizar ya que depende de la composición de la muestra:

- Muestra metálica o que contiene elementos metálicos se usará el crisol de alúmina.
- Muestra mineral se usará el crisol de platino.
- Muestra orgánica se podrá usar cualquiera de los dos tipos de crisoles siendo recomendado el de platino por tener mejor conductividad térmica.

Antes de comenzar el experimento se debe realizar un blanco. El blanco es un patrón de referencia del experimento que se pretende realizar, por lo tanto, tendrá las mismas características, pero el proceso se realiza sin muestra.



Figura 3-3 Caudalímetro N₂ (derecha) y aire (derecha).

A la hora de comenzar tanto el blanco como el experimento con la muestra habrá que abrir la botella de aire y la botella de N₂ (Figura 3-4) a una presión de 1,5 bares de salida aproximadamente, además de la corriente de agua para la refrigeración del equipo. Se debe regular el caudal de aire o N₂ con el caudalímetro (Figura 3-3) que se encuentra conectado a cada una de las botellas.



Figura 3-4 Botellas de aire (izquierda) y N₂ (derecha).

3.3.2 Balanza analítica

Para una mayor precisión y exactitud en las medidas de las muestras y los restos de cenizas se utiliza la balanza “GRAM” de modelo “FV-220” (Figura 3-5). Esta balanza tiene una precisión de ± 0.1 mg, ya que el tamaño de muestra será de entorno 15-20 mg. Además, se realiza la medida de los restos de cenizas que quedan dentro del crisol una vez realizado el proceso térmico correspondiente.



Figura 3-5 Balanza analítica FV-220.

3.4 Metodología de ensayo

3.4.1 Diseño de los experimentos

Para poder determinar el comportamiento de las diferentes muestras de hollín se plantearon 5 procesos térmicos diferentes. Se diseñaron 4 experimentos isotérmicos a temperaturas de 500°C, 550°C, 600°C y 650°C, además de un experimento no isotérmico de 150 a 650°C. Cada experimento fue nombrado de la siguiente manera, tal y como se observa en la Tabla 3-3:

Experimento	Nomenclatura
No isotérmico 150°C-650°C	E1
Isotérmico 500°C	E2
Isotérmico 550°C	E3
Isotérmico 600°C	E4
Isotérmico 650°C	E5

Tabla 3-3 Nomenclatura de los experimentos propuestos.

Cada uno de los experimentos ha sido desarrollado con unas características específicas, con el fin de comprender el comportamiento del hollín, a una serie de tratamientos térmicos.

- El, es el experimento con un proceso no isotérmico desde 150°C a 650°C bajo una atmosfera de aire. Previamente, se ha sometido la muestra a un tratamiento térmico inicial bajo una atmósfera inerte de N₂, que consta de un calentamiento de 20°C a 600°C, un proceso isoterma y un enfriamiento hasta los 150°C. El proceso completo se observa claramente en la Tabla 3-4 y en la Figura 3-6. El tiempo total de ensayo es de 2 horas 39 minutos 20 segundos.

Proceso	Temperatura (°C)	Tasa (K/min)	Tiempo (s)	Atmósfera
Calentamiento	20 - 600	30	1160	N ₂
Isotérmico	600 - 600	-	1200	N ₂
Enfriamiento	600 - 150	30	900	N ₂
Isotérmico	150 - 150	-	300	N ₂
Calentamiento	150 - 650	5	6000	Aire

Tabla 3-4 Resumen de datos del E1

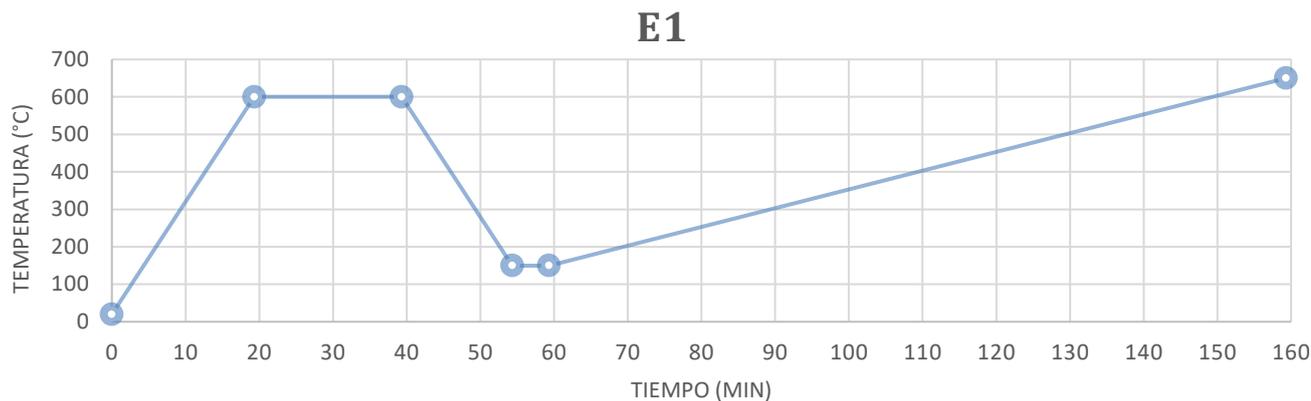


Figura 3-6 Gráfica del proceso térmico E1

- E2, es el proceso isotérmico a 500°C bajo una atmósfera de aire. Previamente, se ha realizado un tratamiento térmico inicial bajo una atmósfera inerte de N₂, siendo un calentamiento hasta los 600°C, un proceso isotérmico y un enfriamiento hasta los 500°C. El proceso completo se observa claramente en la Tabla 3-5 y en la Figura 3-7. El tiempo total de ensayo es de 2 horas 29 minutos 20 segundos.

Proceso	Temperatura (°C)	Tasa (K/min)	Tiempo (s)	Atmósfera
Calentamiento	20 - 600	30	1160	N ₂
Isotérmico	600 - 600	-	1200	N ₂
Enfriamiento	600 - 500	10	600	N ₂
Isotérmico	500 - 500	-	6000	Aire

Tabla 3-5 Resumen de datos del E2

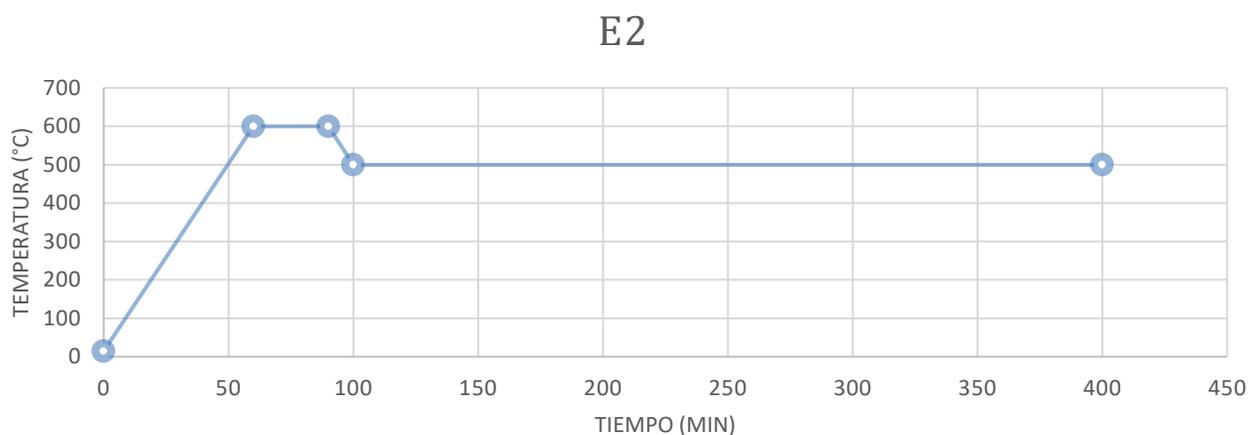


Figura 3-7 Gráfica del proceso térmico E2

- E3, es el proceso isotérmico a 550°C bajo una atmósfera de aire. Previamente, se ha sometido a la muestra a un tratamiento térmico inicial bajo una atmósfera de N₂ que consiste en un calentamiento hasta los 600°C, un proceso isoterma y un enfriamiento hasta los 550°C. El proceso completo se observa claramente en la Tabla 3-6 y en la Figura 3-8. El tiempo total de ensayo es de 2 horas 24 min 20 segundos

Proceso	Temperatura (°C)	Tasa (K/min)	Tiempo (s)	Atmósfera
Calentamiento	20 - 600	30	1160	N ₂
Isotérmico	600 - 600	-	1200	N ₂
Enfriamiento	600 - 550	10	300	N ₂
Isotérmico	550 - 550	-	6000	Aire

Tabla 3-6 Resumen de datos del E3.

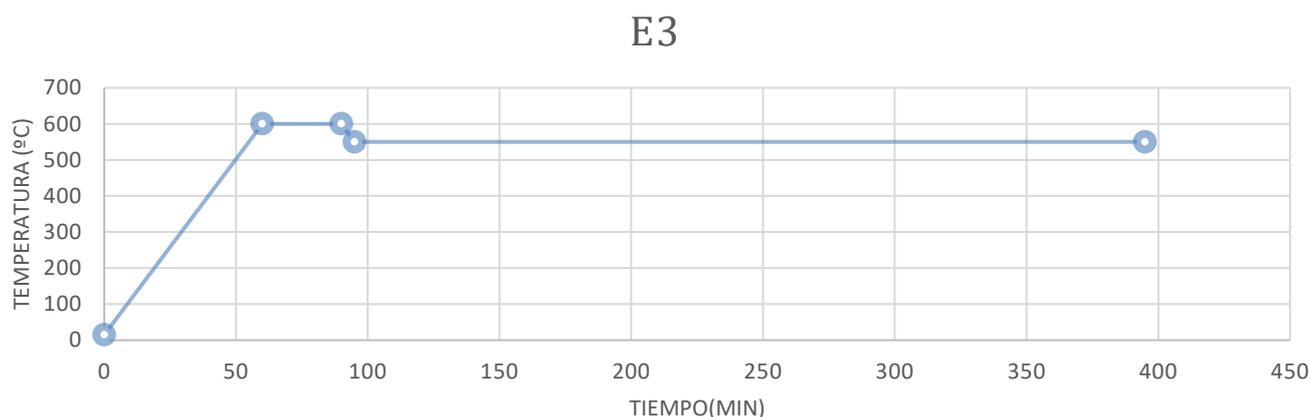


Figura 3-8 Gráfica del proceso térmico E3.

- E4, es el proceso isotérmico a 600°C bajo una atmósfera de aire. Previamente, se ha realizado un tratamiento térmico inicial bajo una atmósfera de N₂ que consiste en un calentamiento hasta los 600°C, un proceso isotérmico. El proceso completo se observa claramente en la Tabla 3-7 y en la Figura 3-9. El tiempo total de ensayo es de 2 horas 19 min 20 segundos.

Proceso	Temperatura (°C)	Tasa (K/min)	Tiempo (s)	Atmósfera
Calentamiento	20 - 600	30	1160	N ₂
Isotérmico	600 - 600	-	1200	N ₂
Isotérmico	600 - 600	-	6000	Aire

Tabla 3-7 Resumen de datos del E4

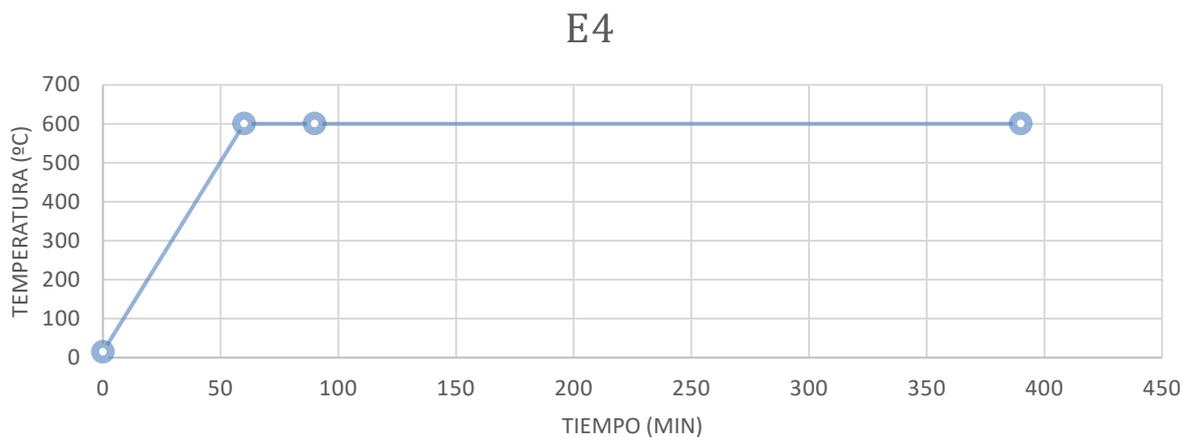


Figura 3-9 Gráfica del proceso térmico E4.

- E5, proceso isotérmico a 650°C bajo atmósfera de aire. Previamente se ha realizado un tratamiento inicial bajo una atmósfera de N₂ que consiste en un calentamiento hasta los 600°C, un proceso isotérmico y un calentamiento hasta los 650°C. El proceso completo se observa claramente en la Tabla 3-8 y en la Figura 3-10. El tiempo total del ensayo es de 2 horas 24 minutos 20 segundos.

Proceso	Temperatura (°C)	Tasa (K/min)	Tiempo (s)	Atmósfera
Calentamiento	20 - 600	30	1160	N ₂
Isotérmico	600 - 600	-	1200	N ₂
Calentamiento	600 - 650	10	300	N ₂
Isotérmico	650 - 650	-	6000	Aire

Tabla 3-8 Resumen de datos del E5.

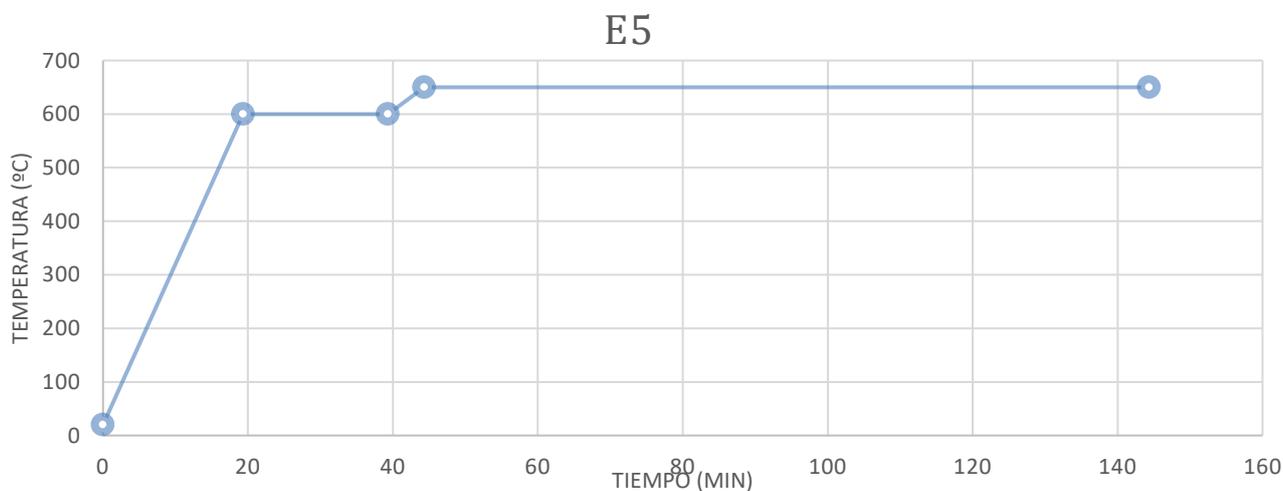


Figura 3-10 Gráfica del proceso térmico E5.

Se han realizado 5 procesos térmicos a tres muestras obtenidas de diferentes zonas de la caldera como se ha mencionado anteriormente. Por lo tanto, se obtendrán datos de 15 experimentos diferentes, por eso se ha otorgado a cada experimento un código, ver Tabla 3-9. Este código sigue el siguiente modelo E(X)Z(Y), siendo la X el número de experimento del 1 al 5 y la Y la zona de donde se extrajo la muestra pudiendo ser 1, 2 o 3.

Experimento	Zona 1	Zona 2	Zona 3
1	E1Z1	E1Z2	E1Z3
2	E2Z1	E2Z2	E2Z3
3	E3Z1	E3Z2	E3Z3
4	E4Z1	E4Z2	E4Z3
5	E5Z1	E5Z2	E5Z3

Tabla 3-9 Resumen de la nomenclatura de cada experimento

3.4.2 Procedimiento

En este apartado se aborda el cómo se han realizado los experimentos y se explican cada uno de los pasos seguidos. Para esto, en la siguiente Figura 3-11 representa el esquema general de los experimentos.



Figura 3-11 Esquema general del procedimiento seguido.

El primer paso seguido fue realizar los blancos para cada uno de los 5 experimentos, dichos blancos han sido utilizados para los tres ensayos correspondientes a cada zona. El blanco se realiza con el crisol vacío introducido dentro del TG, es muy importante tarar el TG antes de llevar a cabo cada blanco.

Una vez realizado cada uno de los blancos, se procede a realizar los experimentos con muestra. Para ello, deberemos preparar el experimento en el software *Acquisition*. Se abre el programa y aparece la interfaz que se observa en la Figura 3-12, donde se rellena el nombre con la nomenclatura correspondiente al equipo y la fecha del mismo. Además, se selecciona el blanco correspondiente.

