

**Tesis Doctoral**  
**Ingeniería Energética, Química y Ambiental.**

**Estudio de alternativas de valorización energética para el aprovechamiento de residuos agrícolas procedentes de la agricultura intensiva bajo plástico. Aplicación en una planta de producción de clínker.**



**Autora: Luz Marina Gallego Fernández**

**Directores: Benito Navarrete Rubia; Rocío González Falcón**

Dpto. Ingeniería Química y Ambiental  
Escuela Técnica Superior de Ingeniería  
Universidad de Sevilla

2018













Tesis Doctoral  
Ingeniería Química, Ambiental y Energética

**Analysis of the different energy recovery technologies from the waste of intensive greenhouse agriculture. Application in a clinker production plant.**

**(Analysis of the different energy recovery technologies from the waste of intensive greenhouse agriculture. Application in a clinker production plant.)**

Autora:

Luz Marina Gallego Fernández

Directores:

Dr. D. Benito Navarrete Rubia

Catedrático de Escuela.

Dra. Dña. Rocío González Falcón

Profesora Contratada Doctora.

Dpto. Ingeniería Química y Ambiental.

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2018

Tesis doctoral: Analysis of the different energy recovery technologies from the waste of intensive greenhouse agriculture. Application in a clinker production plant.

Autora: Luz Marina Gallego Fernández

Tutor: D. Benito Navarrete Rubia

Dña. Rocío González Falcón

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2018

El Secretario del Tribunal

*A mi familia, a mis  
amigos, a TÍ.*



# Agradecimientos

---

Llegado este gran momento, me gustaría dar las gracias más sinceras, a todas aquellas personas que de una forma u otra me han apoyado en este largo e intenso camino.

En primer lugar, quiero dar las GRACIAS a mis PADRES. Nada de lo que he conseguido hasta el momento hubiese tenido sentido, si mis logros no los hubiera visto reflejados en sus humildes miradas. Gracias por vuestro apoyo en cada instante, gracias por vuestra paciencia, y sobre todo gracias POR ESTAR SIEMPRE CONMIGO.

En segundo lugar, quiero darte las GRACIAS a TÍ, mi compañero de risas, llantos y riñas, que, por cierto, no han sido pocas. Gracias por aparecer en el momento “justo”. Gracias por valorarme, transmitirme siempre que PUEDO, y por procurarme la confianza que siempre me ha faltado.

En tercer lugar, me gustaría dar las GRACIAS a todas aquellas personas que han hecho posible que este trabajo llegue a “buen puerto”.

Gracias a *Mónica Rodríguez*, quién reanimó mi ilusión con una sólo llamada.

Gracias a *Benito Navarrete* por darme la oportunidad de comenzar este camino, y por depositar en mí la convicción de llegar hasta el final a pesar de las dificultades. Gracias por haberme permitido formar parte de este trabajo.

Gracias a *Rocío González Falcón* por escucharme y aconsejarme siempre. Gracias por el tiempo que me has dedicado. Gracias por ser mi lazarillo durante el despegue de mi carrera profesional, y por acompañarme siempre en el camino hasta llegar a este momento.

Gracias a *Diego Muñoz* por enseñarme a trabajar con pulcritud y rigor. Gracias por compartir conmigo tus conocimientos y experiencia profesional. Pero, sobre todo, gracias por dedicarme el tiempo que siempre he necesitado.

Gracias a *Custodia Fernández*, mi compañera “de despacho” y, en mi corazón, mi amiga. Gracias por ayudarme a enfrentarme a las cosas con serenidad e inteligencia. Gracias por transmitirme paz en los momentos en que me faltaba, y gracias por hacerme sentir un miembro más de la “familia”, desde el primer momento en que me senté a tu lado. Sin duda, eres una gran persona.

Gracias a *Fernando Vega* por mostrarme siempre su mejor cara, incluso en los momentos más complicados. Gracias por tus consejos, tus ánimos y por transmitirme motivación. Gracias por la ayuda que siempre me has prestado, y gracias por hacerme sentir parte del equipo.

Gracias a *Jose Antonio Camino*. Gracias por tus conversaciones “profundas”. Gracias por abrirme los ojos cuando los tenía casi cerrados, y gracias por animarme cuando realmente lo necesitaba. Gracias por estas ahí.

Gracias a *Mercedes Cano* por compartir conmigo una de las experiencias más increíble de mi vida y darme energía para culminar este trabajo. Gracias por darme tu amistad y tu cariño, y gracias por permitirme disfrutar de una de las personitas más importantes para ti. Mercedes, siempre nos quedará Islandia.

Gracias a *Sara Camino* por darme siempre todo su cariño. Gracias por ser tan buena conmigo y por tratarme siempre con tanto amor. Gracias por ser mi amiga.

Gracias a *Esmeralda Portillo* por brindarse siempre a prestarme su ayuda y compartir conmigo tantos momentos de charla.

Gracias a *M<sup>a</sup> Luisa* por su gran profesionalidad y su exquisito trato. Gracias a *Rafael Moriana* y a *Maite*, por sacarme una sonrisa, y por preocuparse por mí.

Gracias a *Israel Pardo* y a *Albero Gómez Barea* por dedicarme parte de su tiempo. Sin vuestra ayuda, parte de este trabajo no hubiese sido posible.

Y, por último, y no por ello menos importante, me gustaría dar las GRACIAS a *Jose Antonio Blasco* y a *Javier Lirola*, partes indispensables en este trabajo. Gracias por tratarme siempre con tanto respeto, y por confiar en mí para colaborar en el desarrollo de este proyecto.

*Luz Marina Gallego Fernández*

*Sevilla, 2018*

# Resumen

---

En la actualidad existe una gran preocupación social por la creciente acumulación de residuos agrícolas procedentes del cultivo en invernadero, especialmente en aquellas zonas donde se concentra una actividad agrícola intensiva. La inadecuada gestión de los mismos hace que se generen problemas medioambientales ante la incapacidad de aprovechar o reutilizar gran parte del volumen de residuos producidos, con los métodos de valorización tradicionales (compostaje, alimentación animal y depósito en vertederos). Esto obliga a la búsqueda de nuevas soluciones capaces de lograr el uso adecuado y sostenible de dichos residuos. La heterogeneidad que los caracteriza, y la estacionalidad asociada a su producción, dificultan estas tareas, al mismo tiempo que suponen un reto para el desarrollo de soluciones encaminadas a su aprovechamiento energético.

En esta tesis doctoral se realiza un estudio de caracterización y capacidad de uso de los residuos agrícolas de invernadero como fuente de energía térmica para su aprovechamiento en la industria, analizando la calidad asociada a los combustibles derivados de la transformación de los residuos; y evaluando el beneficio vinculado al uso de éstos en una planta de producción de clínker de cemento.

En primer lugar, se ha realizado una caracterización de los residuos agrícolas de invernadero, para evaluar el potencial energético asociado a los mismos. En particular, se han analizado los residuos generados en el poniente almeriense (en torno a 2 millones t/año), extrapolando los resultados obtenidos al ámbito nacional. Para ello, se ha desarrollado una metodología de evaluación partiendo del estudio, a lo largo de un año, de muestras de residuos facilitadas por una planta de tratamiento de residuos situada en la zona. Fruto de este análisis, se concluye la necesidad de someter a los residuos a un pretratamiento que permita acondicionarlos y/o transformarlos previo a su aprovechamiento como fuente de energía.

En segundo lugar, y para cubrir las necesidades anteriores, se han evaluado tres alternativas para convertir los residuos agrícolas de invernadero, en un combustible

adecuado para ser aprovechado en la industria del cemento: combustión, gasificación térmica y digestión anaerobia. Con ello se busca obtener un combustible de mejores características químicas y/o energéticas, que el residuo bruto original.

El análisis de la combustión de los residuos se ha realizado de forma experimental, mediante la evaluación de un conjunto de operaciones de pretratamiento enfocadas a minimizar el contenido de cloro del residuo, junto a la humedad asociada al mismo. Resultado de este estudio, se establece un sistema de acondicionamiento capaz de reducir el contenido de cloro hasta en un 50% de su valor original, y aumentar el poder calorífico hasta en un 8%.

La gasificación térmica se ha evaluado a través de una serie de pruebas realizadas en un gasificador piloto, y mediante el empleo de un modelo de simulación adaptado a las características de los residuos a evaluar. Por un lado, las pruebas de laboratorio muestran que la gasificación de los residuos agrícolas puede generar un gas de buena calidad (poder calorífico inferior superior a 5 MJ/Nm<sup>3</sup>), comparable al obtenido de la gasificación del orujillo, pero de difícil procesado debido a la cantidad de cenizas que lo acompañan; y, por otro lado, el modelo de simulación define que, para la obtención a escala industrial de un gas de máxima calidad, el equipo debe operar a 852 °C con una relación aire/aire estequiométrico próxima a 0,39.

La digestión de los residuos se ha analizado haciendo uso de modelos teóricos obtenidos de literatura. El uso de esta alternativa de conversión proporciona un gas combustible con un potencial de generación de metano de 0,56 Nm<sup>3</sup> de CH<sub>4</sub> por kg de residuo alimentado, y un poder calorífico inferior de 17,2 MJ/Nm<sup>3</sup> (superior al obtenido del alperujo, lodos de depuradora o purín). Se estima que la co-digestión de este residuo con los procedentes de la industria cárnica en una proporción 90 -10, permite incrementar hasta en un 22% la calidad energética del biogás generado, llegándose a alcanzar un gas combustible con un poder calorífico inferior próximo a 21 MJ/Nm<sup>3</sup>, y un contenido de cloro menor a 5,0 mg/Nm<sup>3</sup>.

Finalmente, se ha analizado la viabilidad técnico – económica de la valorización de estos combustibles en una planta de producción de clínker. Para ello, se ha planteado la incorporación al proceso de la máxima cantidad de combustible alternativo autorizada, y se ha analizado el impacto que sobre la operación supone dicha incorporación. Para llevar a cabo esto último, se ha desarrollado una herramienta de análisis basada en un modelo de árbol de decisión, a partir de la cual ha sido posible

conocer de forma predictiva, los riesgos experimentados por la planta frente a la aparición de problemas operativos (aparición de incrustaciones, pegaduras o bloqueos del sistema), relacionados con la sustitución de una cierta cantidad de combustible fósil, por cada uno de los combustibles generados de las alternativas analizadas.

Para la instalación objeto de estudio, la entrada de 65.000 t/año de combustible derivado de los residuos agrícolas de invernadero, supone la sustitución de hasta el 51% de la energía térmica proporcionada por el coque de petróleo, y un ahorro en este combustible de hasta 2,9 €/t clínker producido (2,1 millones €/año). El uso de la herramienta de análisis predice que la entrada de dicha cantidad mejora la operación de la planta respecto de su situación inicial, disminuyendo la frecuencia de la aparición de incrustaciones o la generación de bloqueos del sistema. No obstante, se predice un enriquecimiento en cloro de la instalación, por lo que se aconseja disponer de un bypass en la zona de mayor concentración de gas en este compuesto, para controlar el inventario de cloro circulante.

Adicionalmente, la incorporación de un nuevo combustible puede afectar al consumo térmico específico de la instalación (GJ/ t clínker). Esta influencia ha sido cuantificada a partir de la confección de un modelo de regresión lineal multivariable, sobre el cual se han identificado las variables de operación de mayor influencia sobre dicho indicador. La entrada de 65.000 t/año de estos nuevos combustibles puede conllevar un aumento del consumo específico de energía de hasta un 15% respecto del caracterizado inicialmente en la planta.