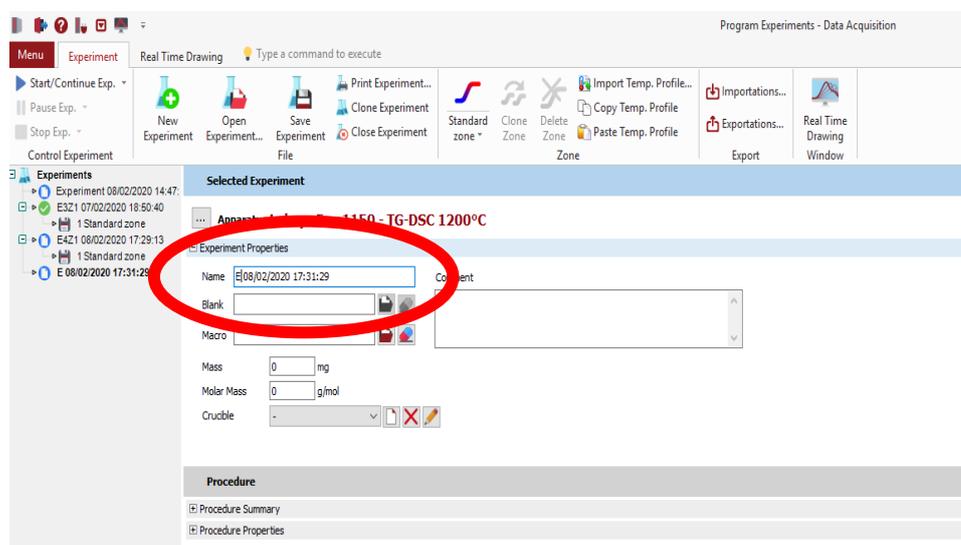


Figura 3-12 Interfaz inicial del programa *Acquisition*.

El siguiente paso es elegir el tipo de crisol (*crucible*) (Figura 3-13), en este caso es Al_2O_3 100 μL , cuyo significado es que el crisol es de alumina (Al_2O_3) de volumen 100 microlitros, siempre será el mismo para todos los casos.

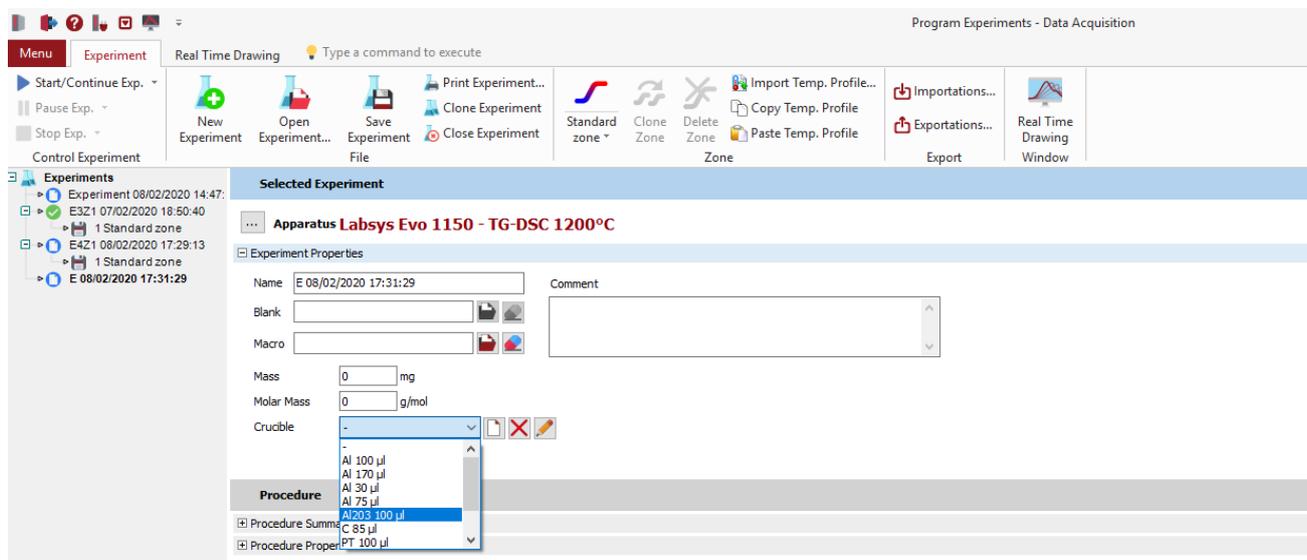


Figura 3-13 Elección del crisol.

Se despliega el *procedure properties* para seleccionar el nitrógeno para la primera entrada del TG y en la segunda entrada el aire, como se puede ver en la Figura 3-14. En este desplegable se tiene que seleccionar si vamos a realizar un blanco o un experimento (test).

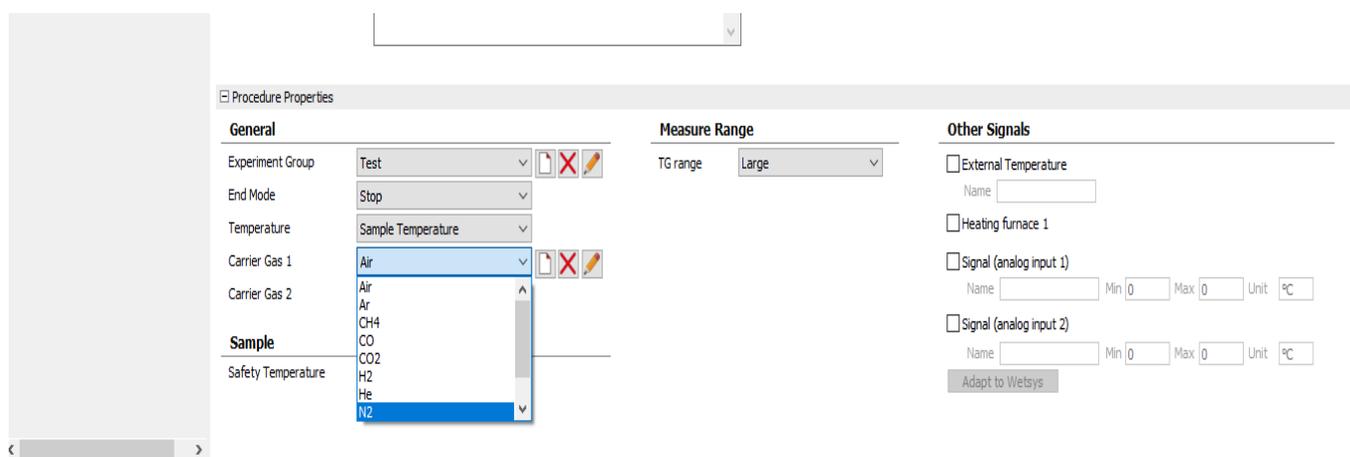


Figura 3-14 Entrada del tipo gas.

Seleccionamos en la barra de herramientas *standard zone* (1), donde diseñamos los experimentos, anteriormente explicados. (2) Seleccionamos los procesos de calentamiento, enfriamiento o isoterma que requiere cada experimento. (3) Establecemos los tiempos de duración de cada proceso, la tasa de calentamiento y la entrada de gas correspondiente a cada proceso. Hay que asegurarse que la entrada de agua de recirculación esté abierta, ya que el horno alcanza elevadas temperaturas y el equipo se puede sobrecalentar. En la Figura 3-15 se muestra la secuencia que hay que seguir a la hora de diseñar el ensayo.

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS CENIZAS EN LA REACTIVIDAD DE OXIDACIÓN DE PARTÍCULAS DE HOLLÍN EN CALDERAS DE BIOMASA

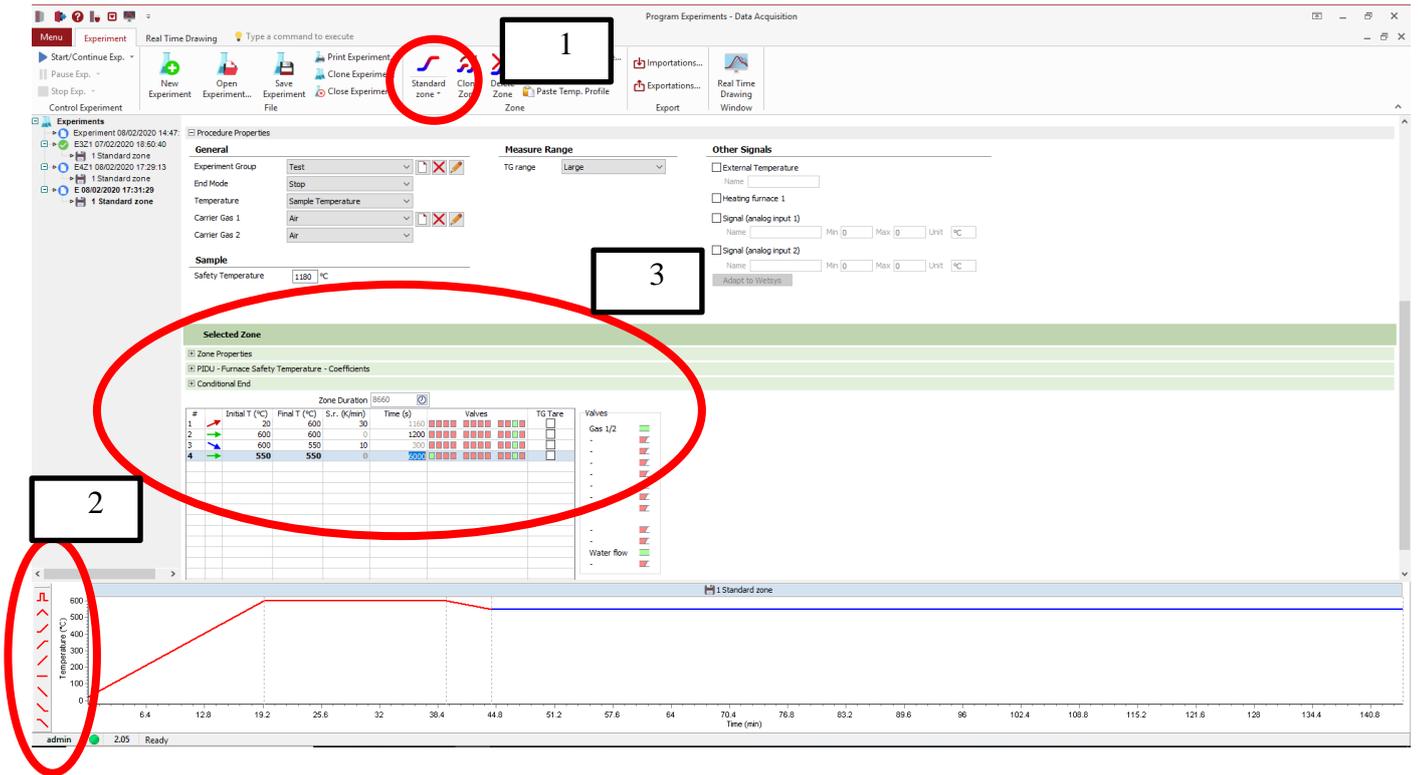


Figura 3-15 Diseño del experimento.

Una vez diseñado el experimento, hay que tarar el TG con el crisol sin muestra. Para ello, seleccionamos la ventana de *Real Time Drawing* y habrá un menú a la izquierda con una serie de desplegables y se abrirá el desplegable *TG* y se hará clic en *Run a Tare* (Figura 3-16).

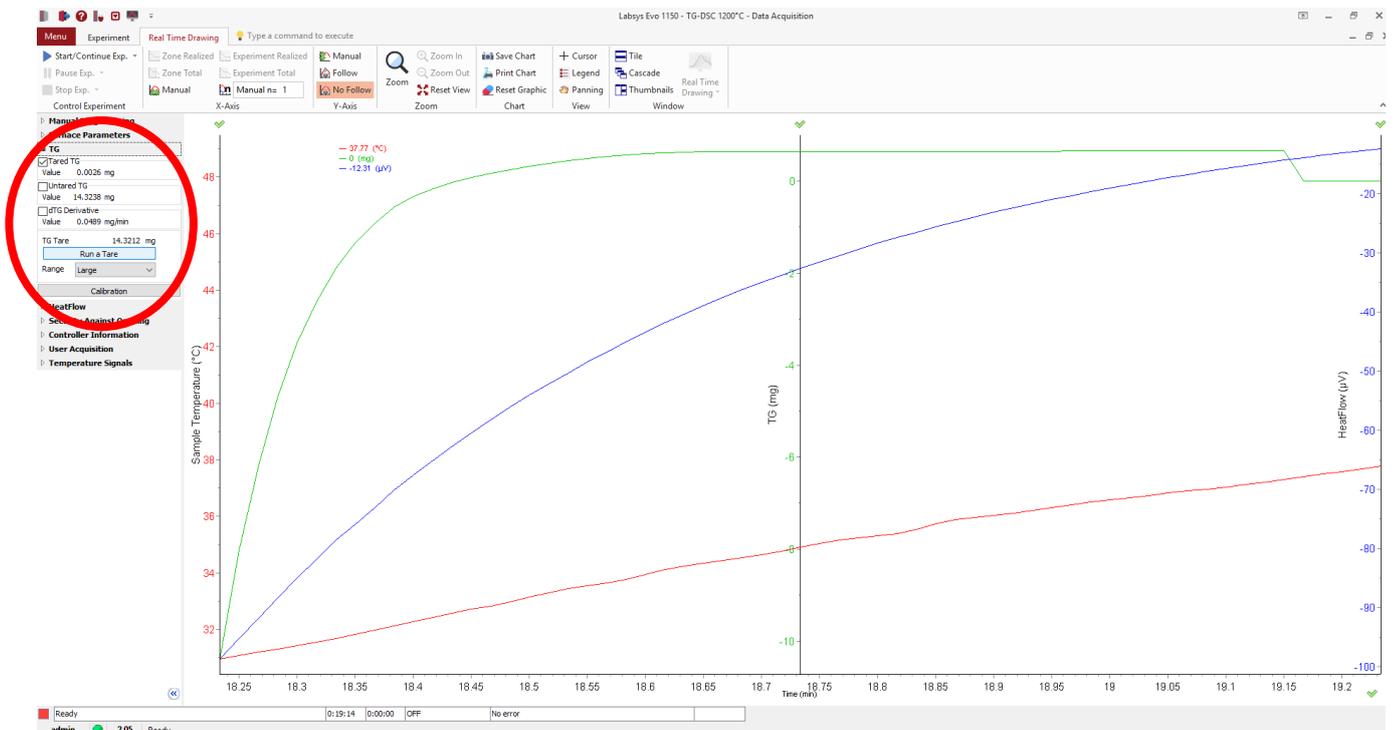


Figura 3-16 Tara del equipo.

Posteriormente, se sacará el crisol del TG para introducir la muestra correspondiente. Primero, se deberá tarar el crisol en la balanza analítica y luego introducir la muestra de hollín. Una vez introducida se volverá a pesar para comprobar el peso de la muestra que será de 15-20 mg aproximadamente. La Figura 3-17 muestra la secuencia de pesado de la muestra de izquierda a derecha.



Figura 3-17 Proceso seguido en el pesado de la muestra.

Se vuelve a introducir el crisol en el TG y habrá que esperar que el sistema establezca el peso de la muestra (Figura 3-18).

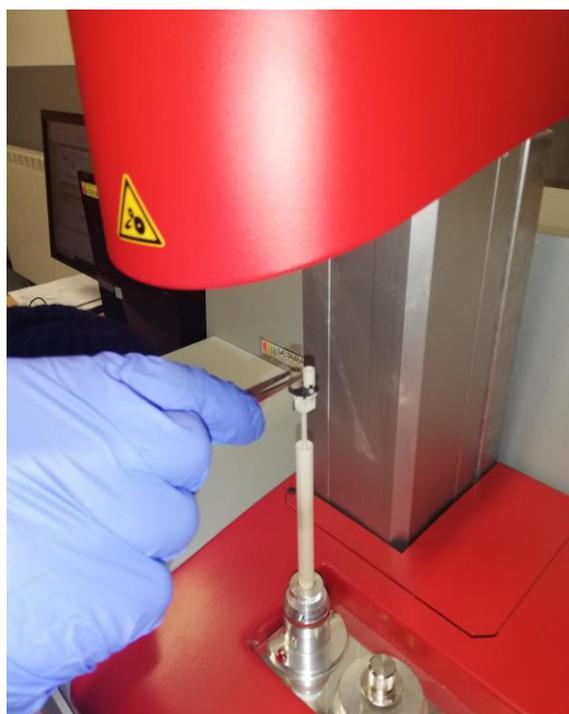


Figura 3-18 Introducción del crisol.

Una vez introducido se cerrará el TG y se comprobarán que las botellas de aire y N₂ están abiertas, además de comprobar la recirculación de agua y si el valor de masa de la muestra está actualizado en la interfaz del experimento. Cuando esté todo preparado se hará clic en *Start/continue experiment* (Figura 3-19).

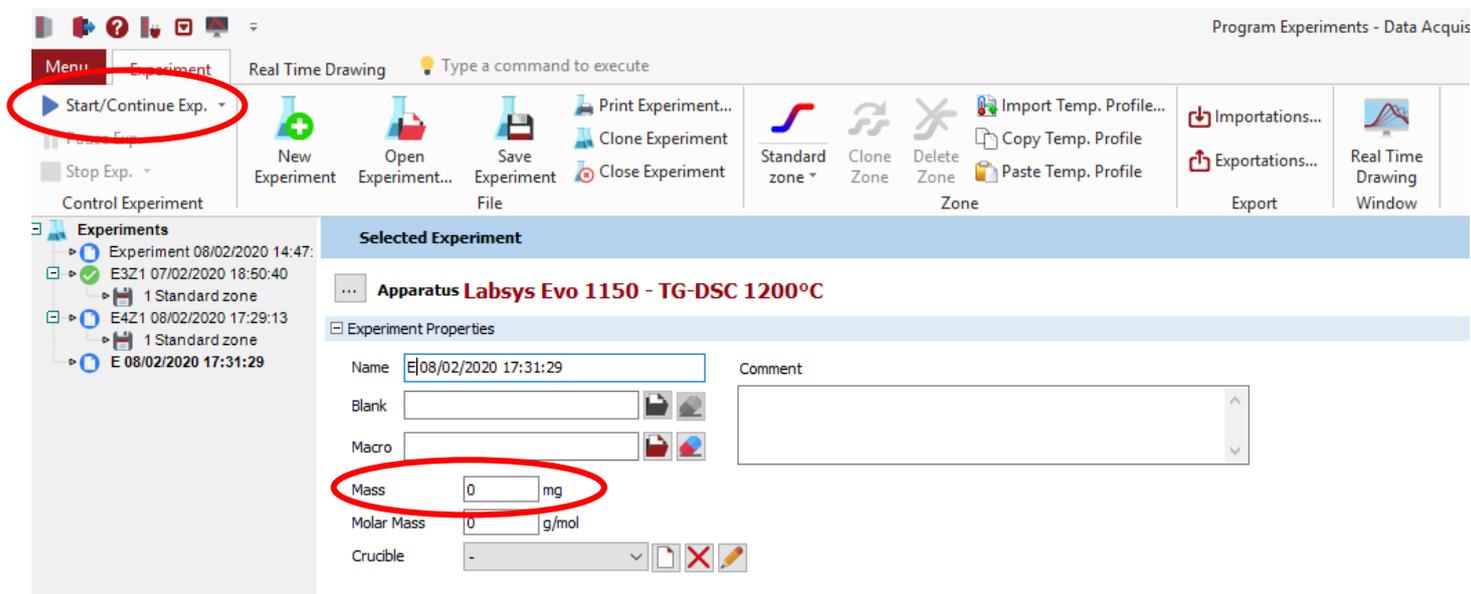


Figura 3-19 Actualización del valor de masa inicial y comenzar el ensayo.

Real Time Drawing (Figura 3-20). Una vez concluido el experimento se cerrará y habrá que esperar un periodo de unos 20-30 minutos a que el TG se enfríe y poder abrirlo para extraer el crisol con los restos de cenizas. El crisol se volverá a pesar para medir la cantidad de ceniza del crisol. Una vez concluido el experimento se cerrarán las botellas de aire y N₂, así como apagar el ordenador, cerrar la refrigeración del agua y apagar el equipo.

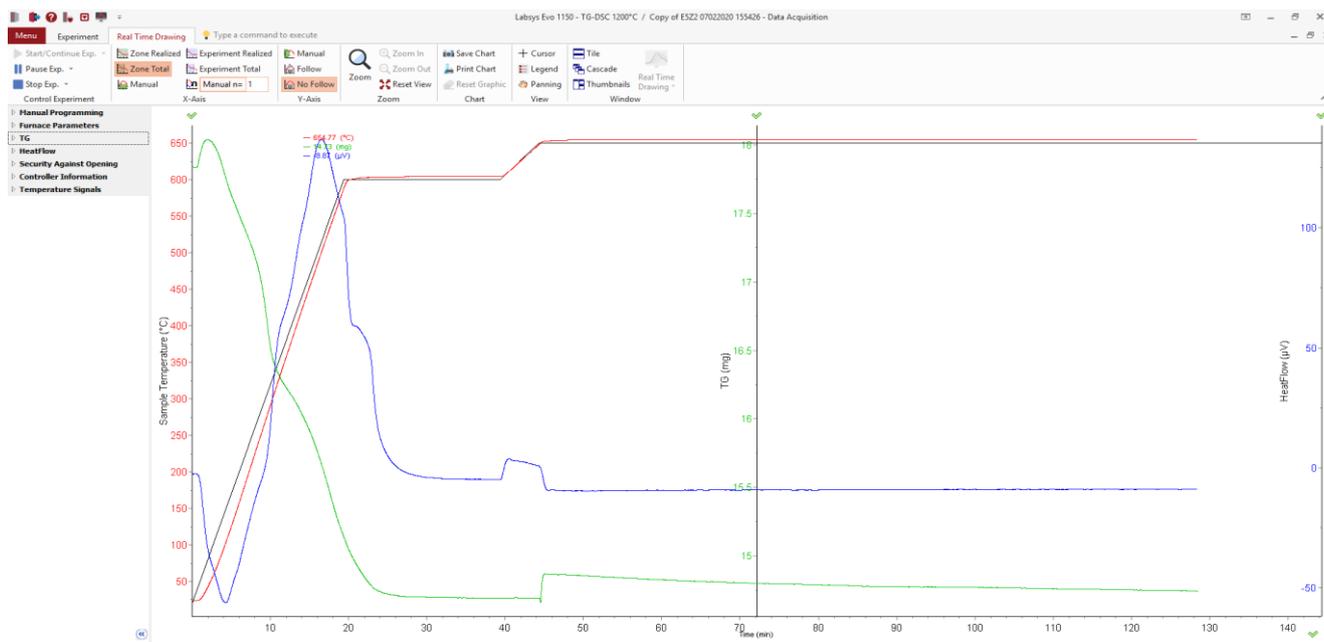


Figura 3-20 Seguimiento del E5Z2 en la pantalla *Real Time Drawing*.

4 RESULTADOS

4.1 Resumen de resultados

En este apartado se muestran los resultados obtenidos de cada uno de los ensayos para su posterior análisis. En la siguiente Tabla 4-1 se hace un resumen de cada uno de los datos obtenidos de cada experimento realizado y se plasman los resultados derivados del tratamiento de datos realizados por el software *processing* y Excel. En concreto, se registra la masa inicial y la masa final de la muestra, se obtienen los valores de pérdida de masa por humedad, por descomposición de los compuestos volátiles (VOC) y por oxidación del carbono fijo. Se analiza siempre una muestra entre los 15 y los 20 mg, con el objetivo de poder comparar adecuadamente los resultados obtenidos. El análisis de los resultados en detalle se realiza en el siguiente apartado.

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS CENIZAS EN LA REACTIVIDAD DE
OXIDACIÓN DE PARTÍCULAS DE HOLLÍN EN CALDERAS DE BIOMASA

ZONA 1	Masa Inicial Balanza (mg)	Masa Final cenizas (mg)	% cenizas TG	Humedad (mg)	% Humedad	VOC (mg)	% VOC	Oxidación (mg)	% Oxidación
E1Z1	14,95	19,96	86,68	0,15	1,02	1,84	12,30	0	0
E2Z1	17,68	14,61	82,63	0,28	1,57	0,71	4,03	2,08	11,78
E3Z1	19,02	16,12	84,76	0,24	1,26	0,54	2,86	2,12	11,12
E4Z1	17,55	14,46	82,39	0,39	2,20	2,71	15,41	0	0
E5Z1	18,32	15,75	85,96	0,30	1,65	2,27	12,38	0	0
ZONA 2									
E1Z2	17,19	14,84	86,33	0,67	3,91	1,49	8,66	0,19	1,11
E2Z2	21,33	17,35	81,33	1,04	4,89	2,50	11,73	0,44	2,04
E3Z2	16,79	13,90	82,79	0,71	4,25	2,18	12,96	0	0
E4Z2	16,90	14,40	85,21	0,99	5,87	1,51	8,92	0	0
E5Z2	18,19	14,84	81,59	1,25	6,88	2,10	11,53	0	0
ZONA 3									
E1Z3	18,62	17,05	91,55	0,17	0,89	0,54	2,91	0,87	4,65
E2Z3	19,01	18,06	95,02	0,05	0,27	0,11	0,58	0,79	4,14
E3Z3	17,13	16,09	93,93	0,03	0,17	0,09	0,55	0,92	5,35
E4Z3	15,05	14,46	96,09	0	0	0,59	3,91	0	0
E5Z3	18,09	16,59	91,69	0,12	0,66	1,38	7,65	0	0

Tabla 4-1 Composición de las muestras.

ZONA 1	Proceso pérdida humedad ($\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{mg}$)	Tipo de proceso	Velocidad pérdida de masa (DTG) (mg/min)	Proceso pérdida VOC ($\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{mg}$)	Tipo de proceso	Velocidad pérdida de masa (DTG) (mg/min)	Proceso pérdida oxidación ($\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{mg}$)	Tipo de proceso	Velocidad pérdida de masa (DTG) (mg/min)
E1Z1	615,39	Endo	0,201	589,79	Exo	0,157	-	-	-
E2Z1	625,53	Endo	0,212	2149,62	Exo	0,014	6533,77	Exo	0,134
E3Z1	531,16	Endo	0,205	2109,73	Exo	0,022	5521,36	Exo	0,116
E4Z1	592,28	Endo	0,203	5891,07	Exo	0,177	-	-	-
E5Z1	648,15	Endo	0,226	5777,27	Exo	0,212	-	-	-
ZONA 2									
E1Z2	668,77	Endo	0,449	2039,04	Exo	0,038	5237,19	Exo	0,035
E2Z2	705,74	Endo	0,326	2130,7	Exo	0,052	3926,94	Exo	0,066
E3Z2	1256,37	Endo	0,373	10800	Exo	0,098	-	-	-
E4Z2	652,96	Endo	0,422	2813,84	Exo	0,11	-	-	-
E5Z2	921,1	Endo	0,389	3961,02	Exo	0,082	-	-	-
ZONA 3									
E1Z3	406,87	Endo	0,151	2593,17	Exo	0,00075	1840,62/283,12	Exo	0,028
E2Z3	285,4	Endo	0,104	2645,6	Exo	-	2577,57	Exo	0,067
E3Z3	513,89	Endo	0,097	2289,88	Exo	0,067	1695,66	Exo	0,035
E4Z3	341,83	Endo	0,175	4914,27	Exo	0,056	-	-	-
E5Z3	1522,14	Endo	0,255	16200	Exo	0,208	-	-	-

Tabla 4-2 Entalpía y velocidad de pérdida de masa

La Tabla 4-2 muestra el resumen de las entalpías y velocidades de pérdida de masa para cada uno de los procesos de liberación de calor o absorción de calor. De esta manera se podrá comparar la cantidad de ceniza de la muestra con la velocidad de pérdida de masa (DTG). El DTG se obtiene derivando la masa del TG en función del tiempo, de esta manera se obtiene una velocidad (mg/min). Se puede observar la entalpía de cada proceso producido en los diferentes ensayos realizados, se muestra si es un proceso endotérmico o exotérmico. De esta forma se produce un proceso endotérmico cuando se elimina la humedad de la muestra, por otro lado, los procesos exotérmicos coinciden con la descomposición de los VOC y la oxidación del carbono fijo. En el ensayo E1Z3 se muestran dos valores de entalpía, ya que se producen dos procesos exotérmicos en el mismo proceso de oxidación.

A continuación, se mostrarán las gráficas obtenidas de cada uno de los ensayos, de esta manera se podrán observar algunos aspectos importantes, que se han producido en los ensayos.

Muestras de la zona 1 (hogar de la caldera)

E1Z1. Ensayo no isotérmico hasta 650°C de la muestra de la zona 1, donde se produce una pérdida de masa por la humedad y una descomposición de los compuestos volátiles, en la Figura 4-1 se muestra el proceso que corresponde a la pérdida de masa por humedad (1) y a la descomposición de los volátiles (2). Sin embargo, no hay ninguna pérdida por oxidación del carbono fijo.

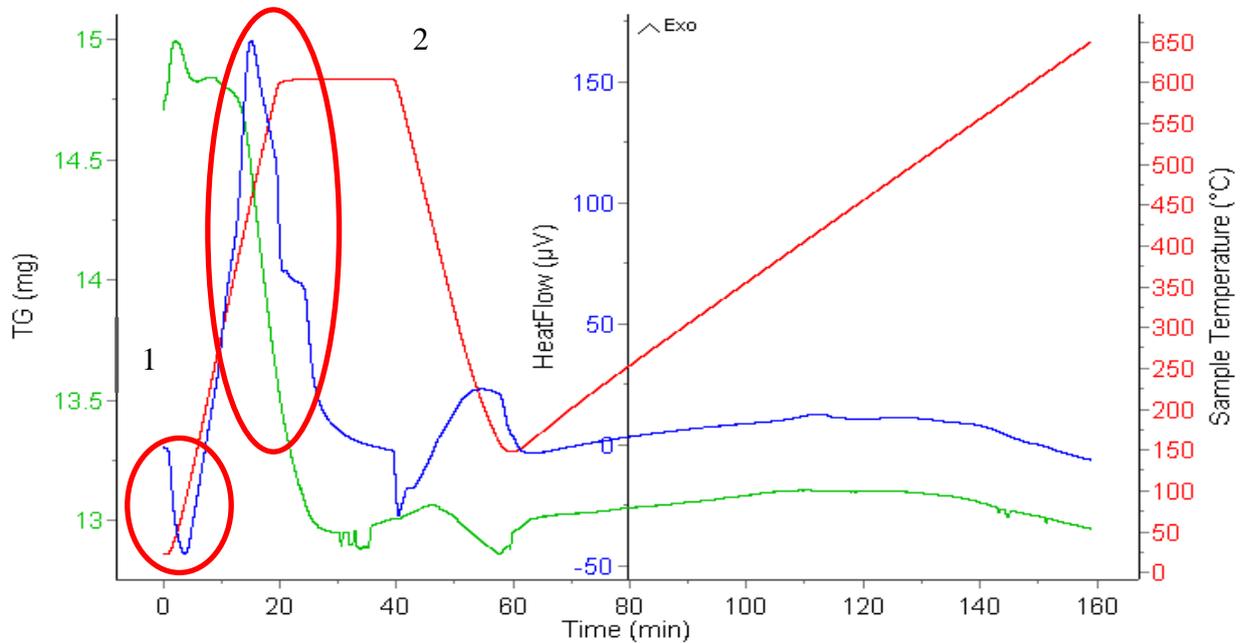


Figura 4-1 Gráfica resultados E1Z1.

E2Z1. Ensayo isotérmico a 500°C de la muestra de la zona 1, se puede ver una pérdida de masa por humedad y una descomposición de los compuestos volátiles, pero en esta ocasión se produce una

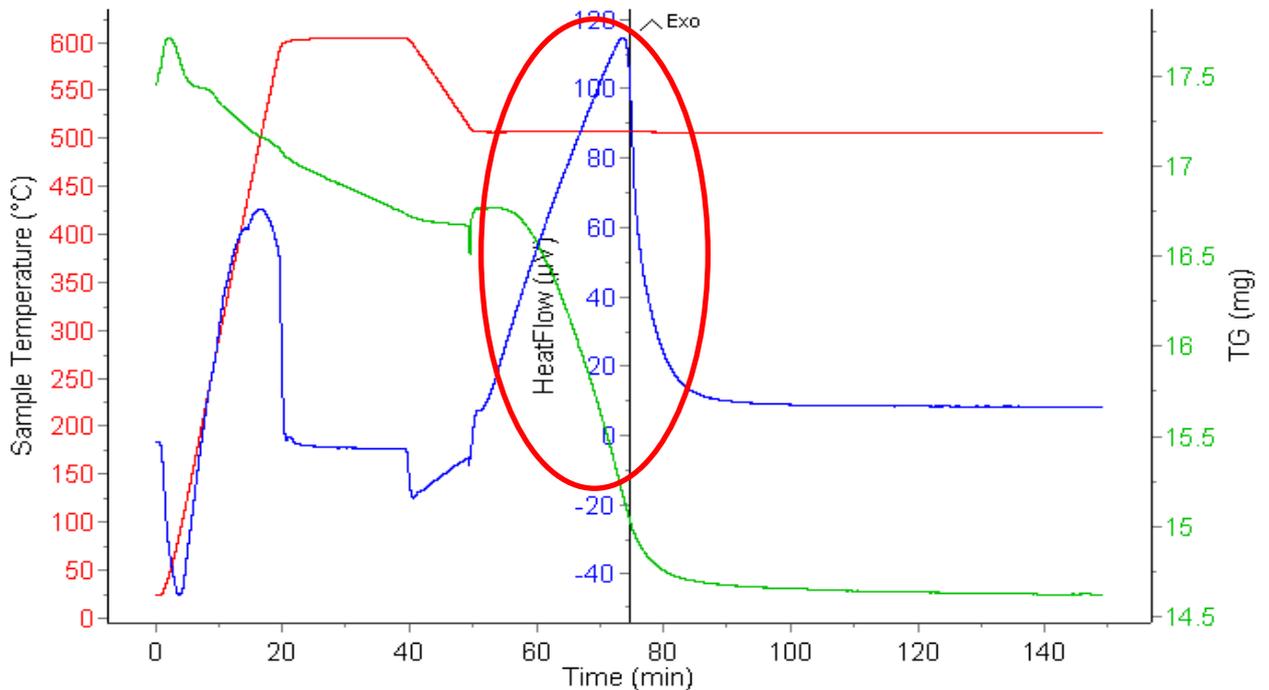


Figura 4-2 Gráfica resultados E2Z1.

pérdida de masa por oxidación del carbono fijo, esto se debe que cuando el carbono fijo de la muestra se somete a una temperatura de 500°C y bajo una atmósfera de aire, el carbono se quema produciéndose un proceso exotérmico como se ve en la siguiente Figura 4-2.