Aunque el coste relacionado con la obtención de combustibles a partir de la conversión de residuos agrícolas de invernadero, debe ser valorado y considerado para seleccionar la mejor alternativa para el aprovechamiento de estos residuos, el presente trabajo pone de manifiesto que, ante el problema asociado a la acumulación de los residuos, existe una solución viable, que beneficia al medio ambiente y proporciona un valor añadido real a los mismos. El aprovechamiento de estos residuos como combustible alternativo en una planta de cemento, no solo lleva asociado un beneficio económico considerable para este tipo de plantas, sino que también puede mejorar su funcionamiento y evitar así las pérdidas de producción asociadas la aparición de incrustaciones, pegaduras o bloqueos del sistema.



# Abstract

---

Nowadays, there is a great social concern regarding the growing accumulation of the wastes derived from intensive greenhouse agriculture in the environment, particularly in those areas where an intensive agricultural activity is concentrated. The inadequate management of these wastes causes the generation of unmanageable environmental problems using the traditional methods of recovery such as composting, animal feed or landfill. In this framework, it is crucial to encourage the search for innovative solutions that might be able to achieve an adequate and sustainable use of these residues. The heterogeneity of the wastes and the seasonality associated with their production make difficult the progress of these activities and discourage the development of solutions towards its use to the energy recovery.

This dissertation aims at promoting the use of wastes derived from intensive agriculture of greenhouse as a source of thermal energy to be used in the industry, emphasising the quality of the fuels derived from the processing of this type of waste. In addition, this work evaluates the benefits of the use of these wastes in a clinker production plant.

Firstly, the characterization of wastes derived from intensive agriculture of greenhouse were done in order to evaluate the potential energy associated with their recovery. In particular, it was analysed the wastes generated in the region of Almería (Spain), where around 2 million of tonnes of this kind of wastes per year are produced. The results obtained from the above-mentioned waste characterization were extrapolated to the national level. In this sense, an evaluation methodology was developed to analyse the data provided by a waste treatment plant located at the same region. Different samples of wastes were characterized in the laboratory facilities. The results extracted from these analyses highlighted the need of a waste pre-treatment before its use as a source of thermal energy for the industry.

Secondly, three conversion alternatives were assessed to transform the greenhouse wastes in suitable fuels to be used in a clinker production plant, covering the needs indicated above. Among all the available options, three different alternatives were

studied to improve the chemical and the energy properties from the original gross wastes. These technologies are named the direct combustion, the thermal gasification and the anaerobic digestion technology.

The analysis of the co-combustion process of wastes derived from intensive agriculture of greenhouse was carried out at laboratory scale. To meet this target, a portfolio of pre-treatment operations was evaluated in order to reduce both the chlorine and the moisture content. These results allow to establish an optimal pre-treatment system to reduce the chlorine content up to 50% and to increase the lower calorific value up to 8% compared with its original value.

The thermal gasification technology was assessed through a series of laboratory tests carried out in a pilot gasifier combined with a simulation model based on the characteristics of these particular wastes. On the one hand, the laboratory tests showed that the gasification of greenhouse wastes might generate a high-quality gaseous product - lower calorific value more than 5 MJ per Nm<sup>3</sup> of syngas- that can be compared with the retrieved from the orujillo gasification. However, waste processing is difficult due to the amount of ash content. On the other hand, the simulation model allows to establish that the industrial gasifier should be operated at 852 °C and a ratio air per stoichiometric air next to 0.39 to ensure the best quality of the fuel gas to industrial scale,

The anaerobic digestion of the greenhouse wastes was analysed using theoretical models reported from the literature. The use of this conversion technology provides a fuel gas with a methane potential of 0.56 Nm<sup>3</sup> of methane per kilogram of wastes supplied, and a lower calorific value of 17.2 MJ per Nm<sup>3</sup> of biogas. The energy content of the biogas generated is higher than those obtained from other conventional residues such as alperujo, sludge from sewage or slurry. The co-digestion of a blend formed by 90% of greenhouse wastes combined with 10% of the meat industry residues allows to increase up to 22% the quality of the biogas produced. The energy associated to this fuel gas might achieve a lower calorific value close to 21 MJ per Nm<sup>3</sup> of biogas with a chlorine content less than 5.0 mg per Nm<sup>3</sup> of biogas.

Finally, the technical and economic feasibility of the energy recovery of each waste derived fuel generated was evaluated in a clinker production plant located at Almería (Spain). To do this, it was considered the addition of the maximum amount

of alternative fuel authorized into the process instead of part of the fossil fuel currently used. The impact of the alternative fuel added into the process was also evaluated on the operation of the clinker production plant. For this purpose, an analysis tools based on a *Decision Tree Model* was developed. This tool allows to predict the risks associated to the use of each fuel generated in terms of operational issues such as incrustation problems and frequent blockages. In addition, the analysis tool evaluated the interest the substitution of a certain amount of fossil fuel by these new fuels.

In this case, the input of 65,000 tonnes per year of alternative fuel derived from waste might achieve the substitution of up to 51% of the thermal energy provided by petroleum coke. This recovery energy provides both savings of up to 2.9 € per tonne of clinker produced that represents 2.1 M€ per year. The analysis tool predicts that this addition improves the current operation and decreases both the frequency of the appearance of incrustation and the generation of system blockages. However, an enrichment of chlorine content in the process is also highly probably. For this reason, it is recommended the installation of a bypass located at the highest concentration of chlorine in the gas likely might be found.

In addition, the incorporation of a new fuel should affect the specific thermal energy consumption of the process, expressed in GJ per tonne of clinker produced. The influence of the novel fuel addition was determined using a *Multivariate Linear Regression Model*, which allows to identify the most relevant operational parameters on the specific thermal energy consumption. The input of 65,000 tonnes per year of each fuel derived from waste could increase the specific energy consumption up to 15% compared with the current indicator value. For this reason, it is recommended to carry out the monitoring and control of the flame during the incorporation of these new fuels to the clinker kiln.

Although the cost associated with the different conversion technologies evaluated in this work should be analysed more carefully, the results obtained in this dissertation show that there is a sustainable and friendly solution for minimizing the environmental impact associated to the accumulation of wastes from intensive agriculture of greenhouse. Moreover, this solution could provide an added value non-existent so far on this kind of waste. The use of these wastes as an alternative fuel for a cement plant should report an important economic benefit for the cement industry and substantially improve the operation performance of the cement plant

production in terms of a reduction of the production losses derived from the increase of incrustation or system blockages.

# Índice

---

<b>Agradecimientos</b>	<b>iii</b>
<b>Resumen</b>	<b>v</b>
<b>Abstract</b>	<b>ix</b>
<b>Índice</b>	<b>xiii</b>
<b>Índice de Figuras</b>	<b>xvii</b>
<b>Índice de Tablas</b>	<b>xxix</b>
<b>Definiciones</b>	<b>xxxviii</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>41</b>
1.1. <i>Introducción</i>	41
1.1.1. Residuos agrícolas de invernadero	42
1.1.2. Valorización energética de los residuos agrícolas de invernadero	46
1.1.3. Aprovechamiento energético de los residuos agrícolas de invernadero en plantas de cemento	50
1.2. <i>Antecedentes</i>	54
1.3. <i>Objetivos</i>	56
1.4. <i>Organización del trabajo</i>	58
1.5. <i>Carácter innovador</i>	59
<b>2. Caracterización energética de los residuos agrícolas de invernadero</b>	<b>62</b>
2.1. <i>Introducción</i>	62
2.2. <i>Desarrollo experimental</i>	64
2.2.1. Evaluación del potencial energético	66
2.2.2. Obtención de los residuos	70
2.2.3. Caracterización físico-química	75
2.3. <i>Resultados y discusión</i>	81
2.3.1. Potencial energético de los RAI	81
2.3.2. Obtención de los residuos. Toma de muestras de RAI	85
2.3.3. Caracterización físico – química de los RAI	92

2.4. Conclusiones	112
<b>3. Combustión de los residuos agrícolas de invernadero</b>	<b>115</b>
3.1. Introducción	115
3.2. Desarrollo experimental	117
3.2.1. Ensayos de pretratamiento de los RAI	119
3.2.2. Modificaciones de los pretratamientos seleccionados	128
3.2.3. Análisis de integración de los pretratamientos en el proceso industrial	130
3.1. Resultados y discusión	136
3.1.1. Resultados de los ensayos T-04 a T-09	139
3.1.2. Resultados del ensayo T-05' y de las pruebas de secado con aire a temperatura variable	146
3.1.3. Resultados del análisis de integración de los pretratamientos en el proceso industrial	158
3.1.4. Evaluación de las medidas de cloro sobre los RAI	172
3.2. Conclusiones	177
<b>4. Gasificación térmica de los residuos agrícolas de invernadero</b>	<b>184</b>
4.1. Introducción	184
4.2. Desarrollo experimental	194
4.2.1. Descripción del modelo de simulación.	197
4.2.2. Descripción de las pruebas experimentales en planta bench	201
4.2.3. Obtención de parámetros cinéticos para el uso del modelo	209
4.3. Resultados y discusión	210
4.3.1. Resultados de las pruebas en discontinuo	213
4.3.2. Resultados de los ensayos en continuo	224
4.3.3. Escalado del proceso y estimación del desempeño de un gasificador industrial	240
4.3.4. Análisis del cloro presente en el gas combustible	246
4.3.5. Viabilidad del uso de las cenizas de gasificación	250
4.1. Conclusiones	267
<b>5. Digestión anaerobia de los residuos agrícolas de invernadero</b>	<b>271</b>
5.1. Introducción	271
5.1.1. Parámetros de la digestión anaerobia	273
5.1.2. Tipos de digestores anaerobios	278

5.1.3.	Consideraciones para la implantación de una planta de digestión	280
5.1.4.	Modelos predictivos de producción de biogás	284
5.1.5.	Co-digestión anaeróbica de residuos	289
5.2.	<i>Desarrollo experimental</i>	291
5.2.1.	Evaluación de la digestión anaerobia de los RAI	291
5.2.2.	Evaluación de la co-digestión anaerobia de los RAI	295
5.3.	<i>Resultados y discusión</i>	296
5.3.1.	Evaluación de la digestión anaerobia de los RAI	299
5.3.2.	Valoración de la co-digestión de los RAI	313
5.4.	<i>Conclusiones</i>	319
<b>6.</b>	<b>Valorización energética de los residuos agrícolas de invernadero en una planta de cemento</b>	<b>324</b>
6.1.	<i>Introducción</i>	324
6.1.1.	Limitaciones del uso de residuos en plantas de cemento	327
6.1.2.	Requisitos generales para la valorización de residuos en plantas de cemento	334
6.1.3.	Minería de datos como herramienta de evaluación para el uso de residuos en plantas de cemento	335
6.2.	<i>Desarrollo experimental</i>	337
6.2.1.	Paso 1. Desarrollo de una herramienta de análisis para la evaluación de la aceptación de un nuevo combustible alternativo	338
6.2.2.	Paso 2. Evaluación de la viabilidad ante la incorporación de un nuevo combustible alternativo. Efecto sobre el consumo específico de la planta (GJ/t clínker)	341
6.2.3.	Desarrollo de los modelos de minería para la evaluación del uso nuevos combustibles alternativos	344
6.3.	<i>Resultados y discusión</i>	354
6.3.1.	Obtención de la herramienta de análisis para la evaluación del uso de un nuevo combustible. Modelo de árbol de decisión	355
6.3.2.	Evaluación del efecto de la valorización de CDRs sobre el consumo energético específico de la instalación. Modelo de Regresión Lineal Multivariable.	375
6.3.3.	Viabilidad técnico – económica del uso de CDRs en la planta de producción de clínker	383
6.1.	<i>Conclusiones</i>	408