E3Z1. Ensayo isotérmico de 550°C de la muestra de la zona 1. Se observa una pérdida de masa por humedad desde la temperatura ambiente hasta los 175°C donde se observa también un punto de inflexión en el flujo de calor que indica el comienzo de la descomposición de los volátiles, además, un proceso exotérmico de oxidación del carbono fijo de la muestra (Figura 4-3).

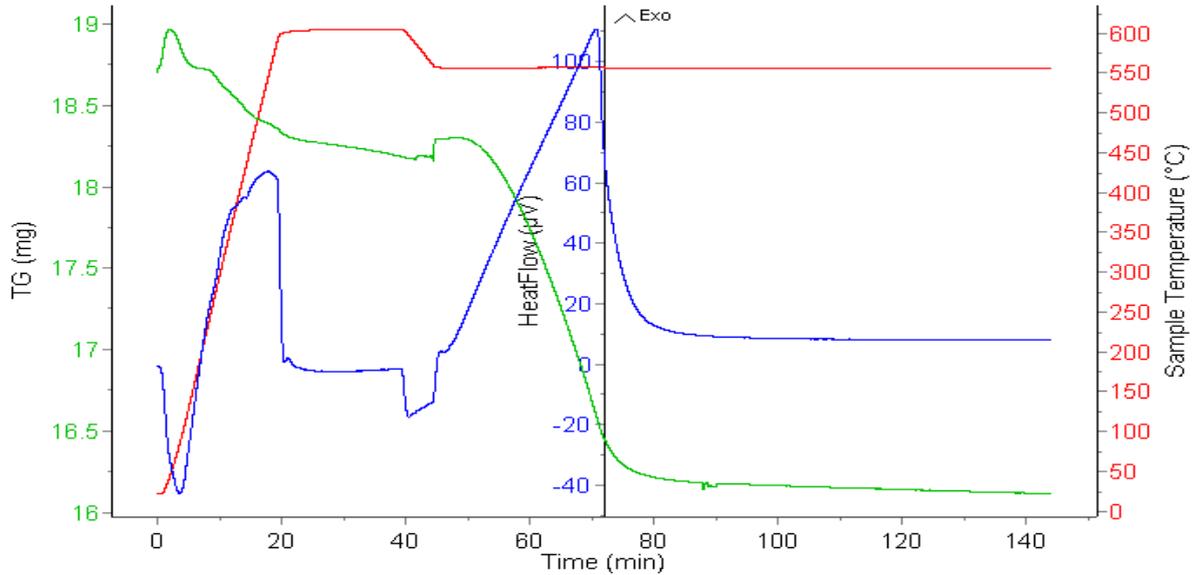


Figura 4-3 Gráfica resultado E3Z1.

E4Z1. El ensayo isotérmico a 600°C de la muestra de la zona 1, solo tienen pérdida de masa por humedad y descomposición de los compuestos volátiles (Figura 4-4).

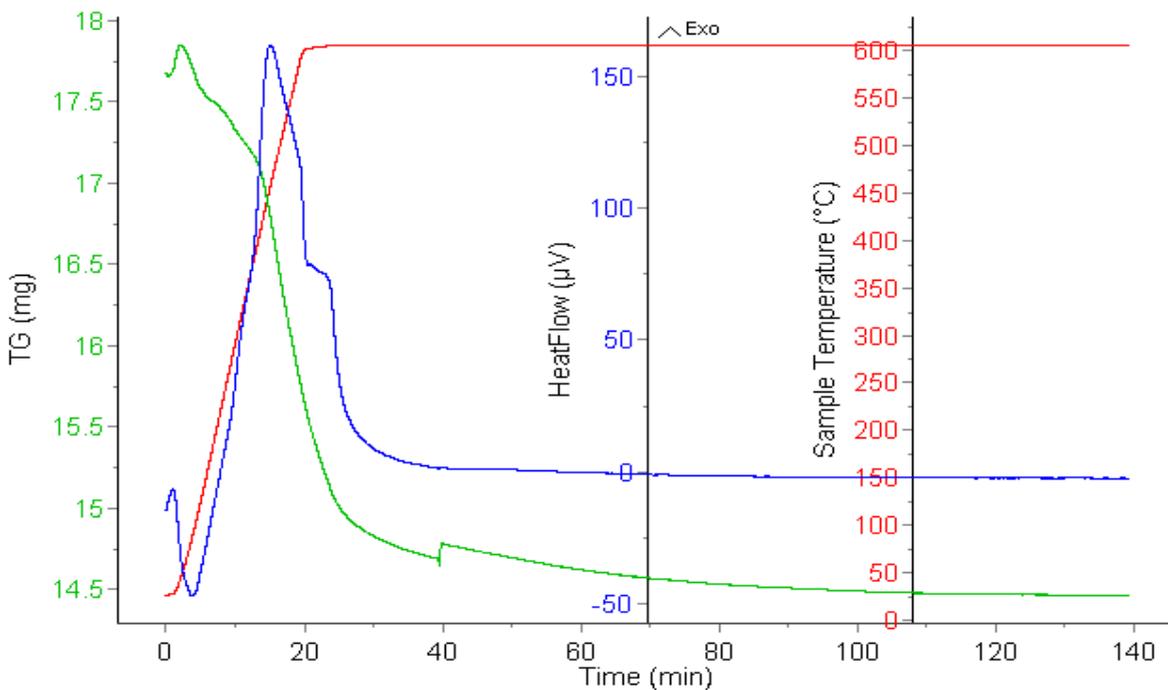


Figura 4-4 Gráfica resultado E4Z1.

E5Z1. Ensayo isotérmico a 650°C de la muestra de la zona 1, se puede observar una pérdida de masa por humedad y por la descomposición de los compuestos volátiles (Figura 4-5).

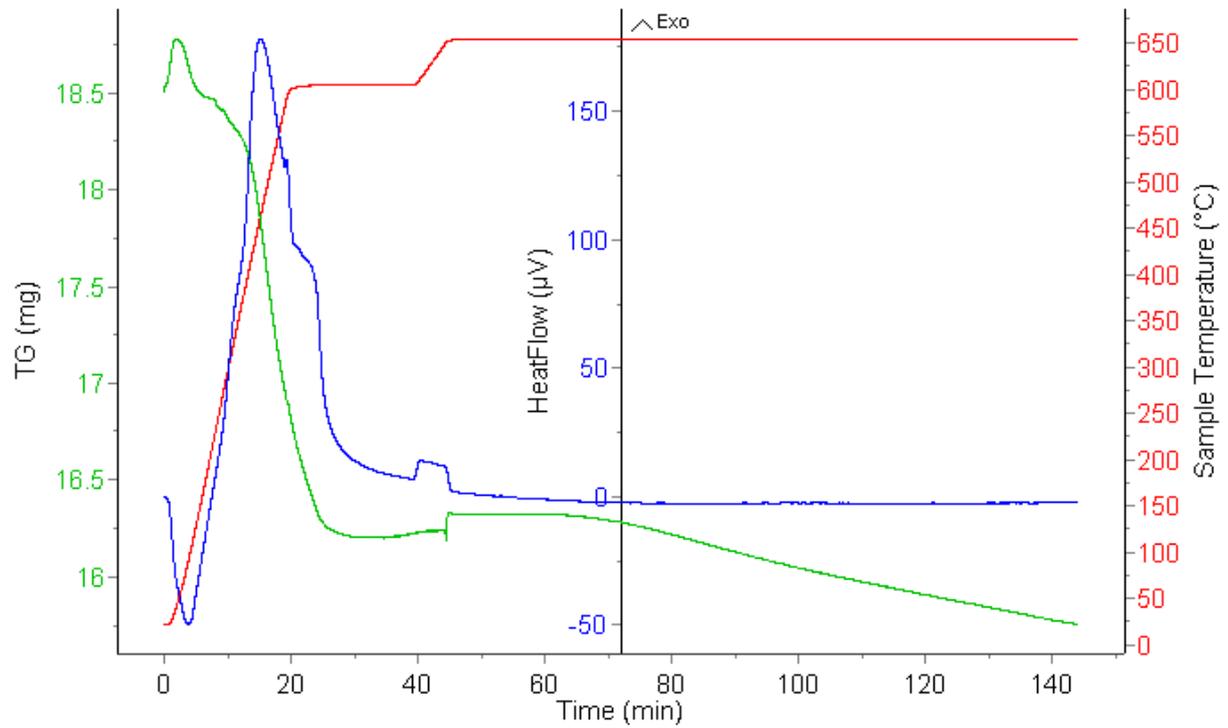


Figura 4-5 Gráfica resultado E5Z1.

Muestras de la zona 2 (intercambiadores de calor)

E1Z2. Ensayo no isotérmico hasta 650°C de la muestra de la zona 2, hay una pérdida de masa debida a la humedad y a la descomposición de los compuestos volátiles. En este ensayo se puede destacar que los compuestos volátiles se descomponen en dos etapas, se puede deber a la gran cantidad de volátiles en la muestra y a 600°C no se produce una combustión completa, ya que cuando vuelve a los 300°C se vuelve a producir una combustión de estos compuestos. Por último, se desarrolla un proceso exotérmico donde se aprecia una pérdida de masa por oxidación (Figura 4-6).

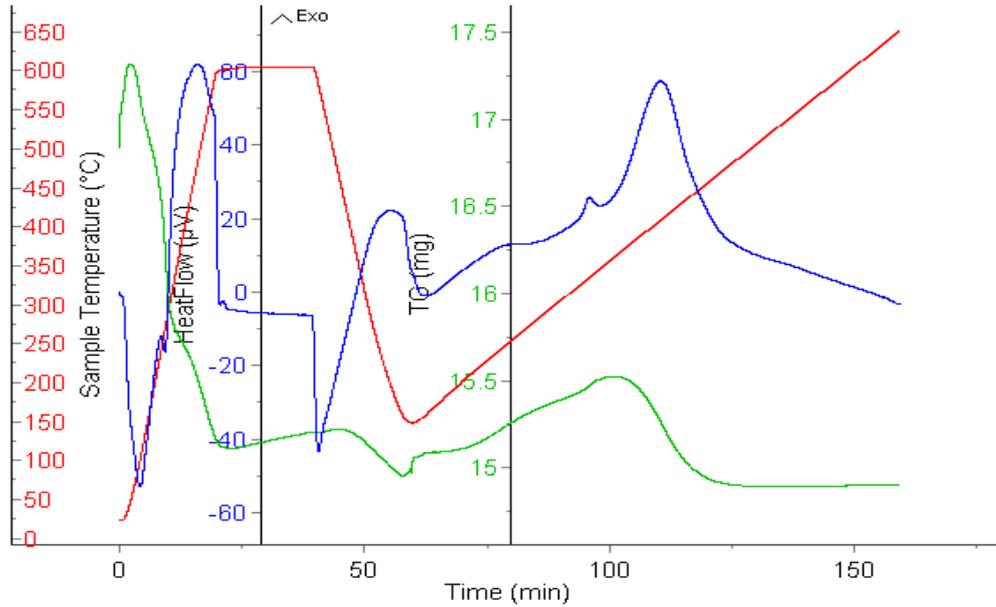


Figura 4-6 Gráfica resultado E1Z2.

E2Z2. Ensayo isotérmico a 500°C, se produce una pérdida de masa por humedad y la descomposición de los VOC, además, hay una pérdida de masa por oxidación muy leve (Figura 4-7).

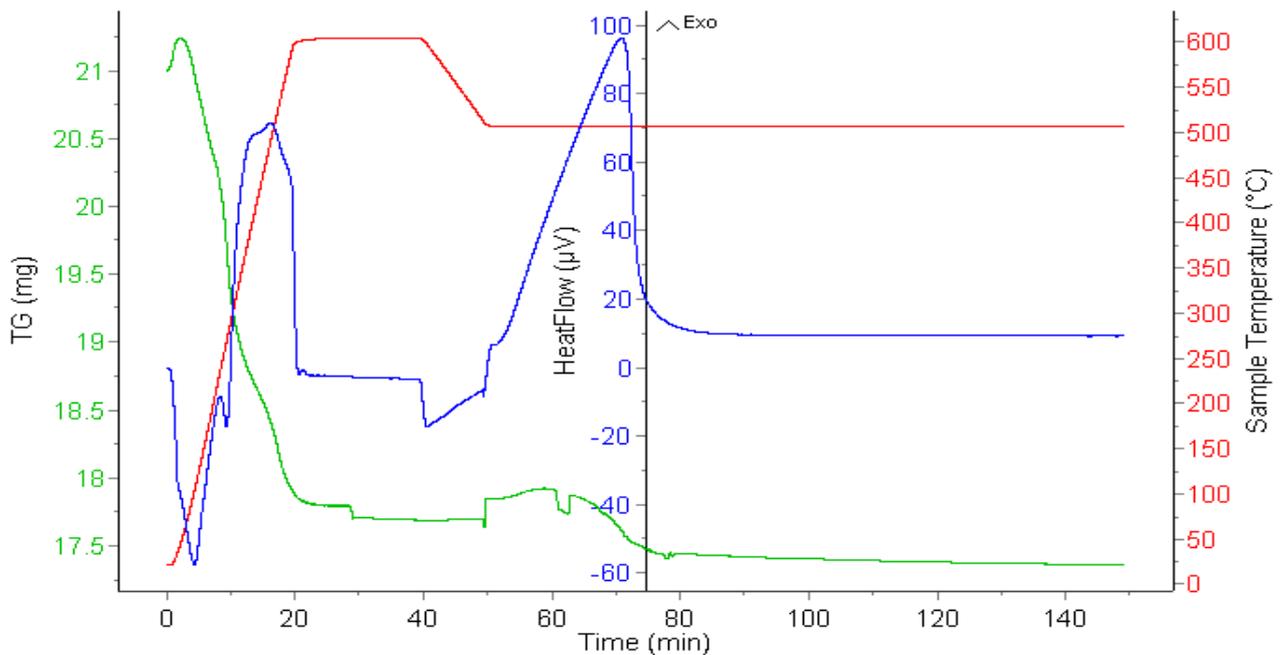


Figura 4-7 Gráfica resultado E2Z2.

E3Z2. Ensayo isotérmico 550°C de la muestra de la zona 2, donde se produce una pérdida de masa por la humedad y descomposición de los volátiles, sin embargo, no hay ningún proceso exotérmico en el tratamiento bajo aire (Figura 4-8).

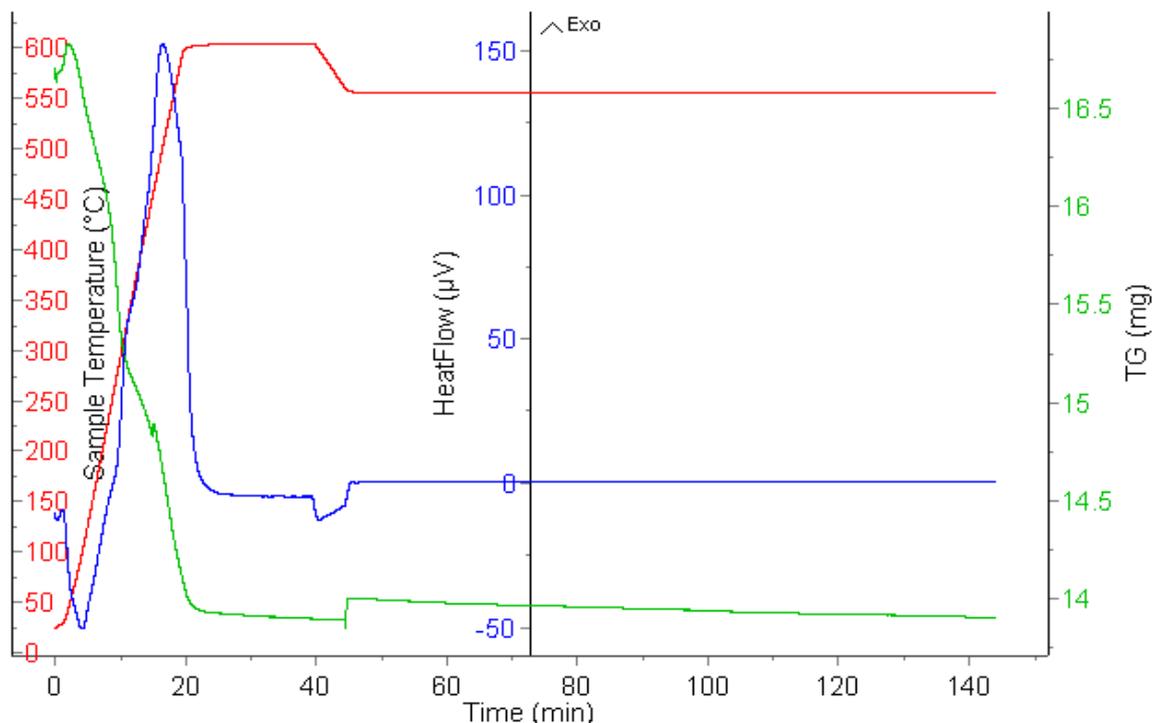


Figura 4-8 Gráfica resultado E3Z2.

E4Z2. Ensayo isotérmico a 600°C de la muestra de la zona 2, se observa pérdida de masa por la humedad y la descomposición de los volátiles, pero no hay una pérdida por oxidación (Figura 4-9).

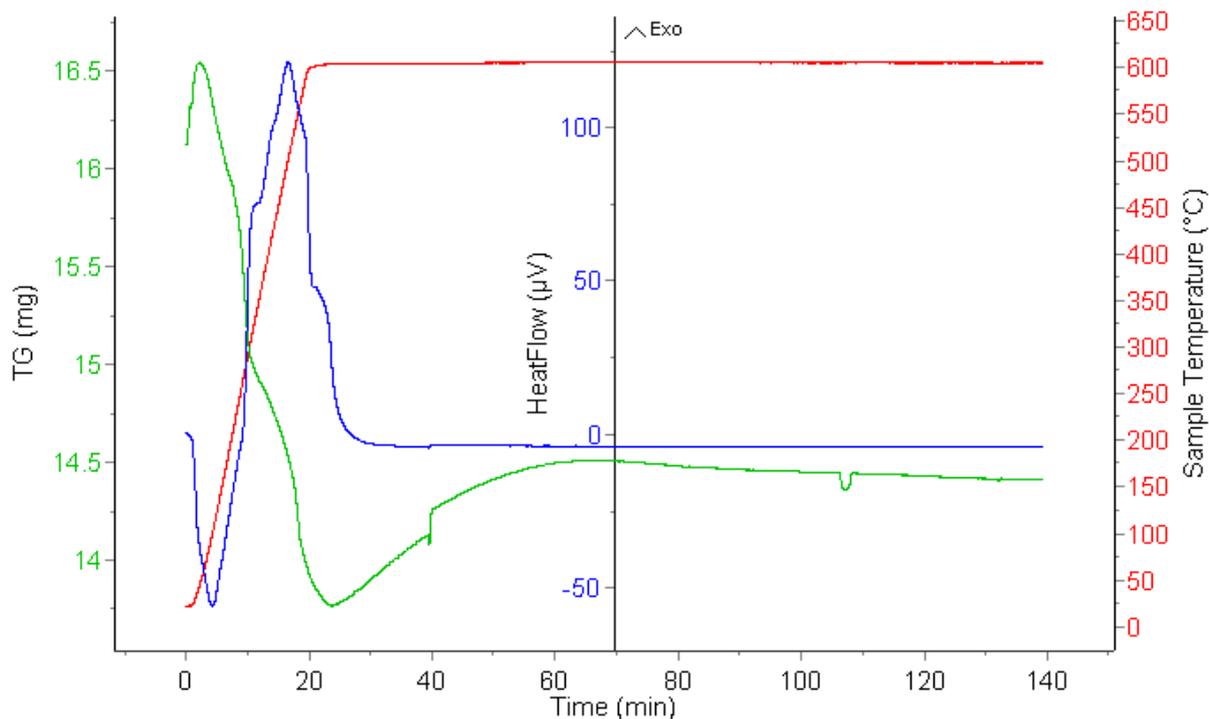


Figura 4-9 Gráfica resultado E4Z2.

E5Z2. Ensayo isotérmico a 650°C de la muestra de la zona 2, se observa pérdida de masa por la humedad y la descomposición de los compuestos volátiles, pero no hay una pérdida por oxidación (Figura 4-10).

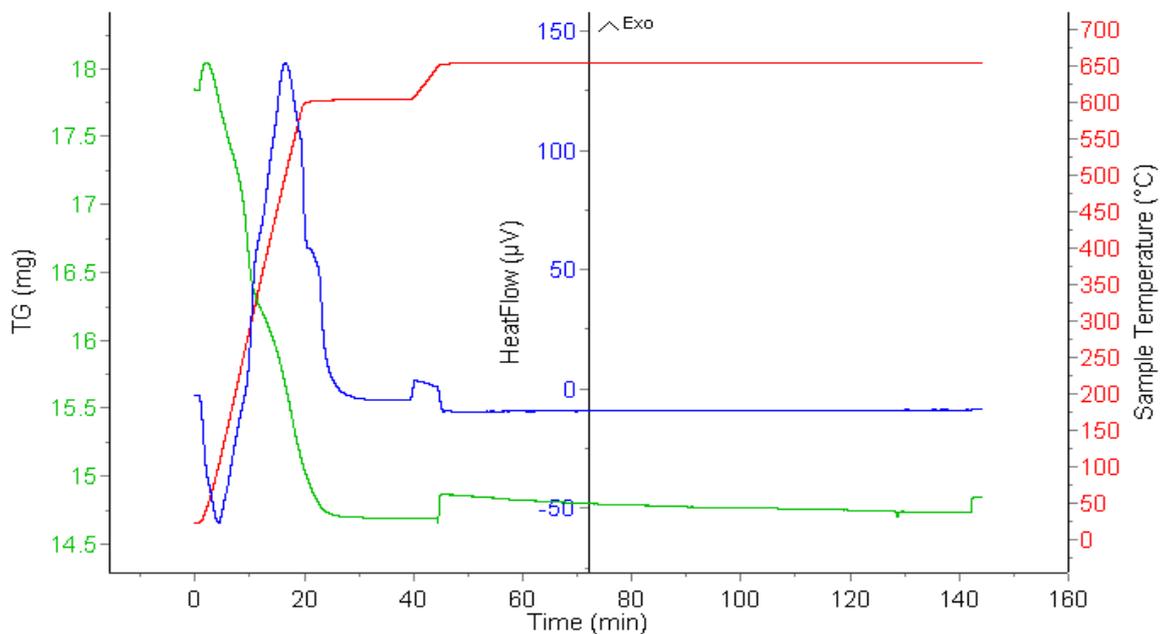


Figura 4-10 Gráfica resultado E5Z2.

Muestras de la zona 3 (precipitador electrostático)

E1Z3. Ensayo no isotérmico a 650°C de la muestra de la zona 3, hay una pérdida de masa por humedad y una descomposición de los VOC, en este caso hay un doble proceso exotérmico lo que produce una gran pérdida de masa por oxidación (Figura 4-11).

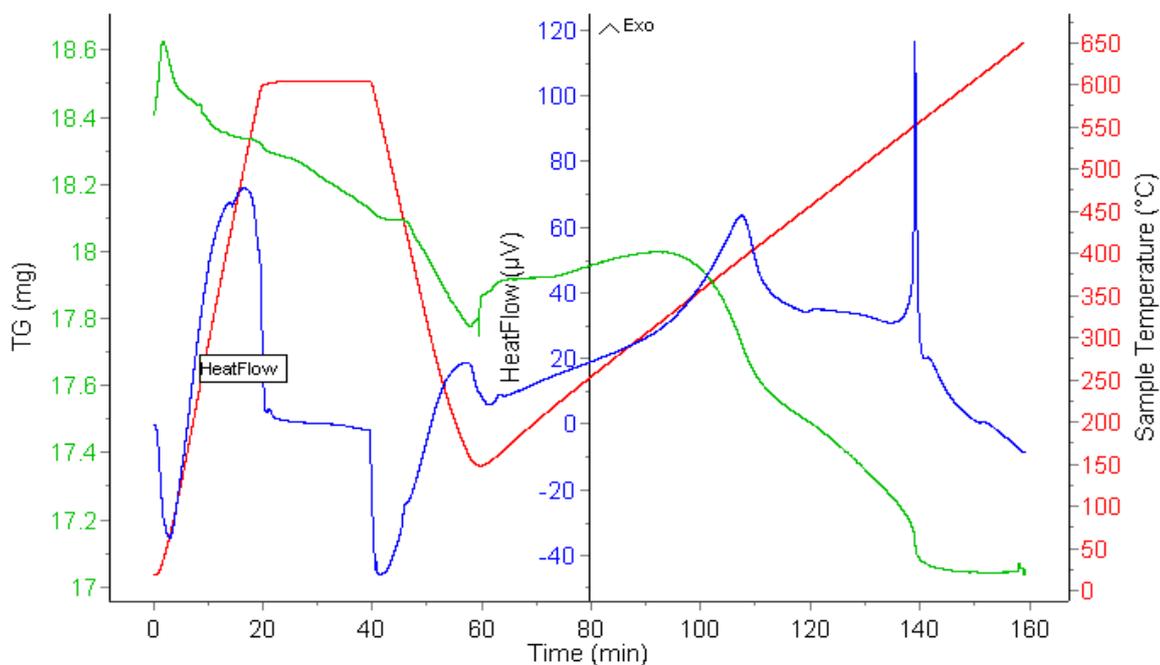


Figura 4-11 Gráfica resultado E1Z3.

E2Z3. Ensayo isotérmico a 500° C de la muestra de la zona 3, donde se produce una pequeña pérdida de masa por humedad, al igual que la descomposición de los VOC, además, se produce un proceso de oxidación del carbón fijo, con una gran pérdida de masa.

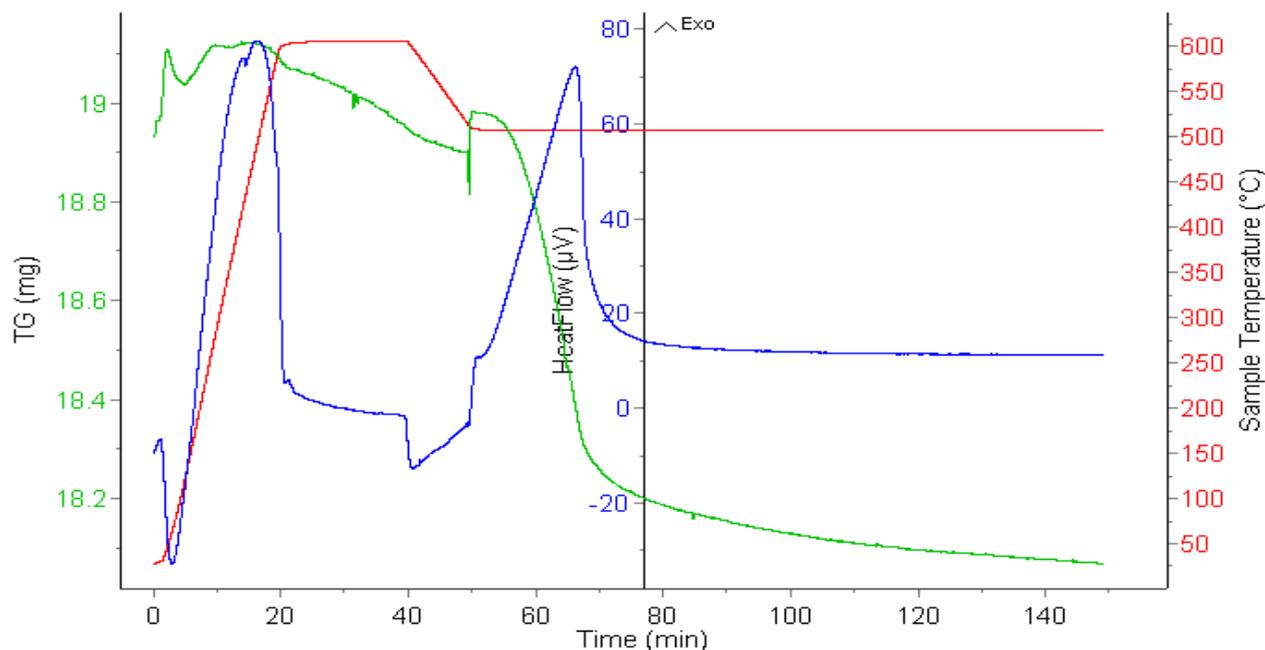


Figura 4-12 Grafica resultado E2Z3.

E3Z3. Ensayo isotérmico a 550°C de la muestra de la zona 3, donde apenas hay pérdidas de masa por humedad y muy poca descomposición de los VOC, se produce un proceso exotérmico donde se oxida una cantidad considerable de carbono fijo (Figura 4-13).

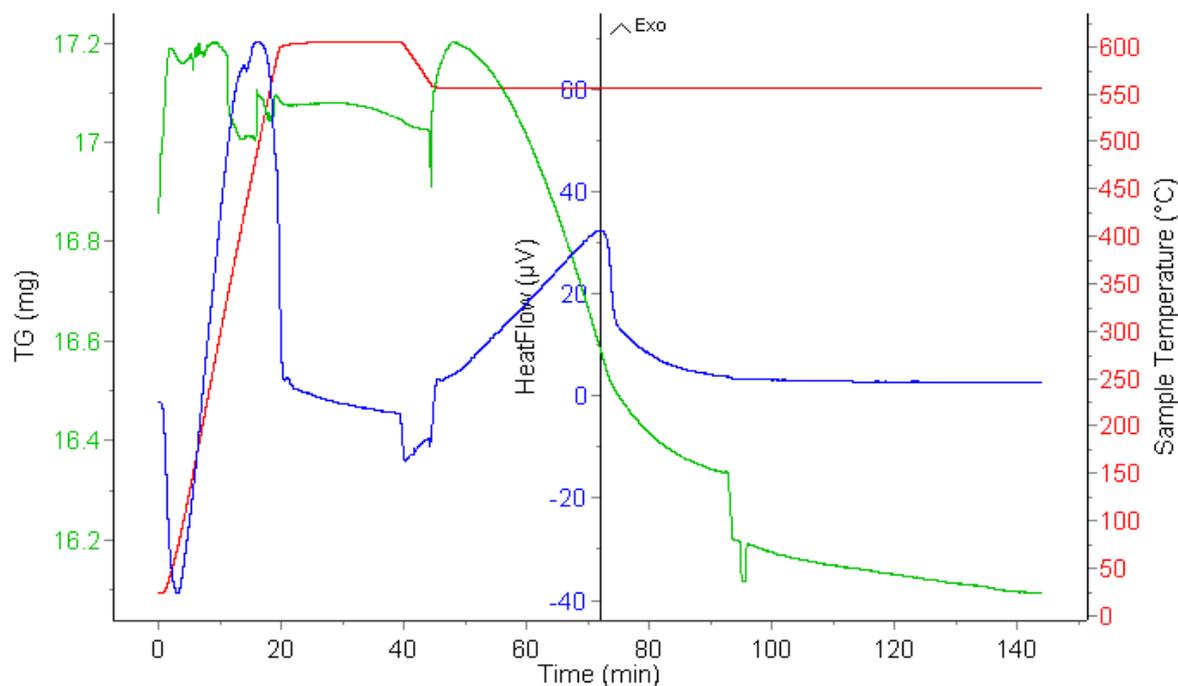


Figura 4-13 Gráfica resultado E3Z3.

E4Z3. Ensayo isotérmico a 600°C de la muestra de la zona 3, apenas existe una pérdida de masa debido a la humedad, sin embargo, si se produce una pérdida de masa por descomposición de los volátiles. Durante la fase de oxidación, no se produce un proceso exotérmico pero la masa no se estabiliza, esto se debe a que las cenizas restantes a esa temperatura se van consumiendo, de ahí esa pérdida de masa (Figura 4-14).

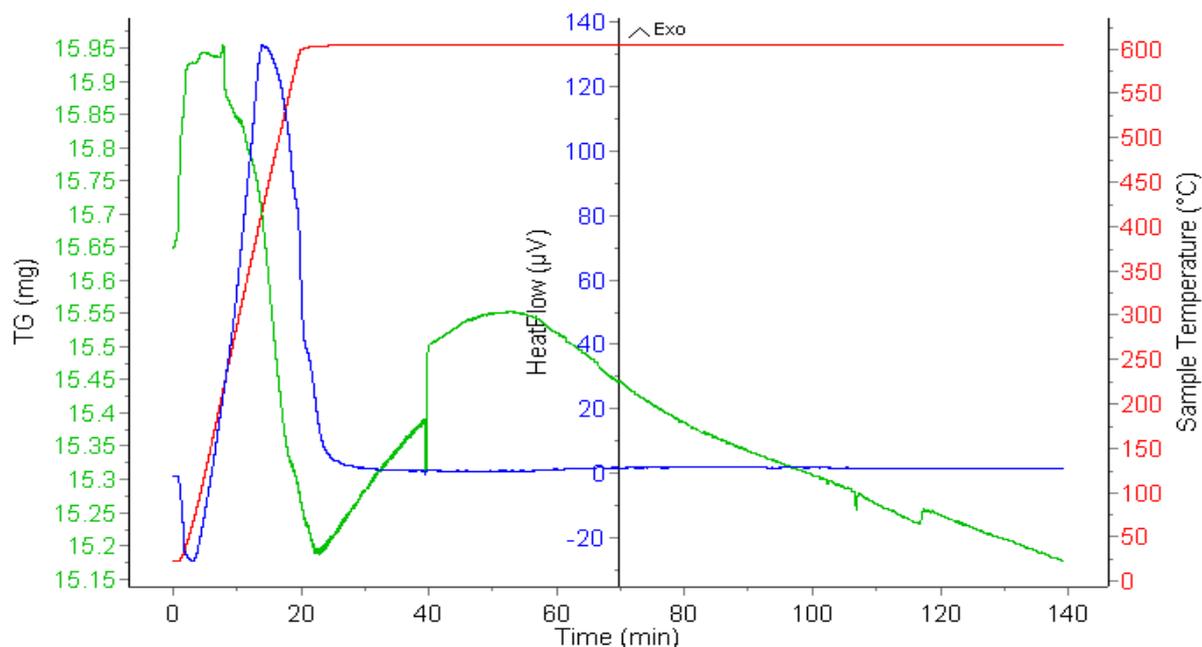


Figura 4-14 Gráfica resultado E4Z3

E5Z3. Ensayo isotérmico a 650°C de la muestra de la zona 3, con una pérdida escasa de masa por humedad, por el contrario, hay una gran pérdida de masa por descomposición de los compuestos de los volátiles. En este ensayo la masa no se estabiliza y sigue descendiendo debido a que esta temperatura y tipo de atmósfera las cenizas se van consumiendo (Figura 4-15).