<b>7. Conclusiones</b>	<b>412</b>
<b>Conclusions</b>	<b>420</b>
<b>Referencias</b>	<b>427</b>

# Índice de Figuras

---

Fig. 1.1. Procesos de conversión más comunes para los residuos biomásicos en energía. Elaboración propia. ....	47
Fig. 1.2. Perspectivas medio – largo plazo del grado de co-procesamiento de residuos en plantas de cemento [22]. ....	50
Fig. 1.3. Relación entre residuos depositados en vertederos y grado de co-procesamiento de residuos en plantas de cementos [22]. ....	51
Fig. 1.4. Ejemplos de alimentación de combustibles alternativos y materia prima [26]. ....	52
Fig. 1.5. Objetivo principal y objetivos específicos. ....	58
Fig. 1.6. Estructura del contenido desarrollado a lo largo de la tesis doctoral. ....	61
Fig. 2.1. Etapas para caracterización energética de los RAI. ....	65
Fig. 2.2. Metodología para la evaluación del potencial energético de los RAI. ....	69
Fig. 2.3. RAI recepcionados en la planta de tratamiento de residuos. ....	70
Fig. 2.4. Rafia contenida en los RAI tras su trituración en la planta de tratamiento de residuos. ....	70
Fig. 2.5. Esquema del proceso de producción de compost vegetal a partir de los RAI. ....	71
Fig. 2.6. Pila de RAI tras su trituración en la planta de tratamiento de residuos. ....	72
Fig. 2.7. Protocolo de toma de muestra de RAI en la planta de tratamiento de residuos. ....	74
Fig. 2.8. Ensayos de laboratorio planteados con las muestras de RAI. ....	78
Fig. 2.9. Distribución de análisis de laboratorio para la determinación de los parámetros físico-químicos en las muestras de RAI. ....	80
Fig. 2.10. Composición de los RAI recepcionados en la planta de tratamiento de	

residuos durante el año 2014.....	86
Fig. 2.11. Calendario establecido para la toma de muestras de RAI durante el 2015/16. .....	88
Fig. 2.12. Toma de muestra de RAI en la planta de tratamiento de residuos según protocolo definido. ....	91
Fig. 2.13. Recipiente de transporte de muestra (izda.) e inspección de esta (dcha.) en el laboratorio de la ETSI. ....	92
Fig. 2.14. Aspecto de la muestra M-07 recepcionada en el laboratorio de la ETSI...	95
Fig. 2.15. Distribución de impurezas en las muestras de RAI. ....	96
Fig. 2.16. (De izda. a dcha.) Detalle de las muestras M-05, M-06 y M-07 de RAI recibidas en el laboratorio de la ETSI. ....	97
Fig. 2.17. (De Izda. a dcha.) Rafia, piedras y alambriillos presentes en las muestras de RAI. ....	98
Fig. 2.18. Restos leñosos de gran tamaño (izda.) y trituración de estos con triturador BOSCH AXT Rapid 2000 (dcha.).....	98
Fig. 2.19. División y almacenamiento de las muestras de RAI para su manejo posterior. ....	99
Fig. 2.20. Análisis inmediato de las muestras de RAI. Comparativa con valores típicos de los biocombustibles sólidos en % en peso libre de humedad. ....	102
Fig. 2.21. Distribución de óxidos en las cenizas de RAI. ....	105
Fig. 2.22. Composición elemental de las cenizas de la muestra M-01 medidas en CTAER y CITIUS. ....	106
Fig. 2.23. Composición elemental de las cenizas de la muestra M-03 medidas en CTAER y CITIUS. ....	106
Fig. 2.24. Composición elemental de las cenizas de la muestra M-06 medidas en CTAER y CITIUS. ....	107
Fig. 2.25. Repetitividad de las medidas realizadas por CTAER sobre las cenizas de la muestra M-06.....	108

Fig. 2.26. Poder calorífico superior de los RAI y otros residuos biomásicos, en MJ/kg expresado en base libre de humedad. ....	109
Fig. 2.27. Composición elemental (% daf) y contenido en humedad (% bh), de las muestras de RAI recepcionadas.....	111
Fig. 2.28. Análisis inmediato de las muestras de RAI recepcionadas.....	111
Fig. 2.29. Evaluación del carácter estacional de los RAI. ....	113
Fig. 3.1. Procedimiento experimental para el desarrollo del ensayo T-02 (Muestra Testigo). ....	121
Fig. 3.2. (Izda.) Recipiente lavado de los RAI. (Drcha.) Detalle del residuo lavado. ....	122
Fig. 3.3. Procedimiento experimental para el desarrollo de los ensayos T-04, T-05, T-06 y T-07. Determinación RL] $_{\text{Óptimo}}$ (kg RAI/L agua) y $t_{\text{lavado}}]_{\text{Óptimo}}$ (min).....	122
Fig. 3.4. Procedimiento de trabajo para el cálculo del tiempo de lavado óptimo ( $t_{\text{lavado}}]_{\text{Óptimo}}$ ).....	123
Fig. 3.5. Procedimiento de trabajo para el cálculo de la relación de lavado óptima (RL] $_{\text{Óptima}}$ ).....	124
Fig. 3.6. Material utilizado para el calentamiento y bombeo del agua de lavado. .	125
Fig. 3.7. (Izda.) Recipiente diseñado para el prensado de los RAI. (Drcha.) Prensa adquirida para el desarrollo de los trabajos en laboratorio. ....	126
Fig. 3.8. Triturado secundario de los RAI tras su lavado y prensado.....	127
Fig. 3.9. Procedimiento experimental para el desarrollo del ensayo T-09. Evaluación de un triturado adicional de los RAI.....	128
Fig. 3.10. Procedimiento experimental seguido para la evaluación de la reutilización agua de lavado. ....	129
Fig. 3.11. Sistemas diseñados para llevar a cabo las pruebas (a) Secado atmósfera (SA); y (b) Secado aire caliente (SC) de los RAI.....	130
Fig. 3.12. Agua de lavado preparada en los laboratorios de la ETSI, con concentración variable en cloruros disueltos.....	132
Fig. 3.13. Equipo utilizado para la estimación de la temperatura de ignición de los	

residuos agrícolas de invernadero.....	133
Fig. 3.14. Procedimiento experimental desarrollado para la definición de un sistema de pretratamiento óptimo para el acondicionamiento de los RAI, de cara a su uso como combustible alternativo en una planta de cementos. ....	137
Fig. 3.15. Desarrollo de los ensayos T-04 al T-08' en los laboratorios de la ETSI.....	140
Fig. 3.16. Desarrollo del ensayo T-09 en los laboratorios de la ETSI. ....	142
Fig. 3.17. Valores medios del contenido final de cloro en las muestras de RAI tras cada uno de los ensayos realizados, expresado en base seca. ....	143
Fig. 3.18. Valores medios del contenido final de humedad en las muestras de RAI tras cada uno de los ensayos realizados. ....	143
Fig. 3.19. Valores medios del contenido final de cenizas en las muestras de RAI tras cada uno de los ensayos realizados, expresado en base seca. ....	144
Fig. 3.20. Desarrollo de los ensayos de secado en los laboratorios de la ETSI, de los RAI procedentes de los pretratamientos T-05 y T-05'.....	153
Fig. 3.21. Desarrollo de los ensayos de secado en los laboratorios de la ETSI, de los RAI procedentes del pretratamiento T-09.....	153
Fig. 3.22. Curva de secado experimentada por el residuo durante los ensayos de secado natural (SA). ....	156
Fig. 3.23. Curva de secado experimentada por el residuo durante los ensayos de secado con aire caliente (SC). ....	156
Fig. 3.24. Contenido de cloro presente en las muestras de M-06 procedentes de los pretratamientos T-05, T-09 y T-05' y de los ensayos de secado (SA: Secado natural; SC: Secado aire caliente).....	157
Fig. 3.25. (Dcha.) Recepción de la muestra M-07 en los laboratorios de la ETSI. (Izda.) Lixiviados procedente de la muestra M-07 tras su prensado sin lavado previo (Ensayo T-03). ....	159
Fig. 3.26. Desarrollo en laboratorio del ensayo T-03' sobre la muestra de residuos M-07. ....	161
Fig. 3.27. Humedad final presente en la muestra M-07 al finalizar cada tipo de	

ensayo. ....	162
Fig. 3.28. Evolución de la T <sup>a</sup> de los residuos (T <sub>RAI</sub> (°C)) durante el desarrollo del ensayo de determinación de la temperatura de ignición. ....	163
Fig. 3.29. Sistema de secado de los RAI propuesto: a) Secador rotativo; b) Colector de polvo; c) Cintas transportadoras. ....	166
Fig. 3.30. Modelo de secado solar tipo invernadero. Propuesta para el secado de los RAI. ....	167
Fig. 3.31. Localización de la estación de muestreo cercana a la planta de tratamiento de residuos. Medida de cloruros (mg/L) para el año 2.015. ....	169
Fig. 3.32. Localización de la estación de muestreo cercana a la instalación de producción de clínker. Medida de cloruros (mg/L) para el año 2.015. ....	169
Fig. 3.33. Evolución del contenido de cloro en los RAI tras finalizar cada uno de los ensayos de lavado con agua a diferente grado de salinidad, expresado en base seca. ....	171
Fig. 3.34. Contenido de cloro medido tras la disgregación de la muestra M-06 en distintos medios de digestión, expresado en base seca. ....	173
Fig. 3.35. Contenido de cloro medido tras la disgregación de la muestra M-06 en distintos medios de digestión, expresado en base seca. ....	175
Fig. 3.36. Contenido de cloro medido tras la disgregación de la muestra M-06 en distintos medios de digestión, expresado en base seca. ....	176
Fig. 3.37. Total de ensayos de pretratamiento evaluados en los laboratorios de la ETSI. Distribución de muestras entre cada uno de los ensayos evaluados. ....	179
Fig. 4.1. Etapas de la gasificación térmica. Etapas (■); Productos y subproductos (■); y auxiliares (■). <i>Adaptación de Ref. [68].</i> ....	185
Fig. 4.2. Principales tipos de gasificadores [69]. ....	187
Fig. 4.3. Representación de los procesos básicos de una planta de gasificación. En la parte superior se representa la oxidación en dos pasos (Two- step oxidation), y en la parte inferior la gasificación completa ("Full" Gasification) [73]. ....	191
Fig. 4.4. Metodología de trabajo para el desarrollo de las pruebas de gasificación con RAI. ....	197