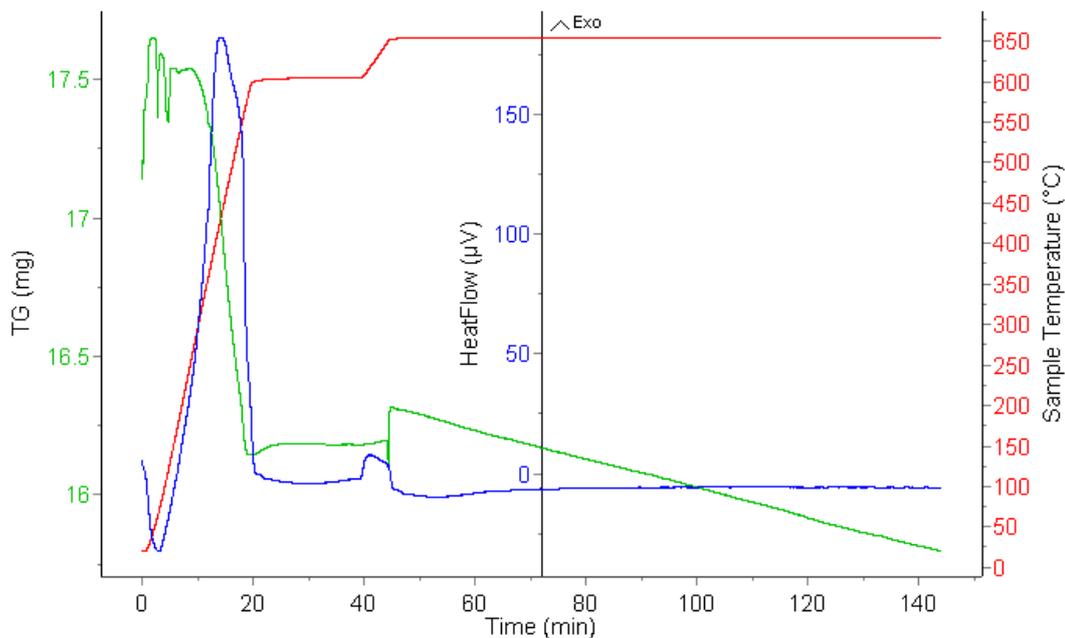


Figura 4-15 Gráfica resultado E5Z3.

4.2 Análisis de resultados.

A continuación, se analizarán los resultados anteriormente resumidos mediante una serie de diagramas para favorecer el estudio del comportamiento del hollín. Para ello se ha llevado a cabo un estudio mediante Excel para comprobar diferentes parámetros importantes en el estudio del hollín; como son la ceniza restante en el crisol, la humedad de la muestra, los compuestos volátiles y la materia orgánica oxidada. Para esto se han estudiado los datos en función de la zona de extracción de la muestra y del tipo de ensayo realizado.

En las gráficas anteriormente mostradas se puede observar una ganancia de masa, sobre el minuto 40, este suceso viene dado por la sensibilidad de la balanza a cualquier vibración. Por este motivo cuando se cambia la válvula de entrada de N₂ por la de aire, se produce un desequilibrio en la balanza que provoca un aumento en la masa hasta que se vuelve a estabilizar, se puede ver en la Figura 4-14. También se observa un aumento de la masa al inicio de los experimentos, que evidentemente no es real, sino que se debe a lo que se denomina como efecto de flotabilidad. El efecto de flotabilidad está causado por la disminución de la densidad del gas de barrido a medida que aumenta su temperatura, lo que provoca un aumento aparente de la masa de la muestra. Este efecto se ve corregido casi por completo al sustraer el blanco al experimento.

4.2.1 Análisis por zonas.

El siguiente diagrama (Figura 4-16) muestra el valor promedio de ceniza restante en el crisol dividido por zonas de extracción de la muestra. Se puede comprobar que la zona 3 es la que mayor porcentaje de ceniza contiene. Al ser la muestra extraída del filtro electroestático, contiene menos volátiles y carbono fijo que las extraídas de la parrilla y el intercambiador de calor. Analizando el porcentaje de cenizas en las muestras se observa que todas ellas tienen una gran cantidad de cenizas, lo que equivale a decir a que están compuestas principalmente por materia inorgánica. Esto tiene sentido ya que en la combustión se oxida la materia orgánica de la biomasa. Además, también se observa que las muestras con más cenizas son aquellas que se recogen del precipitador electrostático, lo cual indica que la mayor parte de las partículas que se emiten con los gases de combustión y que salen por la chimenea son compuestos inorgánicos.

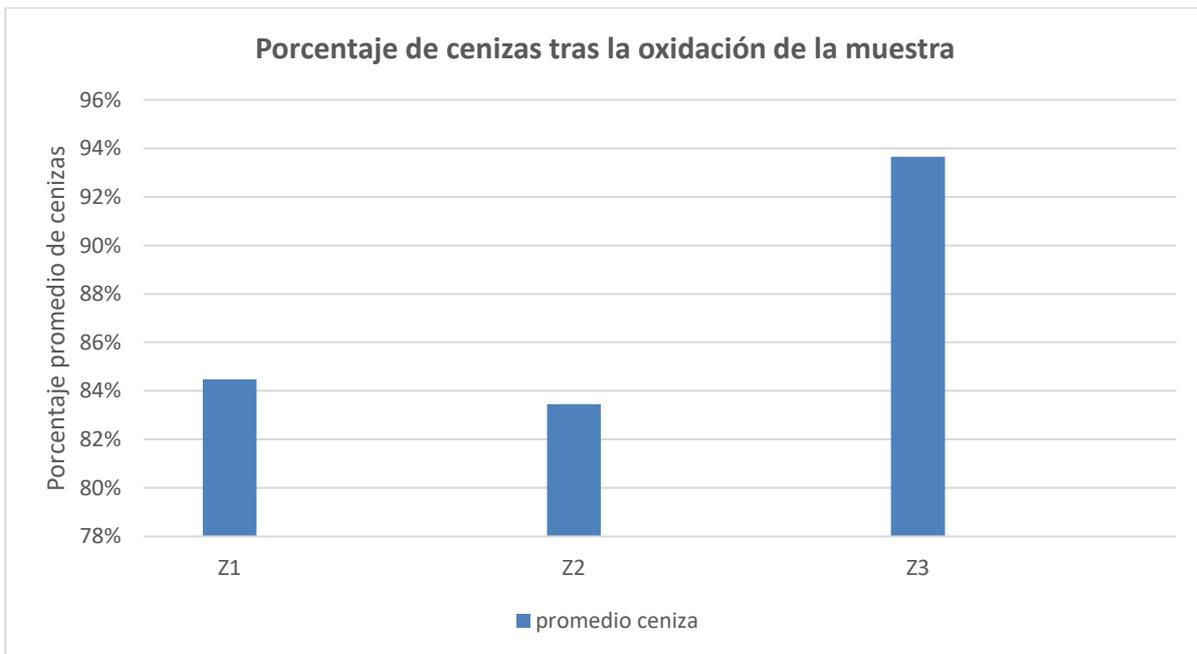


Figura 4-16 Diagrama promedio del porcentaje de ceniza restante tras la oxidación.

En el análisis de la humedad de las muestras se pueden extraer otras conclusiones. De los resultados obtenidos se puede comprobar la cantidad de humedad que contiene la muestra en función de la zona de donde se ha extraído va variando. En la Figura 4-17 muestra que la zona 2, extraída del intercambiador de calor, es la que mayor cantidad de humedad contiene ya que en la superficie del intercambiador de calor el agua del interior se calienta y el aire se condensa, siendo más húmedo. La muestra de la zona 3, extraída del filtro electrostático, tiene menor cantidad de humedad ya que en dicha zona todos los gases a alta temperatura son expulsados por lo tanto la humedad es menor.

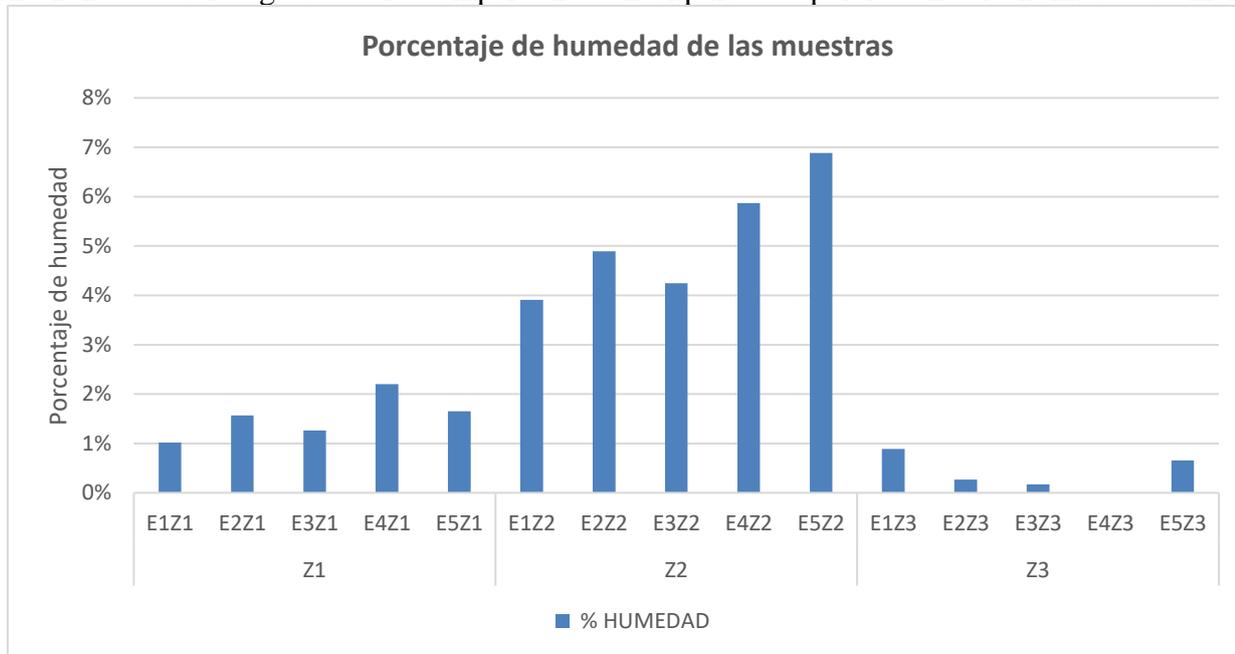


Figura 4-17 Diagrama del porcentaje de humedad por zonas

En la siguiente gráfica (Figura 4-18), se representa el promedio de masa perdida por la descomposición de los compuestos volátiles. La zona 2, el intercambiador de calor, se pierde mayor masa lo cual se debe principalmente a la temperatura, en los tubos del intercambiador de calor hay un flujo de agua por lo tanto la temperatura es menor que en otras zonas. De esta forma se condensan diferentes compuestos que posteriormente se descomponen a temperaturas más bajas que el carbono

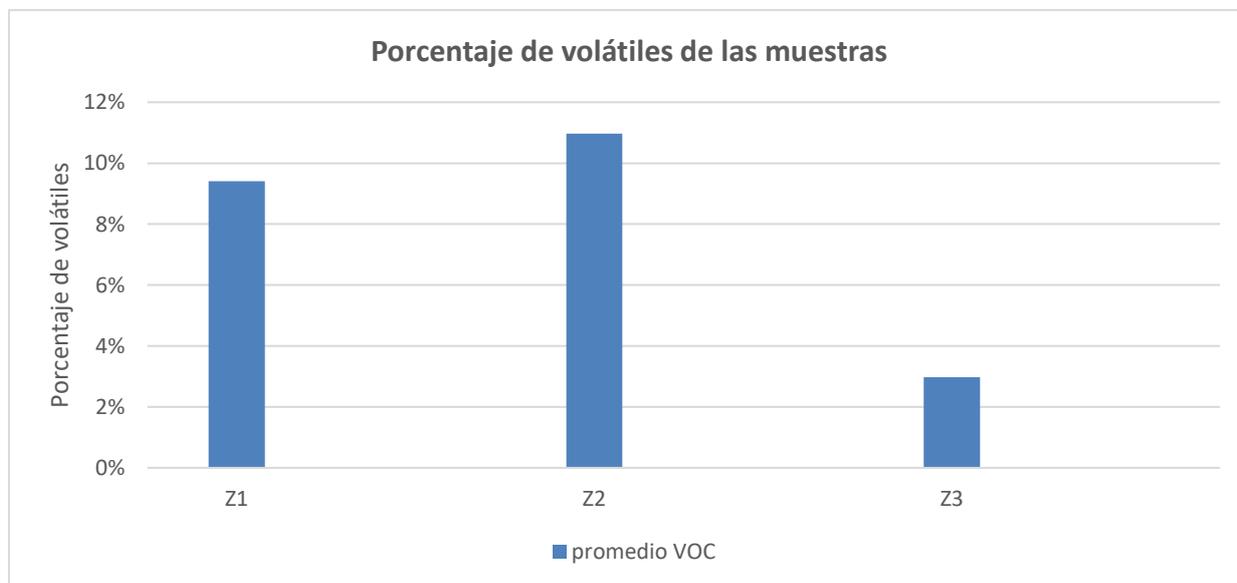


Figura 4-18 Diagrama del porcentaje promedio de volátiles por zonas.

fijo en el TG. En la zona 3, el filtro electrostático, se observa una baja cantidad de estos compuestos volátiles, lo que afirma que los compuestos volátiles se condensan en zonas de baja temperatura, ya que en la parte de la chimenea la temperatura es más elevada que en el intercambiador de calor. Por otra parte, en el intercambiador de calor se pierde mayor masa lo cual se debe a que estos compuestos pesan menos y no se quedan en la parrilla de la caldera y en el filtro electrostático, se observa una baja cantidad de estos compuestos volátiles, lo que afirma que estos compuestos pesan menos y en la chimenea de expulsión la cantidad disminuye porque se han ido depositando en las superficies de la caldera. En la parrilla (zona 1) la cantidad de compuestos volátiles es alto, pero en menor medida que en el intercambiador, en la parrilla se produce la combustión del pellet lo que provoca que la composición del hollín contenga gran cantidad de volátiles, carbono fijo y otros compuestos.

4.2.2 Análisis por ensayos.

En la Figura 4-19, se puede observar que el valor promedio de las cenizas restantes es muy similar por lo que no se puede obtener una conclusión consistente, ya que los valores de cenizas oscilan un 2%.

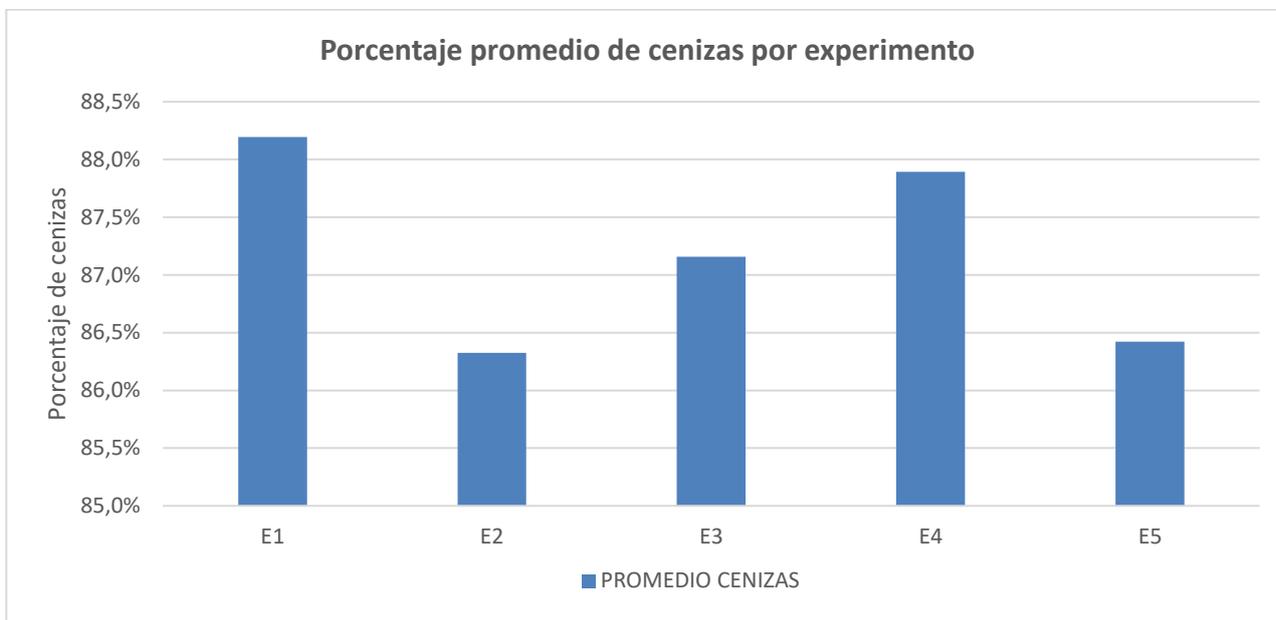


Figura 4-19 Diagrama del promedio de ceniza restante por tipo de ensayo.

En la siguiente Figura 4-20 se muestra la pérdida de masa por oxidación del carbono fijo que se ha producido en cada uno de los experimentos. Se puede observar que en los experimentos isoterms a 600°C y 650°C no se produce oxidación ninguna, mientras tanto en los experimentos isoterms a 500°C y 550°C se produce pérdida de masa por oxidación, lo que puede deberse a la temperatura de dichos experimentos, ya que no hace falta una gran temperatura para que se produzca la oxidación del carbono fijo.

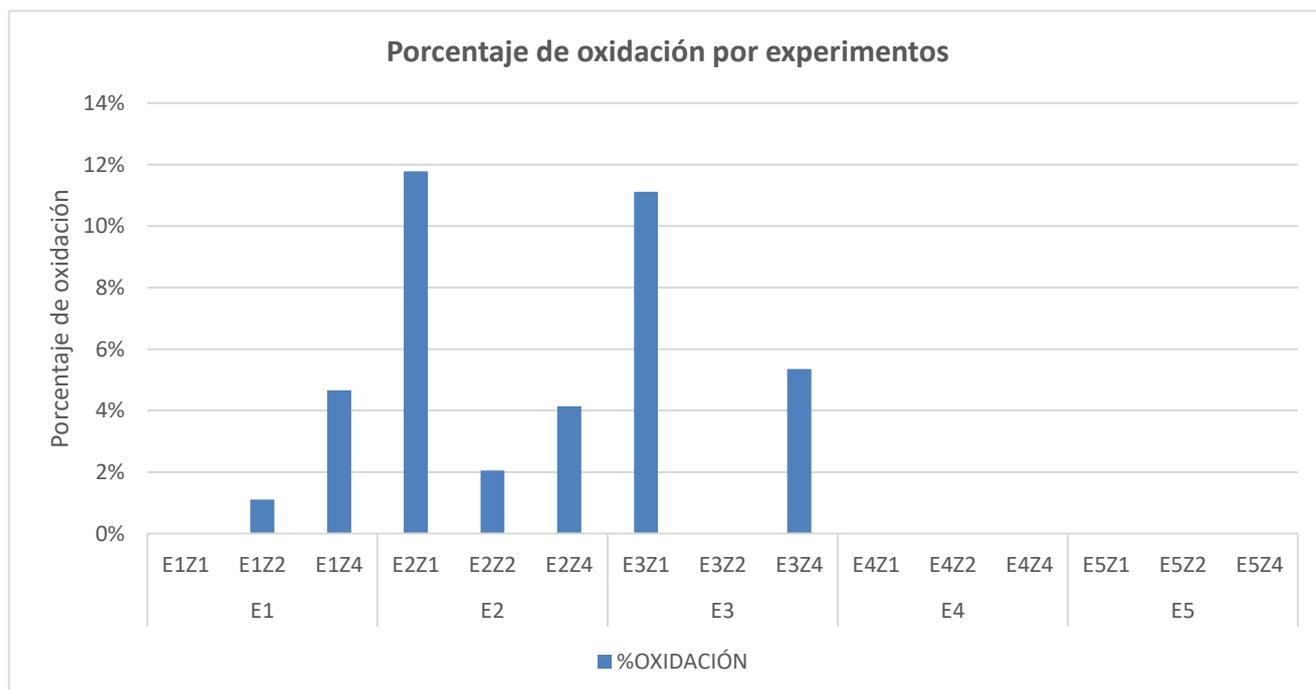


Figura 4-20 Diagrama de porcentaje de oxidación por tipo de experimento.

4.2.3 Estudio de los factores.

La Figura 4-21 representa la relación entre el porcentaje de humedad y a velocidad de pérdida de masa por la humedad. Se puede observar que cuanto más rápido se produce la pérdida de masa el porcentaje de masa perdida es mayor. La humedad que se disipa en cada muestra al calentarla a unos 100-150°C es un proceso muy rápido ya que al llegar a esa temperatura el agua se transforma al estado gaseoso. Por este motivo la zona 2, intercambiador de calor, que contiene más humedad, la velocidad de pérdida de masa es mayor que en las otras dos zonas.

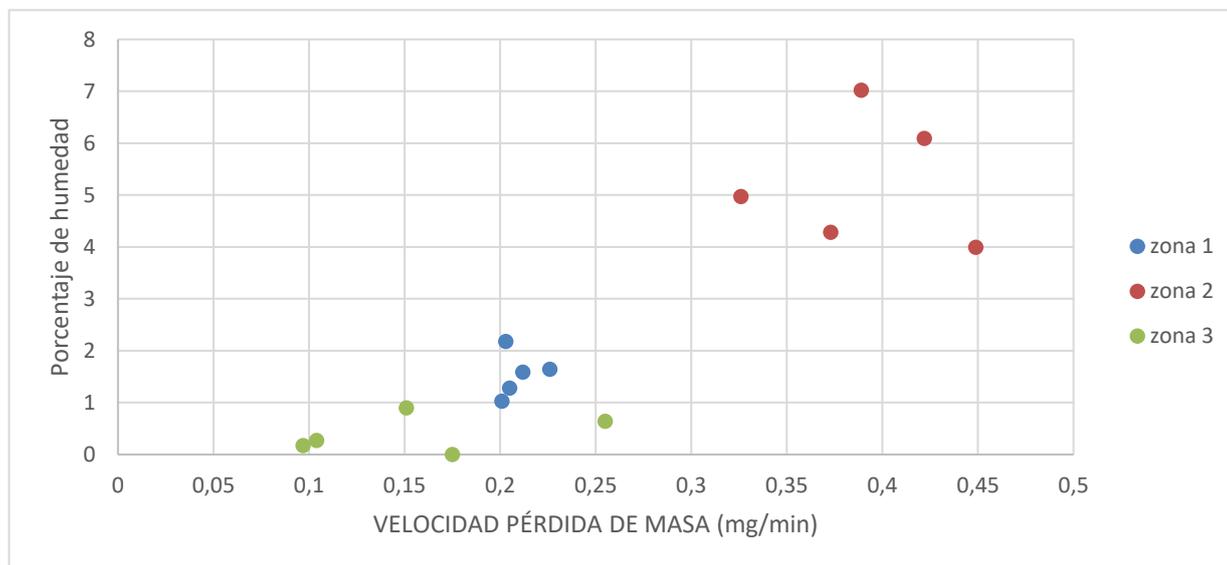


Figura 4-21 Relación entre el porcentaje de humedad y la velocidad de pérdida de masa.

El siguiente diagrama (Figura 4-22) representa la relación entre los porcentajes de los compuestos volátiles (VOC) y la velocidad de pérdida de masa. Los compuestos volátiles se descomponen a una velocidad baja y de forma poco uniforme ya que estos compuestos se encuentran de forma heterogénea en las muestras. En la muestra de la zona 2, se puede observar que dicha composición es bastante uniforme. Sin embargo, la zona de la parrilla y el filtro electrostático la composición es variable ya que son zonas inestables ya que se produce la combustión y la expulsión de los humos.

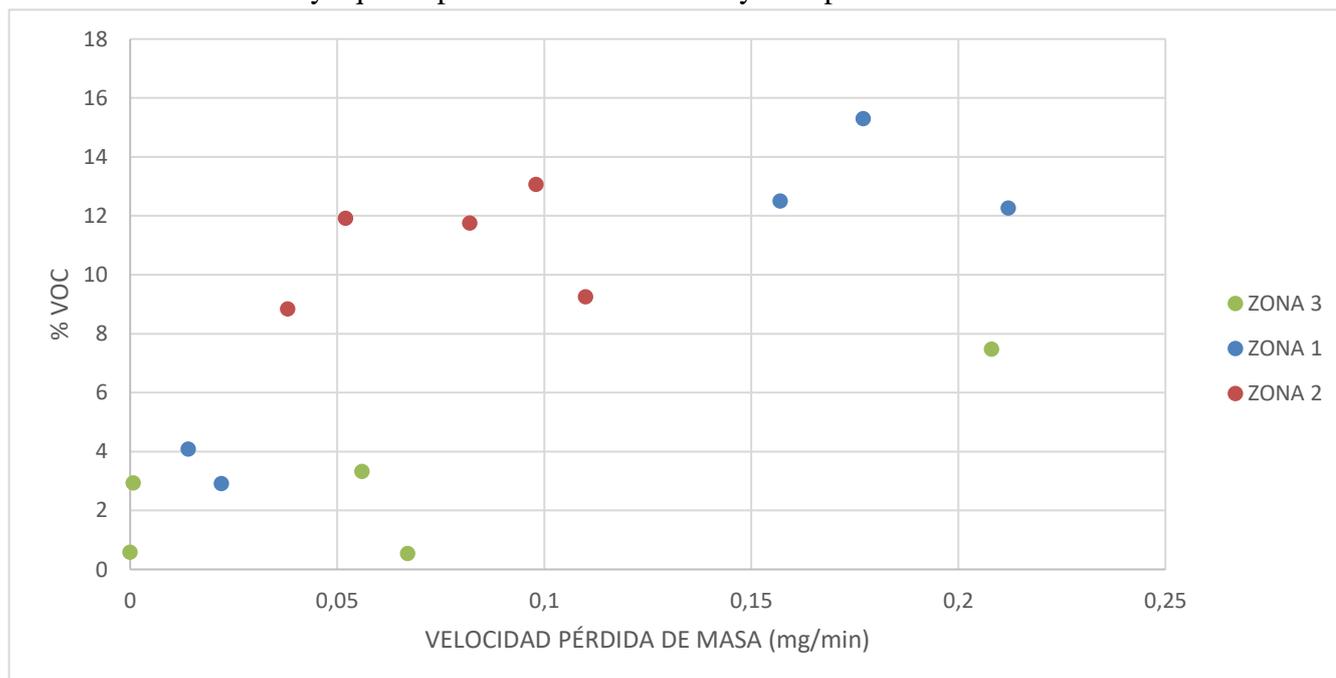


Figura 4-22 Relación entre el porcentaje de volátiles y la velocidad de pérdida de masa.

A continuación, se estudia la relación entre el porcentaje de oxidación del carbono fijo de la muestra y la velocidad de pérdida de masa en este proceso. En el siguiente diagrama (Figura 4-23), la muestra de la parrilla (zona 1), contiene una mayor cantidad de carbono fijo y la velocidad a la que se oxida es mayor. Se puede establecer que la mayor cantidad de carbono fijo provoca un aumento en la velocidad de pérdida de masa. La velocidad de oxidación del carbono fijo de la muestra es más baja que en los compuestos volátiles y la humedad, de esta forma se puede afirmar que es necesario un mayor tiempo para oxidar el carbono fijo del hollín.

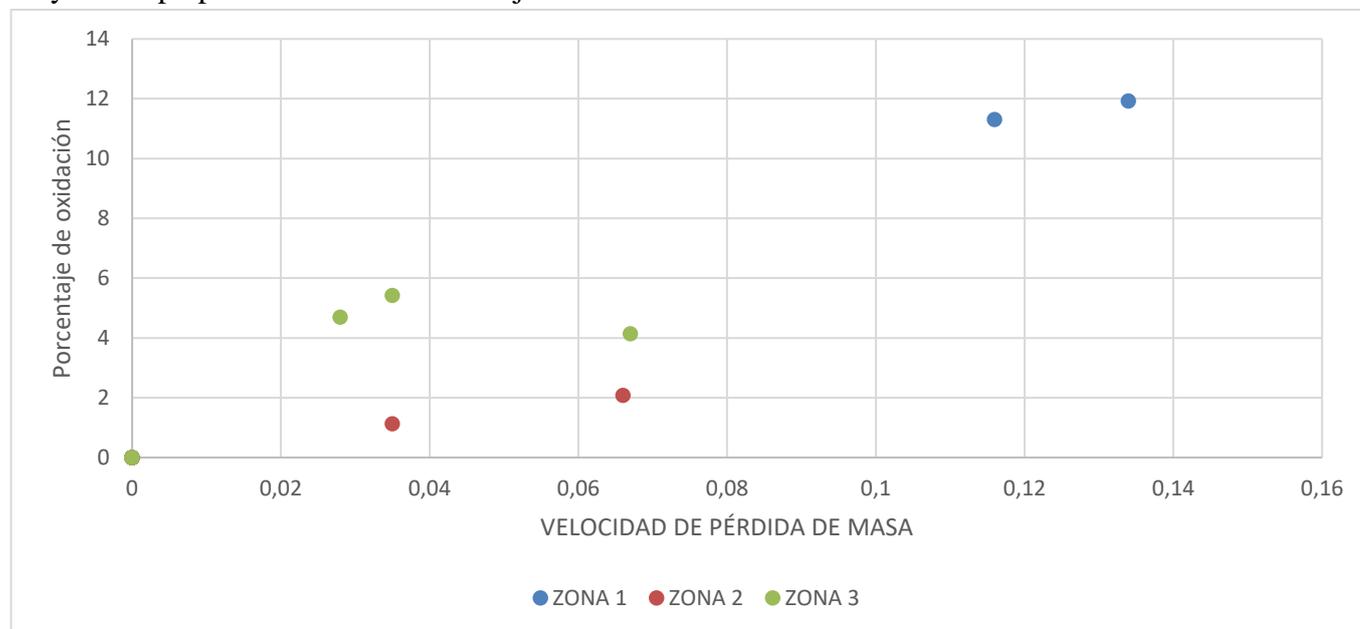


Figura 4-23 Relación entre el porcentaje de carbono fijo oxidado y la velocidad de pérdida de masa.

Por último, se estudia la relación entre la fracción de cenizas y la velocidad de pérdida de masa, ver Figura 4-24. La zona del filtro electrostático (zona 3) es la que mayor porcentaje de ceniza tiene y la que menor velocidad media de pérdida de masa tiene. Sin embargo, la zona de la parrilla y del intercambiador de calor (zona 1 y 2, respectivamente) tiene un porcentaje de ceniza muy similar y las velocidades de pérdida de masa son muy similares.

La zona de intercambiador de calor (zona 2), tiene un porcentaje de carbono fijo menor que el resto de las zonas y su porcentaje de ceniza restante, es muy similar al de la zona de la parrilla (zona 1) pero inferior a la del filtro, es por ello que existe una relación entre la ceniza y la reacción de oxidación que se produce en el hollín. En el filtro electrostático la cantidad de carbono fijo es mayor y hay un mayor porcentaje de ceniza. Sin embargo, la parrilla tiene un alto contenido en carbono fijo y un porcentaje de ceniza menor que en el filtro electrostático.

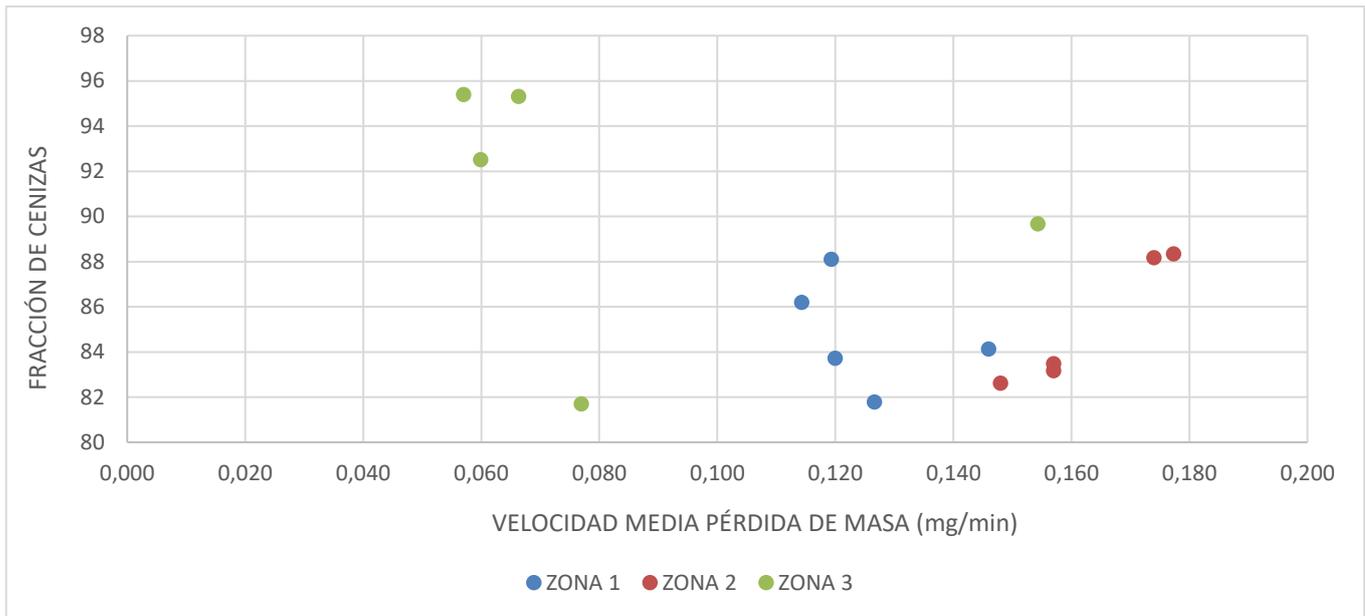


Figura 4-24 Relación entre la fracción de cenizas y la velocidad media de pérdida de masa.

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

En este apartado se expondrán las conclusiones obtenidas del análisis de resultados realizado en el apartado anterior. Además, se propondrá una serie de trabajos posteriores a este para continuar con la investigación llevada a cabo.

5.1 Conclusiones.

De los ensayos realizados se ha podido hacer un estudio, de los cuales se ha podido sacar una serie de conclusiones sobre el comportamiento del hollín producido en una caldera de biomasa. En la realización de este trabajo se han cumplido con los objetivos que se habían establecido. Se ha trabajado con el TG para obtener las gráficas y valores anteriormente mostrados y explicados. El estudio previo que se ha hecho sobre la biomasa ha permitido obtener ciertas conclusiones sobre el comportamiento del hollín en la caldera como se muestra a continuación.