Fig. 4.5. Pasos para la resolución del modelo de simulación adaptado para la gasificación de los RAI. ....	200
Fig. 4.6. (Izda.) Planta bench de gasificación de lecho fluidizado utilizada en las pruebas con RAI. (Dcha.) Diagrama del montaje experimental empleado para las pruebas de gasificación de RAI. ....	201
Fig. 4.7. Esquema experimental empleado para las pruebas de gasificación. Identificación de las distintas áreas que lo constituyen. ....	202
Fig. 4.8. (Izda.) Muestra M-08 tras su secado con aire a 40 °C. (Dcha.) Impurezas retiradas del residuo. ....	211
Fig. 4.9. Obtención de la muestra representativa a partir del cuarteo de la inicial seca y cribada. ....	212
Fig. 4.10. (Izda.) Muestra representativa con $D_p \leq 5\text{mm}$ . (Drcha.) Muestra representativa con $D_p \leq 0,75\text{ mm}$ . ....	212
Fig. 4.11. Análisis de las pruebas en discontinuo realizadas para la obtención de los parámetros cinéticos asociados a la gasificación de los RAI. ....	216
Fig. 4.12. Evolución de los yields de compuestos gaseosos y char con la temperatura de operación. ....	217
Fig. 4.13. Yields de compuestos gaseosos, char y resto expresados en base al CHO del residuo alimentado. ....	218
Fig. 4.14. Comparativa de las conversiones del char teórica y experimental. ....	221
Fig. 4.15. (Izqda.) Piedras retiradas del residuo alimentado. (Dcha.) Restos retirados del lecho tras la realización de un ensayo. ....	222
Fig. 4.16. (Izqda.) Char retirado tras ensayos; (Dcha.) Residuo original alimentado. ....	222
Fig. 4.17. Muestra de material retirado del ciclón. Distribución de tamaño. ....	223
Fig. 4.18. Influencia de la temperatura de operación sobre la concentración (% vol.) de gas seco producido para un $ER= 0,34$ . ....	225
Fig. 4.19. Influencia de la temperatura de operación sobre el yield (g/gbssc) de cada componente del gas producido para un $ER= 0,34$ . ....	226

Fig. 4.20. Influencia del ER sobre la composición (% vol.) del gas producido para una $T_{operación} = 850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .	228
Fig. 4.21. Influencia del ER sobre el yield de cada componente del gas producido para una $T_{operación} = 850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .	229
Fig. 4.22. Influencia del tamaño de partícula sobre la composición (% vol.) del gas seco producido para una $T_{operación} = 850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .	230
Fig. 4.23. Influencia del tamaño de partícula sobre el yield de cada componente del gas producido para una $T_{operación} = 850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .	231
Fig. 4.24. Poder calorífico inferior del gas seco obtenido en cada una de las pruebas en continuo realizadas.	235
Fig. 4.25. Eficiencia en frío obtenida en cada una de las pruebas en continuo realizadas.	235
Fig. 4.26. Variación del ER con la temperatura de operación alcanzada durante la gasificación de los RAI con aire en condiciones autotérmicas (condiciones reales).	239
Fig. 4.27. Variaciones en la composición del gas producido con la temperatura de operación alcanzada durante la gasificación de los RAI con aire en condiciones autotérmicas.	240
Fig. 4.28. Variación de la eficiencia con la temperatura de operación en gasificador de RAI con aire en condiciones autotérmicas.	243
Fig. 4.29. Variación de la capacidad -Th (superior) y del factor del aire -ER (inferior) con la temperatura de operación en gasificador de RAI con aire en condiciones autotérmicas.	244
Fig. 4.30. Variación del poder calorífico del gas (teniendo en cuenta varios componentes del gas) con la temperatura.	245
Fig. 4.31. Variación de la eficiencia en frío de la gasificación de los RAI (incluyendo tars) con la temperatura.	246
Fig. 4.32. Contenido de cloro en el gas producto obtenido durante la gasificación de los RAI. Efecto del ER y de la temperatura de operación.	247
Fig. 4.33. Valores de eficiencia en frío con tars y benceno en el punto óptimo de	

funcionamiento del gasificador de RAI.....	248
Fig. 4.34. Valores de Th y ER dadas en el punto óptimo de funcionamiento del gasificador de RAI. ....	249
Fig. 4.35. Toma de muestra de residuo sólido de fondo (cenizas + material lecho) y cenizas volantes tras cada una de las pruebas en continuo realizadas. ....	251
Fig. 4.36. Distribución de tamaño de las muestras de residuo sólido procedentes del fondo del gasificador. ....	252
Fig. 4.37. Detalle del tamaño de partícula tras la molienda de uno de los cortes obtenidos del proceso de tamizado realizado a una muestra de residuo sólido. ....	252
Fig. 4.38. Influencia de la temperatura de operación sobre la distribución de elementos mayoritarios, S y Cl, presentes en las CF y en las CV derivadas de las pruebas en continuo 258 y 259.....	259
Fig. 4.39. Influencia del ER sobre la distribución de elementos mayoritarios, S y Cl, presentes en las CF y en las CV derivadas de las pruebas en continuo 259 y 260. ....	259
Fig. 4.40. Distribución de elementos mayoritarios, S y Cl en las diferentes cortes de la muestra de CF procedente de la prueba 258. ....	261
Fig. 4.41. Distribución de elementos mayoritarios, S y Cl en las diferentes cortes de la muestra de CF procedente de la prueba 259. ....	261
Fig. 4.42. Distribución de elementos mayoritarios, S y Cl en las diferentes cortes de la muestra de CF procedente de la prueba 260. ....	262
Fig. 4.43. Morfología en SEM de las partículas de CF y CV de las pruebas 258 (ER=0,34; T <sub>oper.</sub> = 850°C), 259 (ER=0,34; T <sub>oper.</sub> = 900°C), y 260 (ER=0,26; T <sub>oper.</sub> = 900°C). ....	265
Fig. 5.1. Esquema de las diferentes etapas de la digestión anaerobia [116].....	273
Fig. 5.2. Tendencia de la eliminación de sólidos volátiles – SV (%) y de la producción de biogás (m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> digestor·día) en un reactor anaerobio continuo de mezcla perfecta, con el tiempo de retención (días) [120]. ....	276
Fig. 5.3. Producción de biogás (m <sup>3</sup> /kg SV <sub>0</sub> ·día) con la evolución de la carga orgánica (kg SV/m <sup>3</sup> digestor · día) [120] .....	277

Fig. 5.4. Esquema de digestor continuo de mezcla completa (izda.) y digestor continuo de mezcla completa con recirculación (drcha.) .....	279
Fig. 5.5. BMP Cálculado vs. BMP Experimental asociado a la digestión anaerobia de distintos residuos. Estimación del error relativo.....	288
Fig. 5.6. Metodología de trabajo desarrollada para evaluar el potencial que presentan los RAI para ser valorizados mediante digestión anaerobia. ....	292
Fig. 5.7. Periodo de retención del sustrato en función de la temperatura de operación en el digestor.....	294
Fig. 5.8. Metodología establecida para la evaluación de la co-digestión anaerobia de los RAI.....	295
Fig. 5.9. Estimación de la composición del biogás generado durante la digestión anaerobia de los RAI, expresado en % v/v. ....	300
Fig. 5.10. BMP <sub>RAI</sub> máximo y producción máxima de biogás - P <sub>Biogás</sub> (Nm <sup>3</sup> /kg RAI) para cada una de las muestras de RAI evaluadas.....	302
Fig. 5.11. Estimación del TRH (días) total de los RAI en la instalación de digestión propuesta.....	305
Fig. 5.12. Estimación de la cantidad de sólidos volátiles eliminados (% SV eliminados) durante el proceso de digestión de los RAI.....	305
Fig. 5.13. Comparativa entre el BMP <sub>Máx.</sub> y el BMP <sub>RAI</sub> asociado a la digestión de los RAI bajo las condiciones de operación establecidas. ....	307
Fig. 5.14. Comparativa entre la P <sub>Biogás</sub> ]Máx. y la P <sub>Biogás</sub> asociada a la digestión de los RAI bajo las condiciones de operación establecidas. ....	307
Fig. 5.15. Potencial de producción de metano (BMP) asociado a diferentes tipos de sustratos alimentados al proceso de digestión anaerobia. Relevancia del procesado de los RAI.....	308
Fig. 5.16. Contenido energético del biogás por kg de RAI alimentado al proceso de digestión bajo condiciones ideales (Yield <sub>Biogás</sub> ]Máx.) y bajo condiciones reales establecidas (Yield <sub>Biogás</sub> ). ....	309
Fig. 5.17. Estimación de la composición media del digestato (% p/p) obtenido de la digestión anaerobia de los RAI. ....	310

Fig. 5.18. Potencial de metano alcanzado con la co-digestión (BMP <sub>Codig.</sub> ) y aporte de SV (% SV) de los cosustratos a los aportados por los RAI.....	318
Fig. 5.19. Incremento de la calidad energética del biogás generado en la co-digestión de los RAI. ....	319
Fig. 6.1. Residuos autorizados por comunidades autónomas, para valorización energética en fábricas de cemento [143]. ....	326
Fig. 6.2. Uso de residuos en cementeras en Europa. Porcentaje de sustitución de combustibles fósiles por residuos (2012 – 2015). [145] .....	326
Fig. 6.3. Localización de pegaduras en precalentador de ciclones y horno de una planta de cemento [25].....	330
Fig. 6.4. Fases del modelo de minería de datos CRISP-DM. ....	337
Fig. 6.5. Procedimiento de trabajo establecido para el desarrollo del Paso 1 – Desarrollo de herramienta de análisis en la planta objeto de estudio. ....	340
Fig. 6.6. Procedimiento de trabajo seguido para el desarrollo del Paso 2 – Estudio de viabilidad del uso de CDRs en la planta objeto de estudio.....	344
Fig. 6.7. Interpretación del procedimiento de clasificación seguido por un modelo de árbol de decisión [158]. ....	345
Fig. 6.8. Evolución de las variables de operación a lo largo del proceso de modelado. ....	348
Fig. 6.9. Distribución (Izda.) y dispersión (dcha.) de errores obtenidos para un modelo de regresión lineal multivariable considerado adecuado. ....	349
Fig. 6.10. Metodología planteada para el desarrollo de los modelos de minería propuestos para el análisis del uso de los CDRs obtenidos en la planta de producción de clínker. ....	350
Fig. 6.11. Gráfico de evolución de variables de operación de planta. Detección de Outliers.....	352
Fig. 6.12. Gráfico de matriz de variables de operación de planta. Identificación de colinealidad. ....	352
Fig. 6.13. Paleta de modelado disponible en el software <i>IBM SPSS Clementine</i> . ....	353

Fig. 6.14. Identificación de los equipos principales de la fábrica de cementos objeto de estudio. Detalle del quemador principal.....	358
Fig. 6.15. Orden de afinidad de los elementos volátiles introducidos en el sistema. Adaptación de Ref. [159].....	361
Fig. 6.16. Concentración máxima tolerable en la Hot Meal. Adaptación de Ref. [159]. .....	363
Fig. 6.17. Definición de la meta perseguida con el desarrollo de la herramienta de análisis planteada. ....	364
Fig. 6.18. Procedimiento simplificado de la generación de una base de datos representativa para la elaboración del modelo de minería correspondiente. ....	367
Fig. 6.19. Emisiones de SO <sub>2</sub> por chimenea en el periodo de tiempo analizado (enero 2013 – diciembre 2014). ....	369
Fig. 6.20. Detalle de la segmentación de los datos para el desarrollo del modelo C&RT. Nodo ‘Partition’ en software SPSS Clementine. ....	370
Fig. 6.21. Mapas de los modelos de árboles de decisión evaluados. Modelo de árbol C5.0 (izda.) y modelo de árbol C&RT (dcha.).....	371
Fig. 6.22. Modelo de árbol de decisión C&RT obtenido a partir de los datos reales de la planta de producción de clínker objeto de estudio. ....	372
Fig. 6.23. Interfaz de trabajo en SPSS Clementine. Detalle de parte de las corrientes y de los nodos definidos en el proceso de desarrollo de los modelos de árbol de decisión.....	373
Fig. 6.24. Validación de los modelos de árbol de decisión C5.0 y C&RT haciendo uso de la herramienta de análisis disponible en SPSS Clementine.....	374
Fig. 6.25. Evolución de la T <sup>3</sup> llama (°C). Identificación de error en la medida.....	377
Fig. 6.26. Resultado de la aplicación del nodo “Feature Selection” al conjunto de variables de operación sobre el ICE establecido.....	378
Fig. 6.27. Relación entre Alimentación (t/h) y Factor de carga. Identificación de colinealidad.....	378
Fig. 6.28. Evaluación del tipo de modelo que mejor se ajusta al modelado del ICE (GJ/t ck). ....	379