Las muestras de cada una de las zonas contienen cierta cantidad de humedad, dependiendo de la zona de extracción, siendo la zona del intercambiador de calor la que mayor cantidad de humedad contiene y la zona del filtro electrostático la que menos. Lo cual tiene sentido ya que en la zona de los tubos del intercambiador el aire se condensa sobre la superficie de los tubos ya que en su interior fluye el agua que se calienta por transferencia de calor. Se estudió como se comportaba la humedad, siendo un proceso endotérmico, la pérdida de masa se realiza muy rápidamente una vez llegado a los 100-150°C se ha consumido toda la humedad de la muestra.

Aparte de contener las muestras de hollín contiene un contenido variable de compuestos volátiles (VOC), esta composición se muestra uniforme en la zona del intercambiador de calor. Esto se debe a que estos compuestos pesan menos y con el aire del secundario ascienden hacia el intercambiador de calor, pero no pesan lo suficiente como para ascender por la chimenea por este motivo se encuentra un mayor porcentaje de volátiles sobre el intercambiador de calor. También, los compuestos volátiles se condensan en las zonas de baja temperatura como son las superficies de los tubos del intercambiador de calor, ya que en esta zona se observan grandes cantidades de volátiles. La parrilla tiene un alto contenido de volátiles, pero al ser esta zona donde se produce la combustión de la biomasa, que no es uniforme, tiene un alto contenido de volátiles y carbono fijo. Los compuestos volátiles se queman a partir de una temperatura de 150-200°C, bajo una atmósfera de N₂. El proceso de pérdida de masa es rápido y en unos 20 minutos se ha quemado todos los volátiles, ya que cuanto mayor cantidad de volátiles se encuentra, mayor es la velocidad de pérdida de masa.

Otro de los componentes del hollín es el carbono fijo, el cual se oxida a cierta temperatura y bajo una atmósfera de aire. En primer lugar, se ha obtenido que los ensayos isométricos a 600°C y 650°C no se produce la oxidación del carbono fijo, por lo que la temperatura no es un factor clave en la

oxidación, es decir, no una mayor temperatura produce la oxidación del carbono fijo. Por otra parte, los ensayos no isotérmicos de la zona 2 (intercambiador de calor) y zona 3 (filtro electrostático), se puede observar que la oxidación se produce a una temperatura de entorno 350-400°C, afirmando que a mayor temperatura no se produce la oxidación. Los isotérmicos a 500°C y 550°C, presentan oxidación de los volátiles nada más comenzar la oxidación, por lo que a dichas temperaturas se puede afirmar que la oxidación del carbono fijo es óptima.

La oxidación es un proceso que se lleva a cabo a baja velocidad, en comparación con los dos procesos anteriores. Cuanto mayor es el porcentaje de carbono fijo, mayor es la velocidad de oxidación.

La base de este trabajo es la influencia de las cenizas en la reacción de oxidación del hollín, es por ello que en base a cada zona de la caldera el comportamiento de hollín varía. En el intercambiador de calor y el filtro electrostático las cenizas tienen una influencia en la oxidación del carbono fijo, sin embargo, en la parrilla estos valores son variables, es la zona de la caldera más inestable ya que es donde se produce la combustión de la biomasa. Las muestras analizadas son heterogéneas, tienen una composición diferente en función de la zona de extracción, se encuentra en polvo y contiene carbono fijo, compuestos volátiles y materia inorgánica, cuyos compuestos derivados provocan problemas de *slagging* y *fouling* en la instalación.

5.2 Líneas futuras.

Este trabajo de investigación se podría complementar de forma que se mejoraría la investigación sobre el comportamiento de hollín dentro de una caldera. Es por ello, que se propone realizar una mayor cantidad de ensayos, además de combinar estos ensayos con un análisis estadístico de los resultados con el fin de obtener un patrón más realista del comportamiento del hollín. En este trabajo se repitieron tres ensayos los cuales permitieron aclarar más los resultados. También, se propone una redistribución del equipo termogravimétrico y su ordenador, colocándolos en mesas diferentes de esta forma las vibraciones del ordenador no afectarán al comportamiento de la balanza del equipo.

Además, una forma de mejorar este trabajo sería estudiar la composición de cada muestra de manera que se puede realizar un estudio en profundidad del hollín de las calderas y como este puede afectar a la instalación y buscar una posible solución a los problemas de *slagging* y *fouling* derivados de la composición del hollín.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. A. Pozas, «Proyecto básico de un planta de biomasa de Eucalipto Globulus en España,» Madrid, 2012.
- [2] Diario Oficial de la Unión Europea, *Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo*, 2009.
- [3] M. B. Beltrán, «Implantación centra de biomasa forestal y aprovechamiento de las masas forestales.,» 2013.
- [4] HidalGas, «www.hidalgas.es,» [En línea]. Available: <https://www.hidalgas.es/que-es-una-caldera-y-sus-tipos/>. [Último acceso: 18 Febrero 2020].
- [5] D. Sánchez, «CENER, Centro Nacional de Energías Renovables,» 11 Junio 2012. [En línea]. Available: http://www.crana.org/themed/crana/files/docs/212/172/4biomasa_cener_david_sanchez.pdf. [Último acceso: 04 Febrero 2020].
- [6] Hogarsense, «www.hogarsense.es,» 12 Setiembre 2019. [En línea]. Available: <https://www.hogarsense.es/calefaccion/caldera-de-biomasa>. [Último acceso: 19 Febrero 2020].
- [7] M. D. Gómez, «Calderas de Biomasa, Tipos de Calderas y caso práctico,» UC3M, Madrid, 2018.
- [8] IDAE, «www.idae.es,» Mayo 2008. [En línea]. Available: https://www.idae.es/uploads/documentos/documentos_10980_Biomasa_industria_A2008_A_402485e2.pdf. [Último acceso: 05 02 2020].
- [9] J. M. G. Valle, «Tipos de calderas de biomasa,» UC3M, Madrid, 2018.
- [10] Hargassner, «Hargassner expertos en biomasa,» 16 Agosto 2016. [En línea]. Available: <https://www.hargassner.es/2016/08/16/partes-de-una-caldera-de-pellets-hargassner/>. [Último acceso: 08 Febrero 2020].

- [11] B. V. Martí, «Universidad Politécnica de Valencia,» Departamento de Ingeniería Rural y Agroalimentaria, 16 Octubre 2017. [En línea]. Available: <http://www.upv.es/visor/media/40d71a40-de44-11e6-af12-d5d404534b70/c>. [Último acceso: 8 Febrero 2020].
- [12] Inarquia, «www.inarquia.es,» 5 Abril 2019. [En línea]. Available: <https://inarquia.es/ventajas-e-inconvenientes-de-las-calderas-de-biomasa>. [Último acceso: 19 Febrero 2020].
- [13] A. Demirbas, «Potential applications os renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power system and combustion related enviromental issues,» Universidad de Selcuk, Departameno de Ingeniería Química, Konya, 2004.
- [14] E. B. I. M. J. R.-M. D. S. E. R. Raquel Ramos, «Control de emisiones de partículas en equipos de combustión de biomasa.,» Noviembre 2015. [En línea]. Available: http://projects.ciemat.es/documents/412221/470762/noticia_cleanbiom_en_RETEMA187.pdf/b82f0007-7b9d-42de-aed5-5387632a5af0. [Último acceso: 17 Marzo 2020].
- [15] D. C. Mussatti, «Manual de Costos de Control Contaminación del Aire,» EPA/200/04, 2012.
- [16] Instituto Nacional del Cancer, 20 Marzo 2015. [En línea]. Available: <https://www.cancer.gov/espanol/cancer/causas-prevencion/riesgo/sustancias/hollin>. [Último acceso: 10 Febrero 2020].
- [17] B. B. R. G. T. W. A.A Tortosa Masía, «Characterising ash of biomass and waste,» Chemical and Materials Engineering, University of Alberta, Canada, 2007.
- [18] E. G. C. P. D. P. E. A. Lara Febrero, «Characteristation and comparison of biomass ashes with different thermal histories using TG-DSC,» Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary, 2014.
- [19] T. R. M. T. R. M. J. M. J. T. M. D. D. R. W. B. L. L. O. Larry L. Baxter, «The behaviour of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences,» El Servier, 1998.
- [20] Universidad de Alicante, «Universidad de Alicante,» Servicios Técnicos de Investigación, [En línea]. Available: <https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-analisis-termico/termogravimetria-tg-atd-tg-espectrometria-de-masas-tg-dsc.html>. [Último acceso: 22 Enero 2020].
- [21] L. F. Garrido, *Estrategias en el estudio de la composición del ensuciamiento en calderas de biomasa*, 2012-2013.
- [22] Universidad de Córdoba, «www.uco.es,» [En línea]. Available: <https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-analisis-termico/termogravimetria-tg-atd-tg-espectrometria-de-masas-tg-dsc.html>. [Último acceso: 22 Enero 2020].
- [23] Consejo Superior de Investigaciones Científicas, «www.icmm.csic.es,» [En línea]. Available: <https://www.icmm.csic.es/es/divulgacion/posters/TEC-Microscopia%20Electronica%20de%20Barrido.pdf>. [Último acceso: 22 Enero 2020].
- [24] Malvern Panalytical, «www.malvernpanalytical.com,» [En línea]. Available: <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/x-ray-diffraction>. [Último acceso: 23 Enero 2020].

- [25] Laboratorios de Técnicas Instrumentales UVA,
«www.laboratoriosdetécnicasinstrumentales.es,» [En línea]. Available:
<http://laboriotecnicasinstrumentales.es/analisis-quimicos/espectrometra-de-fluorescencia-de-rayos-x>. [Último acceso: 22 Enero 2020].

ANEXO I: ESPECIFICACIONES DEL EQUIPO

En el siguiente anexo se resumirá las características del equipo y condiciones de uso, para poder entender cómo funciona el TG, al ser el equipo principal en esta investigación. El equipo LABSYS EVO-1A viene equipado con los siguientes elementos:

- Las diferentes mangueras para conectar el agua y el gas o los gases.
- Un cable Ethernet.
- Un cable de alimentación de red.
- Un estuche de accesorios.
- El software.
- Un estuche que contiene sensores.

La instalación del equipo debe evitar habitaciones con suelos de madera, corrientes de aire o cerca de máquinas que produzcan vibraciones. Ajustar la horizontalidad del equipo sobre la mesa colocada. Las dimensiones se pueden observar en la siguiente Figura AI-1:

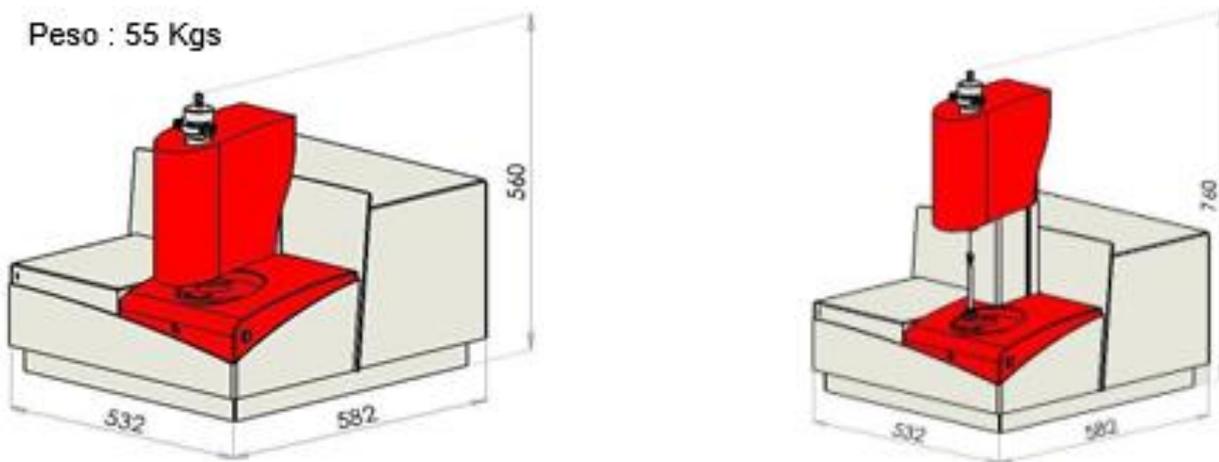


Figura AI-1 Dimensiones del equipo.

Durante el ensayo y el enfriamiento, el agua circula permanentemente en el horno con un flujo de unos dos litros por minuto, necesario para asegurar el correcto funcionamiento del equipo. Existen dos entradas de agua en la parte posterior del equipo. La primera entrada (IN 1) está equipada con una

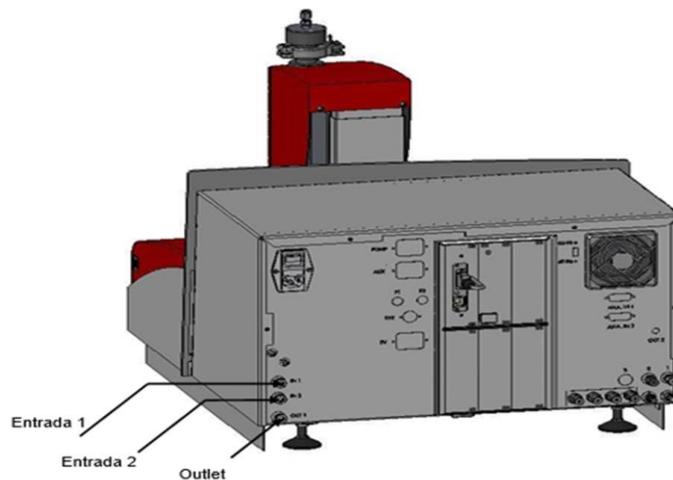


Figura AI-2 Entradas del agua en el equipo.

electroválvula que corta el circuito de agua al final de la operación, mientras que la segunda entrada (IN 2) no lo está, por lo que puede utilizarse con un baño controlado por termostato.

La resistencia metálica de horno ha sido acondicionada en la tienda bajo gas inerte y no requiere más precauciones. Se puede utilizar un gas de barrido para proteger la muestra contra la oxidación (se recomienda el uso de Argón) o para estudiar una reacción. En este caso es necesario tener un cilindro de gas de alta pureza equipado con un manómetro/ válvula reductora de presión (1,5 bar). La conexión se realiza mediante tubos de PU (2,5/4 mm) montados en la parte posterior del instrumento.

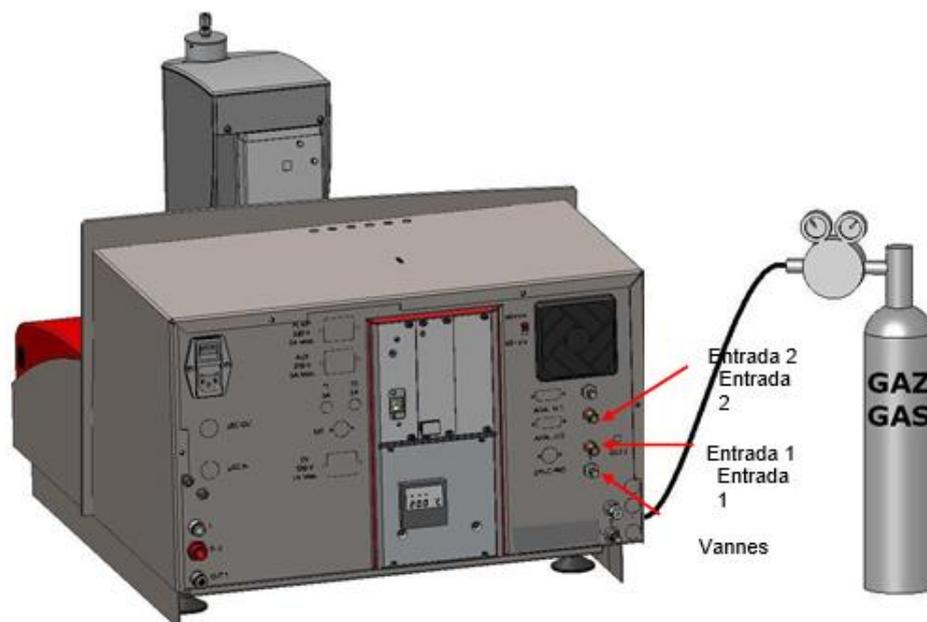


Figura AI-3 Entradas de gas en el equipo.

La alimentación de equipo se realiza mediante una red monofásica de 230 V 10% a 50/60 HZ, con una potencia total de entrada de 820 VA. Las temperaturas de seguridad de horno y de las muestras son programables por software y, además, dispone de un dispositivo de seguridad de circulación de agua y un dispositivo de seguridad de apertura del horno, ya que no se puede abrir el horno cuando la presión en la cámara de análisis es inferior a 680 mbar o cuando la temperatura supera los 70 °C.

La presión de entrada máxima es de 3 bares, al igual que la presión del agua. La temperatura ambiente de funcionamiento está en torno a 5-40 °C. La humedad relativa máxima es del 80 % para una temperatura de 31 °C y se reduce al 50% para una temperatura de 40 °C. El rango de temperaturas de este equipo es desde la temperatura ambiente hasta los 1150 °C, estas temperaturas pueden variar en función de los sensores, crisoles y gas de barrido utilizados. La velocidad de aumento de temperatura puede ir desde 0,001 a 100°C, pero puede provocar un desgaste en el sistema el uso intensivo de velocidades superiores a 50 °C.

Por último, el volumen de la muestra depende del crisol utilizado. Si el crisol está compuesto de alúmina, las muestras pueden ser de 20, 80, 90 y 440 ml. Si el crisol está compuesto por platino las muestras pueden ser de 20, 80, 100, 380, 500 ml. Si el crisol es de aluminio, las muestras pueden ser de 80 y 100 ml.