Fig. 6.29. Evolución del número de variables de planta hasta la obtención del modelo de regresión.....	380
Fig. 6.30. Evaluación del ajuste del modelo de regresión lineal multivariable del indicador ICE (GJ/t ck). .....	382
Fig. 6.31. Distribución normal del error relativo derivado del modelo de regresión lineal múltiple del indicador ICE (GJ/t ck).....	382
Fig. 6.32. Dispersión del error relativo derivado del modelo de regresión lineal múltiple del indicador ICE (GJ/t ck).....	383
Fig. 6.33. Planteamiento y resolución del balance de materia y energía de la instalación objeto de estudio. Caso base de referencia.....	384
Fig. 6.34. Balance de energía de la instalación objeto de estudio. Caso Base. ....	386
Fig. 6.35. Procedimiento para calificar el estado de la operación de planta. Evaluación del circuito de volátiles y tipo de operación (estable; inestable; bloqueo). .....	391
Fig. 6.36. Estado de la operación en cada uno de los escenarios tomados como referencia para la evaluación del uso de los CDRs generados (Caso base #1; Caso base #2). .....	393
Fig. 6.37. Evolución de la operación bajo los diferentes escenarios de valorización de CDR <sub>Co-Cbtión</sub> propuestos. Mejora del estado de la operación. ....	397
Fig. 6.38. Evolución de la operación en los diferentes escenarios de valorización de CDR <sub>Gasif.</sub> evaluados. Mejora del estado de la operación. ....	400
Fig. 6.39. Evolución de la operación en los diferentes escenarios de valorización de CDR <sub>Digest.</sub> evaluados. Mejora del estado de la operación.....	403
Fig. 6.40. Evolución de la operación con la incorporación de la mínima cantidad de CDRs necesarios para operar la planta de forma estable. ....	405
Fig. 6.41. Evolución del ICE ante un incremento de la cantidad de CDRs incorporada al horno respecto de la especificada en la AAI. ....	408

# Índice de Tablas

---

Tabla 1.1. Índice de generación de residuos vegetales (t/ha cultivo) [7], [10] y cantidad de residuos generada por tipo de cultivo en la provincia de Almería durante la campaña 14-15.....	44
Tabla 1.2. Plantas de generación de energía eléctrica con biomasa en funcionamiento en Andalucía. Elaboración propia.....	48
Tabla 1.3. Plantas de generación de energía eléctrica con biogás en funcionamiento en Andalucía. Elaboración propia.....	49
Tabla 1.4. Parámetros supervisados y contralos durante la incorporación de un nuevo combustible en una planta de cemento.....	53
Tabla 2.1. Características principales de los residuos agrícolas de invernaderos [34], [35].....	63
Tabla 2.2. Parámetros físicos, químicos y energéticos de la biomasa [34].....	64
Tabla 2.3. Métodos estandarizados para la caracterización de biocombustibles sólidos.....	66
Tabla 2.4. Selección del método más adecuado para la evaluación de un recurso.....	67
Tabla 2.5. Producción de residuos por superficie de cultivo en la provincia de Almería [35].....	82
Tabla 2.6. Estimación de la Ratio de Residuo por unidad de Producto producido (RRP).....	82
Tabla 2.7. Superficies, producciones de cultivos a nivel nacional [40], autonómico [42] y provincial [42], y RAI generados en España, Andalucía y Almería, en el año 2015.....	84
Tabla 2.8. Potencial energético de los RAI en España, Andalucía y la provincia de Almería en 2015.....	84
Tabla 2.9. Representatividad de las muestras de RAI tomadas en la planta de	

tratamiento de residuos, a lo largo del periodo de trabajo 2015/16.....	87
Tabla 2.10. Estimación de las cantidades requeridas de RAI para los trabajos planteados en el laboratorio. ....	90
Tabla 2.11. Inspección en laboratorio de las muestras de RAI <i>M-01</i> a <i>M-04</i> . ....	93
Tabla 2.12. Inspección en laboratorio de las muestras de RAI <i>M-05</i> a <i>M-08</i> . ....	94
Tabla 2.13. Resultado del análisis elemental de las muestras de RAI sin tratar, en % peso libre de humedad y cenizas. ....	100
Tabla 2.14. Análisis elemental de otras muestras de biomásas, en % peso libre de humedad y cenizas [45], [46]. ....	101
Tabla 2.15. Resultado del análisis inmediato y humedad de las muestras de RAI, en % peso libre de humedad y en % peso en base húmeda, respectivamente. ....	101
Tabla 2.16. Elementos mayoritarios de las cenizas de RAI, en % en peso. ....	104
Tabla 2.17. Poder calorífico superior de los RAI en MJ/kg, expresado en base seca. ....	108
Tabla 2.18. Poder calorífico inferior de los RAI en MJ/kg, expresado en base seca. ....	110
Tabla 3.1. Especificaciones de aceptación de combustibles alternativos sólidos para la valorización energética en la planta de cemento objeto de estudio [57]. ....	118
Tabla 3.2. Propuesta inicial de ensayos de pretratamientos para el acondicionamiento de los RAI de cara a su co-combustión en horno de clínker. ...	120
Tabla 3.3. Modificaciones sobre los ensayos de pretratamientos de los RAI seleccionados para la búsqueda de un método de acondicionamiento óptimo de los residuos. ....	120
Tabla 3.4. Condiciones de operación para los ensayos de pre-tratamiento que incluyen el lavado de los RAI. ....	126
Tabla 3.5. Condiciones definidas para los ensayos de lavado de los RAI con agua de salinidad variable. ....	131
Tabla 3.6. Ensayos evaluados sobre cada una de las muestras recibidas a lo largo del	

periodo de trabajo. ....	138
Tabla 3.7. Cantidades de muestra de RAI acondicionadas (trituradas y cribadas) correspondientes a cada uno de los ensayos a evaluar.....	140
Tabla 3.8. Condiciones de operación establecidas para el prensado y secado de los RAI durante el desarrollo de los pretratamientos T-04 a T-08'.....	145
Tabla 3.9. Ensayos seleccionados y condiciones de operación óptimas para llevar a cabo el acondicionamiento de los RAI de cara a su combustión.....	146
Tabla 3.10. Resultados de la caracterización físico, química y energética de la muestra M-01 tras someterla a los ensayos T-04 a T-09.....	147
Tabla 3.11. Resultados de la caracterización físico, química y energética de la muestra M-02 tras someterla a los ensayos T-04 a T-09.....	148
Tabla 3.12. Resultados de la caracterización físico, química y energética de la muestra M-04 tras someterla a los ensayos T-04 a T-09.....	149
Tabla 3.13. Resultados de la caracterización físico, química y energética de la muestra M-05 tras someterla a los ensayos T-04 a T-09.....	150
Tabla 3.14. Condiciones de operación de los ensayos T-05, T-09 y T-05' sobre la muestra de residuos M-06.....	151
Tabla 3.15. Medida de la concentración de cloruros en el agua de lavado procedente del ensayo T-05' a distintos intervalos de tiempo.....	152
Tabla 3.16. Condiciones psicrométricas del aire ambiente durante el ensayo de secado atmósfera.....	154
Tabla 3.17. Principales resultados obtenidos del ensayo de secado atmósfera, sobre las porciones de muestra procedentes de los pretratamientos T-05, T-09 y T-05' .	154
Tabla 3.18. Condiciones psicrométricas del aire ambiente durante el ensayo de secado aire caliente.....	155
Tabla 3.19. Principales resultados obtenidos del ensayo de secado con aire caliente, sobre las porciones de muestra procedentes de los pretratamientos T-05, T-09 y T-05'.....	155
Tabla 3.20. Contenido de cloro ([% Cl] <sub>RAI</sub> ) y cenizas ([% Cz]) de la muestra M-07, tras los ensayos T-03, T-05 y T-03', expresados en base seca.....	161

Tabla 3.21. Viabilidad económica de la instalación de un secadero rotativo para el secado natural de los RAI, mediante aprovechamiento energético en la planta de cemento.....	164
Tabla 3.22. Viabilidad económica de la instalación de un secado solar tipo invernadero para el secado natural de los RAI.....	168
Tabla 3.23. Resultados obtenidos de los ensayos de lavado de la muestra M-08 con agua a diferente grado de salinidad.....	170
Tabla 3.24. Sistemas óptimos de acondicionamiento para los residuos agrícolas de invernaderos de la provincia de Almería, según el grado de humedad que presenten. ....	182
Tabla 3.25. Calidad de los RAI obtenidos en función del sistema de pretratamiento empleado para el acondicionamiento de los mismos previo a su combustión.....	183
Tabla 4.1. Características de los distintos sistemas de gasificación [69], [70]. ....	186
Tabla 4.2. Características del gas producido en los distintos sistemas de gasificación [69], [70].....	186
Tabla 4.3. Principales factores para la elección de la gasificación como tecnología de valorización, y para la selección del tipo de gasificador a utilizar. ....	188
Tabla 4.4. Ventajas e inconvenientes de la gasificación de residuos frente a su combustión en plantas de combustión convencionales.....	193
Tabla 4.5. Pruebas continuas realizadas en gasificador piloto de lecho fluido.....	204
Tabla 4.6. Condiciones de operación de las pruebas en continuo realizadas en gasificador piloto de lecho fluido.....	207
Tabla 4.7. Pruebas discontinuas realizadas en gasificador piloto de lecho fluido. .	208
Tabla 4.8. Resultados del análisis elemental, inmediato y energético de la muestra de RAI a gasificar. ....	214
Tabla 4.9. Comparativa de los RAI con otros residuos más conocidos.....	214
Tabla 4.10. Comparativa de la composición CHONS de los RAI con otros residuos más conocidos. ....	215

Tabla 4.11. Elementos mayoritarios en el residuo y en las cenizas generadas según norma UNE – EN 14775.....	215
Tabla 4.12. Yields de compuestos gaseosos (Yield <sub>i</sub> ) y del char (Yield <sub>char</sub> ) expresados en base al contenido de C, H y O (CHO) del residuo alimentado. ....	218
Tabla 4.13. Coeficientes de la Ecuación 4.1 para cada uno de los yields asociados a los principales compuestos formados durante la gasificación. ....	219
Tabla 4.14. Parámetros cinéticos que definen la conversión del char (X <sub>c</sub> ) a diferente temperatura. ....	220
Tabla 4.15. Evaluación del funcionamiento de la gasificación de los RAI.....	234
Tabla 4.16. Validación del modelo de simulación adaptado. Resultados experimentales vs. Resultados del modelo (en verde).....	237
Tabla 4.17. Extrapolación para la estimación de la cantidad de cloro presente en el gas combustible bajo condiciones de operación óptimas (T <sub>oper.</sub> = 852°C ; ER = 0,394). ....	250
Tabla 4.18. Análisis realizados sobre cada una de las muestras de cenizas recogidas, y técnicas analíticas empleadas para su caracterización. ....	253
Tabla 4.19. Elementos mayoritarios presentes en las cenizas de fondo y a sus cortes, procedentes de la gasificación de los RAI.....	255
Tabla 4.20. Elementos mayoritarios presentes en las cenizas volantes procedentes de la gasificación de los RAI.....	256
Tabla 4.21. Contenido de Cl y S en las cenizas de fondo procedentes de la gasificación de los RAI, y en cada una de las fracciones obtenidas. ....	257
Tabla 4.22. Contenido de Cl y S en las cenizas volantes procedentes de la gasificación de los RAI.....	257
Tabla 4.23. Determinación de la PPC a 900°C asociada a las cenizas de fondo procedentes de la gasificación de los RAI, y en cada una de las fracciones obtenidas. ....	258
Tabla 4.24. Determinación de la PPC a 900°C asociada a las cenizas volantes procedentes de la gasificación de los RAI.....	258
Tabla 4.25. Componentes mayoritarios de las cenizas volantes procedentes de la	

gasificación de los RAI, expresado en forma de óxidos.....	263
Tabla 4.26. Componentes mayoritarios de las cenizas de fondo procedentes de la gasificación de los RAI, y de cada una de sus fracciones, expresado en forma de óxidos. ....	263
Tabla 4.27. Condiciones de operación óptimas para un gasificador industrial de RAI y principales características del gas combustible obtenido (“Syngas”). ....	268
Tabla 5.1. Composición típica del biogás procedente de la digestión anaerobia de residuos [116]......	272
Tabla 5.2. Parámetros ambientales y operacionales a controlar durante el proceso de digestión anaerobia [117]. ....	274
Tabla 5.3. Principales inhibidores en el proceso de digestión anaerobia de residuos [118]......	274
Tabla 5.4. Condiciones de trabajo para los distintos tipos de bacterias anaerobias predominantes en los procesos de digestión.....	275
Tabla 5.5. Características técnicas más adecuada para la óptima digestión anaerobia de los residuos. <i>Adaptado de [121]</i> . ....	278
Tabla 5.6. Pretratamiento de sustratos sólidos en función del objetivo que se persiga [123]......	282
Tabla 5.7. Tecnologías para el postratamiento del biogás en función del objetivo que se persiga. ....	282
Tabla 5.8. Rendimientos teóricos de CH <sub>4</sub> y CO <sub>2</sub> de diferentes sustratos.....	286
Tabla 5.9. Comparativa BMP calculado (Ecuación 5.3) y BMP experimental obtenido de diversos ensayos de laboratorio [121]. ....	288
Tabla 5.10. Análisis de las características de ciertos sustratos para evaluar la complementariedad de los mismos de cara a su co-digestión. <i>Adaptado de [131]</i> . ..	290
Tabla 5.11. Características químicas de las muestras de RAI a digerir.....	297
Tabla 5.12. Parámetros técnicos asociados a los RAI de cada a su digestión anaerobia. ....	298

Tabla 5.13. Rendimientos teóricos del biogás generado durante la digestión anaerobia de los RAI.....	300
Tabla 5.14. Estimación de la degradabilidad asociada a los RAI.....	301
Tabla 5.15. Potencial máximo de CH <sub>4</sub> asociado a la digestión de los RAI, expresado en Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /kg SV. ....	301
Tabla 5.16. Definición de los parámetros principales que condicionan la calidad y cantidad de biogás producido durante la digestión anaerobia de los RAI.....	304
Tabla 5.17. Comparativa entre el BMP <sub>Máx.</sub> y el BMP <sub>RAI</sub> asociado a la digestión de los RAI bajo las condiciones de operación establecidas.....	306
Tabla 5.18. Características básicas de la instalación de digestión anaerobia de los RAI. ....	312
Tabla 5.19. Características técnicas de sustratos utilizados en el proceso de co-digestión. Evaluación de sus parámetros respecto a los valores óptimos. ....	314
Tabla 5.20. Evaluación de la complementariedad de los sustratos para ser codigeridos con los RAI. ....	315
Tabla 5.21. Mezclas definidas para la co-digestión de los RAI. ....	316
Tabla 5.22. Efecto de la co-digestión de los RAI sobre el BMP y sobre la producción de metano.....	317
Tabla 5.23. Calidad del biogás generado de la digestión anaerobia de los RAI.....	322
Tabla 6.1. Especificaciones de aceptación de combustibles alternativos sólidos y líquidos para su valorización energética en quemador principal y en cámara (R1) del horno [27]. ....	328
Tabla 6.2. Valores límites de emisión (VLE) para el uso de combustibles alternativos en el horno de clínker de la planta objeto de estudio [27]. ....	332
Tabla 6.3. Requerimientos de calidad para el cemento Portland en sus componentes químicos mayoritarios [25]. ....	333
Tabla 6.4. Características del CDR obtenido de la gasificación térmica de los RAI (CDR <sub>Gasif.</sub> ). ....	356
Tabla 6.5. Características del CDR obtenido del acondicionamiento de los RAI (CDR <sub>Co-</sub>	

cción).....	356
Tabla 6.6. Características del CDR obtenido de la digestión anaerobia de los RAI (CDR <sub>Digest</sub> ). .....	356
Tabla 6.7. Identificación de variables de operación de la planta objeto de estudio. ....	359
Tabla 6.8. Concentración máxima tolerable de SO <sub>3</sub> (% cli.) y Cl (% cli.) en la Hot Meal. Establecimiento del punto de funcionamiento de la instalación. ....	363
Tabla 6.9. Descripción de las Variables de Influencia Clave (VIC's).....	381
Tabla 6.10. Descripción del mix de combustibles que definen el Caso Base. ....	385
Tabla 6.11. Balance de materia de elementos circulantes. Caso base #1.....	387
Tabla 6.12. Balance de materia de elementos circulantes. Caso base #2.....	387
Tabla 6.13. Requerimientos AAI vs. Características CDRs a incorporar al proceso. ....	388
Tabla 6.14. Viabilidad económica del uso de la máxima cantidad de CDR autorizada por la AAI de la instalación objeto de estudio. Incorporación de 65.000 t/año de CDR. ....	389
Tabla 6.15. Análisis del comportamiento de la operación en el Caso base #1 – Valores medios de la entrada de elementos volátiles.....	390
Tabla 6.16. Análisis del comportamiento de la operación en el Caso base #2 – Máxima entrada de elementos volátiles. ....	390
Tabla 6.17. Resumen de los escenarios de referencia y escenarios de valorización establecidos para evaluar la viabilidad económica y técnica del uso de CDRs. ....	394
Tabla 6.18. Balance de materia de elementos circulantes con incorporación de 65.000 t/año de CDR <sub>Co-cción</sub> . Escenario de valorización CDR <sub>Co-cción</sub> #1.....	395
Tabla 6.19. Balance de materia de elementos circulantes con incorporación de 65.000 t/año de CDR <sub>Co-cción</sub> . Escenario de valorización CDR <sub>Co-cción</sub> #2. ....	396
Tabla 6.20. Análisis del comportamiento de la operación en escenario de valorización CDR <sub>Co-cción</sub> #1. ....	396

Tabla 6.21. Análisis del comportamiento de la operación en escenario de valorización CDR <sub>Co-Cbtión</sub> #2.....	397
Tabla 6.22. Balance de materia de elementos circulantes con incorporación de 65.000 t/año de CDR <sub>Gasif.</sub> Escenario de valorización CDR <sub>Gasif.</sub> #1. ....	398
Tabla 6.23. Balance de materia de elementos circulantes con incorporación de 65.000 t/año de CDR <sub>Gasif.</sub> Escenario de valorización CDR <sub>Gasif.</sub> #2. ....	398
Tabla 6.24. Análisis del comportamiento de la operación en escenario de valorización CDR <sub>Gasif.</sub> #1. ....	399
Tabla 6.25. Análisis del comportamiento de la operación en escenario de valorización CDR <sub>Gasif.</sub> #2.....	399
Tabla 6.26. Balance de materia de elementos circulantes con incorporación de 65.000 t/año de CDR <sub>Digest.</sub> Escenario de valorización CDR <sub>Digest.</sub> #1.....	401
Tabla 6.27. Balance de materia de elementos circulantes con incorporación de 65.000 t/año de CDR <sub>Digest.</sub> Escenario de valorización CDR <sub>Digest.</sub> #2.....	401
Tabla 6.28. Análisis del comportamiento de la operación en escenario de valorización CDR <sub>Digest.</sub> #1.....	402
Tabla 6.29. Análisis del comportamiento de la operación en escenario de valorización CDR <sub>Digest.</sub> #2.....	402
Tabla 6.30. Estimación de la cantidad mínima de CDR <sub>Gasif.</sub> y CDR <sub>Digest.</sub> a incorporar para alcanzar un funcionamiento estable de la operación con máxima entrada de elementos volátiles. Escenario de valorización #3. ....	404
Tabla 6.31. Evolución del ICE (GJ/t ck) con la valorización energética de los CDRs en la instalación objeto de estudio. ....	406

## Definiciones

---

**Residuos.** Material generado por las actividades de producción y consumo que no alcanza ningún valor económico, y que, por tanto, su recogida y tratamiento son necesarios por razones de salud y contaminación ambiental.

**Residuos agrícolas de invernadero (RAI):** Residuos de carácter biomásico procedentes de los invernaderos del Poniente Almeriense (residuos hortícolas).

**Potencial energético (PE).** Energía asociada a una cantidad de residuos determinada, expresados en tonelada equivalente de petróleo por año (tep/año).

**Valorización energética.** En este caso particular, hace referencia a la utilización de los residuos como combustible para la producción de energía térmica.

**Combustibles alternativos o AFRs.** Residuos empleado como sustituto del combustible fósil tradicional. En la industria del cemento se denominan comúnmente como AFRs.

**Autorización Ambiental Integrada (AAI).** Resolución que permite explotar la totalidad o parte de una instalación industrial bajo determinadas condiciones en España. Su objetivo es proteger al medio ambiente en su conjunto, aplicando los principios de prevención y control ambiental de una forma integrada. Para ello impone específicamente para cada instalación valores límite en todos los vectores ambientales (atmósfera, aguas, residuos, etc.), así como planes de vigilancia al respecto. Es otorgada por la comunidad autónoma en la que se ubique la instalación.

**Tecnologías de conversión.** Procesos a partir de los cuales un residuo o biomasa es convertida en una forma más conveniente para su transporte y/o utilización. En este caso en particular, se analizan tres alternativas diferentes:

combustión directa; gasificación térmica; y digestión anaerobia.

**Sistema de acondicionamiento.** En este trabajo, también denominado sistema de pretratamiento. Hace referencia al conjunto de operaciones establecidas para el tratamiento de los residuos previo a su valorización.

**Combustibles derivados de residuos (CDRs).** Combustibles obtenidos a partir del uso de tecnologías de conversión. Para este caso se distinguen tres tipos de CDRs:  $CDR_{Co-ctión}$ , combustible generado a partir del pretratamiento de los residuos;  $CDR_{Gasif.}$ , combustible derivado de la gasificación;  $CDR_{Digest.}$ , combustible obtenido de la digestión anaerobia de los mismos.

**Escenarios de referencias.** En este trabajo, se refiere a los casos bases establecidos para la evaluación de la viabilidad económica (caso base de referencia) y técnica (caso base #1; caso base #2), del uso de CDRs en la planta de producción de clínker objeto de estudio.

**Escenarios de valorización.** Para este caso, corresponde a las propuestas planteadas para la valorización energética de los CDRs respecto de los escenarios de referencias previamente definidos (escenario de valorización #1; escenario de valorización #2).

**Modelos de minería.** En este estudio, representa al modelo de clasificación (árbol de decisión) y al modelo estadístico (regresión lineal multivariable), obtenidos a partir del desarrollo particularizado de la metodología de minería CRISP-DM (Cross Industry Standard Process for Data Mining).

**Límites operacionales.** Aplicado a la planta de cemento objeto de estudio, hace referencia a los valores límites obtenidos del modelo de clasificación desarrollado, a partir de los cuales la instalación tiende a enriquecerse en alguno de sus elementos volátiles (azufre, cloro, álcalis –  $Na_2O$  y  $K_2O$ ).

**Límites de tolerancia máxima en elementos volátiles.** Aplicado a la planta de cemento objeto de estudio, hace referencia a los límites máximos en elementos volátiles tolerados por la instalación, a partir de los cuales comienzan a aparecer incrustaciones, pegaduras o bloqueos en el sistema (inestabilidad operativa).



# 1. INTRODUCCIÓN

---

*Lo que haces hoy puede mejorar todos tus mañanas.*

*Ralph Marston.*

## 1.1. Introducción

**E**n la actualidad uno de los principales problemas que preocupan a la actividad agrícola es **qué hacer con los residuos resultantes de las cosechas** o los derivados del proceso industrial de transformación al que se ve sometida.

El **problema** de los residuos es **especialmente grave en aquellos lugares** en los cuales se concentra una **actividad agrícola intensiva**, siendo particularmente relevante en estas zonas, la **búsqueda de soluciones que beneficien al medio ambiente y que sean fuente de un valor añadido real** asociado al aprovechamiento de estos residuos.

La recuperación de productos o de energía derivados de los residuos en la que el valor añadido prevalezca, es una estrategia con gran potencial y versatilidad que requiere de **desarrollos** especializados en **tecnologías capaces de lograr el uso adecuado y sostenible de estos residuos**. Los procesos de transformación de los residuos en productos de valor añadido, requieren de mayores esfuerzos de operación e inversión que los métodos convencionales usados en la actualidad (principalmente vertido y compostaje), así como del uso de otras formas de energía y recursos que podrían generar dudas sobre su sostenibilidad, obligando, por tanto, a **realizar un exhaustivo estudio de las alternativas de aprovechamiento** planteadas.

**Actualmente las soluciones propuestas** para resolver el problema de estos residuos giran en torno a la **acumulación** de los mismos en **centros de tratamiento**, para su **compostaje** y posterior reutilización en el medio. Los grandes volúmenes acumulados, las características propias de estos residuos, las cuales dificultan su

manejo, y la baja calidad del compost producido, merman las capacidades de éxito de estas propuestas, agudizando la problemática e incentivando la **necesidad de encontrar nuevas soluciones a un evidente problema** medioambiental.

En este contexto nace el interés de desarrollar esta tesis doctoral. La base principal de la propuesta que se plantea en este trabajo de investigación es el planteamiento de **convertir los residuos agrícolas procedentes de invernaderos, en una fuente de energía útil para los procesos industriales**, haciendo frente a un reto técnico que de antemano es conocido: la heterogeneidad que presentan los residuos, y la aparente variabilidad estacional vinculada a los cultivos predominantes en una determinada época del año.

Conscientes de que el éxito de cualquier **alternativa de valorización** reside no solo en obtener un **balance positivo entre el consumo del recurso y la utilidad real** del mismo, sino también en la oportunidad de recuperar los subproductos derivados de éste, se propone el estudio de tres tecnologías - Combustión; Gasificación térmica y digestión anaerobia - para **convertir estos residuos en una energía útil para su aprovechamiento posterior en una planta de cemento**, cuyas condiciones de operación y flexibilidad en el uso de combustibles alternativos permitirá aprovechar el calor producido, sin alterar la calidad exigida del producto fabricado.

El hecho de contemplar la posibilidad de integrar la energía útil obtenida a partir de los residuos hortícolas, en la operación diaria de una planta de producción de clínker, propuesta no evaluada hasta el momento, abre las puertas a considerar nuevas alternativas de aprovechamiento de estos residuos, enfocadas ya no sólo a la valorización tradicional (alimentación animal y/o abonos orgánicos), sino también a la recuperación energética de los mismos.

### 1.1.1. Residuos agrícolas de invernadero

El término “Residuo” incluye a todo aquel material generado por las actividades de producción y consumo que no alcanza, en el contexto en que es producido, ningún valor económico, y que por tanto su recogida y tratamiento son necesarios por razones de salud y contaminación ambiental [1], [2].

Los residuos orgánicos agrícolas pueden definirse, según la Agencia Europea de Medio Ambiente (AEMA), como aquellos materiales inutilizables sólidos o líquidos

resultantes de las prácticas agrarias. Éstas prácticas, a su vez, comprenden actividades de carácter agrícola (cultivo de cereales, pastos, frutales, etc.), ganadera (cría extensiva o intensiva), y, en ocasiones, actividades de transformación de productos agrícolas (extracción de aceite de oliva, conservas, etc.) [3].

Según datos del Instituto Tecnológico de la Industria Agroalimentaria (AINIA), aproximadamente el 73% de los residuos orgánicos relacionados con el sector primario en España, corresponden a actividades agrícolas. En el contexto de la producción vegetal, el concepto estricto de *residuo agrícola* con denominación de residuo de cosecha, se aplica a la fracción o fracciones de un cultivo que no constituye la cosecha propiamente dicha, así como a aquella parte de la cosecha que no cumple con los requisitos de calidad mínima para ser comercializada como tal [4].

Las características y composición de los residuos agrícolas varían según la especie cultivada, la parte vegetal de que se trate y el origen del residuo. Esto hace que los residuos se caractericen por presentar con carácter general, un contenido hídrico variable, un alto contenido de materia orgánica, una composición mineral variable y, una elevada relación C:N, aunque esta relación puede variar notablemente según el origen y la composición del residuo [3]–[5].

Los *cultivos hortícolas* son, tras el sector cerealista, uno de los mayores productores de residuos agrícolas a nivel nacional [4], [6]. Los *residuos vegetales* generados en estos tipos de cultivos en particular, contienen un elevado índice de humedad y biodegradabilidad, un alto contenido en carbono, una baja relación C:N (15,0 – 30,0) en comparación con otros tipos de compuestos agrícolas<sup>1</sup>, un contenido entre 5 – 10% de hemicelulosa, entre un 10-40% de contenido en celulosa, y un bajo contenido en lignina.

En España, la superficie dedicada a la producción de hortalizas representa únicamente el 1,1% del total de la superficie cultivada. Sin embargo, en ella se produce más del 13,8% de la producción agrícola española, distribuido principalmente entre las comunidades autónomas de Andalucía, la Región de Murcia, Extremadura, Canarias y la Comunidad Valenciana [7].

Los principales cultivos hortofrutícolas producidos a nivel nacional son: la cebolla, el melón, el pimiento, la lechuga, la sandía, el pepino, la zanahoria, el calabacín, la

---

<sup>1</sup> Los residuos procedentes del sector cerealista presentan una relación C:N de 80-100.

coliflor y el tomate, siendo este último, el fruto más cultivado. Estudios recientes realizados por la Subdirección General de Estadística del Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente (MAGRAMA), muestran que en el año 2017 la superficie de cultivo en ámbito nacional se incrementó en aproximadamente un 7% respecto a la registrada en el 2014, conllevando por tanto a la generación de una mayor cantidad de residuos [7].

De los productos anteriores, el tomate, el melón, el pimiento, la sandía, el pepino y el calabacín, se cultivan en sistemas forzados y semiforzados, intensificando de esta forma la producción de dichos productos e incrementando la acumulación de residuos generados en los entornos de estos sistemas. En España, la *superficie de cultivo protegido* asciende a más de 79.000 hectáreas, de las cuales un 96% pertenecen al cultivo de hortalizas. Andalucía cultiva el 72% del total nacional y la provincia de Almería es la responsable del cultivo de la mayor parte de los mismos [8].

Cada tipo de cultivo genera un residuo vegetal diferente y en diferentes proporciones en función de la productividad de cada uno de ellos. La

Tabla 1.1 presenta el resultado de la estimación realizada a partir de la información registrada en el Anuario de estadísticas agrarias y pesqueras de Andalucía en 2015 [9], de la cantidad total de residuos generados por tipo de cultivo en la provincia de Almería durante la campaña 2014-2015.

Tabla 1.1. Índice de generación de residuos vegetales ( $t/ha_{\text{cultivo}}$ ) [7], [10] y cantidad de residuos generada por tipo de cultivo en la provincia de Almería durante la campaña 14-15.

Cultivo	Índice residuos ( $t_{\text{Residuo}}/ha_{\text{cultivo}}$ )	Total ( $t/año$ )
Tomate	35,0	387.835
Pimiento	25,0	233.125
Pepino	22,5	108.878
Calabacín	22,5	160.110
Berenjena	25,0	47.700
Judía verde	17,0	22.916
Otros (Sandía, Melón, Col, ...)	38,0	283.822

En la provincia de Almería se generaron en ese mismo año más de 1,2 millones de

toneladas de *residuo agrícola vegetal procedente de los invernaderos* de la zona. Extendiendo este estudio al ámbito nacional, y con objeto de conocer la magnitud del impacto medioambiental asociado a una ineficiente gestión de este tipo de residuos, se calcula que un total de 3,8 millones de toneladas aproximadas de residuos vegetales son generadas anualmente a lo largo del territorio español.

Sólo la provincia de Almería genera en torno al 33% de los residuos vegetales de origen hortícola del total producido a nivel nacional [11], [12]. Este hecho provoca que en la última década, se hayan iniciado distintos procesos destinados a la eliminación racional de dichos residuos, como el *Plan Operación Barrido Cero* en 2001, contando el apoyo de la Junta de Andalucía a través de la Consejería de Agricultura y Pesca, o el *Plan de higiene rural integral*, anterior a la *Ley de Protección Ambiental de la Comunidad Autónoma de Andalucía* de 1994, e incentivada por algunas entidades locales, entre las que destaca, el Ayuntamiento de El Ejido, pionero en esta materia y uno de los más innovadores dentro de la región andaluza [13].

El gran volumen de residuos vegetales generados, linealmente creciente con el aumento de las superficies de cultivo [7], hace que Andalucía sea considerada un laboratorio puntero de interés, para abordar distintas líneas de trabajo e investigación asociadas a la gestión eficiente de los residuos. Para ello, en septiembre de 2016, la Junta de Andalucía, mediante las Consejerías de Agricultura, Pesca y Desarrollo Rural, y del Medio Ambiente y del Territorio, hizo público un conjunto de *líneas de actuación en materia de gestión de restos vegetales dentro de la horticultura Andaluza* [14], basado en tres objetivos principales: la gestión y reducción de restos de origen agrícola; la investigación, formación y transferencia de resultados en materia de restos vegetales; y el establecimiento de acuerdos público-privados para el desarrollo de las propuestas y el diagnóstico de la situación normativa. La incentivación para alcanzar el cumplimiento de estos objetivos, abre la puerta a la búsqueda de nuevas herramientas para la gestión de éstos, entre las cuales se podría contemplar la que se valora en esta Tesis Doctoral, el aprovechamiento energético de los residuos agrícolas de invernadero para su uso en la industria del cemento.

Actualmente, por ser una de las alternativas que aportan mayores ventajas ambientales y económicas, el compostaje de los residuos de invernaderos es uno de los destinos más inmediatos y desarrollados en la actualidad. Sin embargo, este tipo de valorización no alcanza ni, por tanto, alcanzará, a gestionar la totalidad de los residuos que se generen, pues éstos se producen a un ritmo superior al de su eliminación, o al de demanda del compost vegetal producido tras llevar a cabo este

tipo de procesos.

A día de hoy, la inexistencia de una norma específica para la gestión de este tipo de residuos [13], supone un inconveniente a la hora de tratar el gran volumen de restos generados, especialmente en áreas con una elevada densidad de cultivos de invernadero, como es el caso del Poniente Almeriense. Esta incapacidad a la hora de tratarlos hace que, en muchos casos, éstos sean manipulados como residuos sólidos urbanos y depositados en su mayoría en los vertederos municipales [10], [12].

Para solventar esta problemática se hace necesario considerar nuevas alternativas de gestión cuyos costes no repercutan en gran medida sobre el agricultor y que medioambientalmente sean sostenibles y socialmente asumibles. La transformación de estos residuos en combustibles es una de las alternativas que se propone en cumplimiento con los criterios anteriormente citados [15]. Sin embargo, al carecerse hasta el momento de investigación y de desarrollo industrial [13], como muestra la escasa bibliografía al respecto, y ante la problemática que presenta este tipo de residuos para ser transformados en energía, la valorización energética se percibe como una herramienta de gestión a futuro sobre la cual es necesario trabajar.

### **1.1.2. Valorización energética de los residuos agrícolas de invernadero**

Según la Directiva 2008/98/CE sobre residuos [16] la “valorización” es cualquier operación cuyo resultado principal sea que el residuo sirva a una finalidad útil al sustituir a otros materiales que de otro modo se habrían utilizado para cumplir una función particular, o que el residuo sea preparado para cumplir esa función en la instalación o en la economía en general. Para la valorización energética, la utilización principal de los residuos será como combustible u otro modo de producir energía.

Hoy día se pueden emplear distintas tecnologías de valorización para convertir un residuo en energía. La mayor parte de ellas están basadas en tratamientos térmicos, como es el caso de la combustión, la gasificación o la pirólisis, aunque también se encuentran tecnologías como la digestión anaerobia o biometanación en el que el proceso biológico es el responsable de la conversión del residuo en energía.

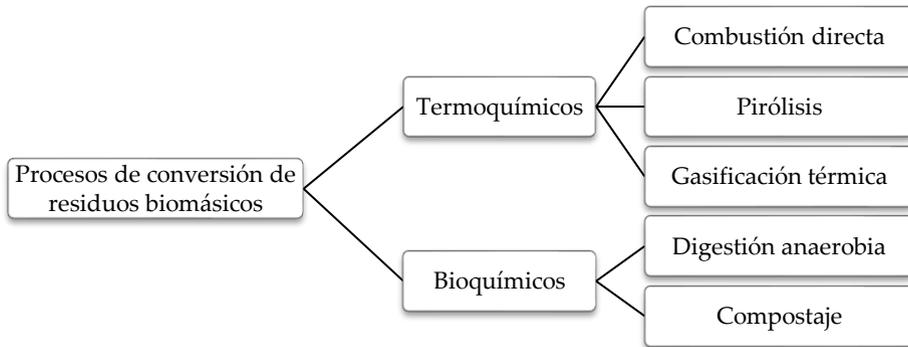


Fig. 1.1. Procesos de conversión más comunes para los residuos biomásicos en energía.  
Elaboración propia.

Cada una de estas alternativas de conversión presenta un nivel de desarrollo diferente en función de su aplicabilidad y/o aceptación social. En este sentido, la *digestión anaerobia* es uno de los procesos más empleados, seguido de la *combustión* de los residuos, por ser la tecnología más comúnmente extendida en aplicaciones industriales; y la *gasificación térmica*, la cual está experimentando un cambio de tendencia a nivel industrial, debido a las expectativas que en teoría ofrece para conseguir mejores rendimientos energéticos, y a la mayor aceptación social que presenta frente a la incineración de los residuos [17].

Por otra parte, la *generación de un nuevo combustible* a partir de residuos (CDR<sup>2</sup> o CSR<sup>3</sup>) y su aprovechamiento en plantas industriales como combustible sustitutivo, es otra de las alternativas para la gestión de los residuos que va cobrando interés con el paso del tiempo, al contribuir en gran medida a minimizar la generación de los mismos y cumplir con la jerarquía de residuos y objetivos de tratamientos definidos por la Unión europea [16].

Es posible que la solución para la gestión de los residuos no recaiga exclusivamente en la aplicación de una única tecnología de valorización, sino en una combinación que busque desarrollar un modelo de gestión adecuado en función de las características del residuo a tratar. La elección de una tecnología dependerá del tipo

<sup>2</sup> Combustible derivado de residuo (CDR).

<sup>3</sup> Combustible sólido recuperado (CSR). Especificaciones técnicas bajo normativa europea CEN/TC 343 sobre combustible sólidos recuperados.

de residuo o mezcla a valorizar, de la flexibilidad que presente la tecnología para adaptarse a las características del residuo, del nivel de desarrollo de ésta en cuanto a experiencia y madurez en aplicaciones de características semejantes a la que se desee implantar, y de la viabilidad económica del proceso de conversión seleccionado [17].

El aprovechamiento energético de un residuo biomásico requiere del análisis del potencial energético de dicha fuente en el entorno en que se proponga valorizar, así como del proceso de conversión final a realizar, y de las operaciones de acondicionamiento del residuo necesarias para su inclusión dentro del proceso de conversión y/o de la instalación final en la cual la energía vaya a ser recuperada. La maximización de la eficiencia en la conversión junto con la minimización del impacto ambiental asociado a los procesos de conversión seleccionados, serán condicionantes finales que habrá que considerar a la hora de proponer una alternativa de valorización energética para un residuo en particular [18].

El uso energético más extendido a nivel nacional y autonómico para el aprovechamiento de los residuos agrícolas es la generación de energía eléctrica a partir de la combustión directa de biomasa sólida, o mediante el biogás producido durante la digestión anaerobia de los residuos.

En la actualidad, Andalucía cuenta con 18 centrales eléctricas y cogeneraciones con biomasa con una potencia total instalada de 257 MWe, y 19 plantas de biogás de aproximadamente 31 MWe de potencia [19]. La siguiente tabla muestra las plantas de generación de energía eléctrica con biomasa en funcionamiento:

Tabla 1.2. Plantas de generación de energía eléctrica con biomasa en funcionamiento en Andalucía. Elaboración propia.

<b>Tipo residuo biomásico</b>	<b>Nº Plantas</b>	<b>Potencia (MW)</b>
Orujillo, astilla	10	123,6
Orujillo	1	5,7
Restos de invernadero	1	1,7
Poda de olivo	1	0,1
Astilla	3	93,0
Residuos de industria papelera	1	27,5
Poda de olivo, astilla	1	6,0

Tabla 1.3. Plantas de generación de energía eléctrica con biogás en funcionamiento en Andalucía. Elaboración propia.

<b>Tipo residuo</b>	<b>Nº Plantas</b>	<b>Potencia (MW)</b>
RSU	9	23,8
Aguas residuales	9	6,7
Purines de porcino	1	0,3

De todas las plantas instaladas en Andalucía con uso directo de residuos biomásicos para la generación de energía, tan sólo una trata con residuos agrícolas procedentes de invernaderos. Ésta, situada en el municipio de Níjar (Almería), genera 1,7 MWe a partir de la gasificación térmica de los mismos, combustionando posteriormente el gas generado en un sistema de caldera acuatubular y un conjunto de turbina-generador responsable de la producción de energía eléctrica.

El nuevo marco regulatorio para la generación de energía eléctrica a partir de renovables [20] y, en particular, a partir de fuentes de biomasa, introduce cambios radicales tanto en las retribuciones asociadas a la generación de energía, como en las específicas para las nuevas instalaciones de renovables, lo que ha supuesto el estancamiento de la ejecución de nuevos proyectos y la paralización de algunas de las plantas hasta el momento en funcionamiento, como es el caso de la instalación de gasificación anteriormente mencionada.

Debido a las modificaciones experimentadas en el marco regulador para las energías renovables, la inexistencia de plantas de generación de energía a partir de residuos agrícolas de invernadero, y el problema medioambiental asociado a la acumulación de dichos residuos en el medio natural, hace que resulte interesante una búsqueda de alternativas de aprovechamiento para este tipo de residuos. Esta búsqueda debe de estar enfocada, ya no en la generación de energía eléctrica, sino en la generación de una fuente de energía térmica útil para la industria, cuya demanda actual esté siendo cubierta por combustibles fósiles, y cuya integración del residuo dé lugar a una mejora tanto económica para la industria, como medioambiental para el medio natural.

### 1.1.3. Aprovechamiento energético de los residuos agrícolas de invernadero en plantas de cemento

La producción de cemento es un proceso de elevada demanda energética y gran emisor de gases de efecto invernadero. Un 30% de las emisiones totales de CO<sub>2</sub> registradas a nivel mundial proceden de la industria cementera, la cual emitió 1,35 Gt de este gas de los 13,14 Gt asociados al sector industrial [21].

Debido al impacto medioambiental que la industria del cemento presenta a nivel mundial, este tipo de sector cobra especial interés en cuanto a la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero se refiere. El uso de combustibles alternativos (AFRs) a los tradicionalmente utilizados, es creciente a medio y largo plazo (Fig. 1.2), destacando entre los más empleados, los disolventes, neumáticos, lodos de depuradoras y plásticos.

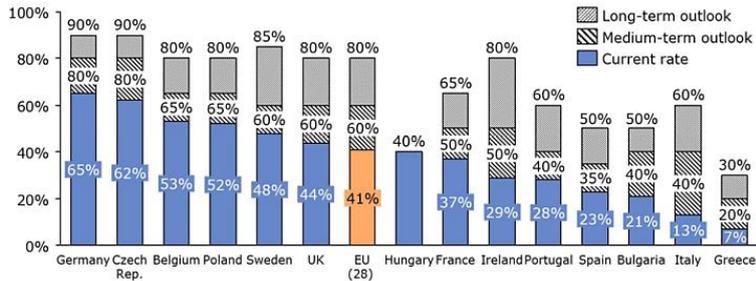


Fig. 1.2. Perspectivas medio – largo plazo del grado de co-procesamiento de residuos en plantas de cemento [22].

El uso de AFRs en la industria del cemento se traduce como una solución ecológica, efectiva y responsable, para el aprovechamiento de la energía contenida en los residuos derivados de otros sectores. Con ello, se persigue la sustitución de parte de los combustibles fósiles empleados en la operación diaria de planta, con objeto de mitigar el impacto ambiental asociado a su consumo. Adicionalmente, la posibilidad de utilizar residuos como combustibles alternativos para la industria, representa una alternativa segura al vertido de estos residuos que, en condiciones normales, se depositarían en vertederos o se someterían a un proceso de incineración sin

recuperación de energía [23].

La Fig. 1.3 representa la proporción de energía térmica consumida en las plantas de cemento, que es cubierta por combustible alternativos, frente al porcentaje de residuos que son depositados en vertederos. Cuanta mayor sea la recuperación de estos residuos, menor será su vertido al medio. De ahí la tendencia lineal descendente que se presenta en dicha figura. Países como Alemania, Bélgica, Polonia y República Checa presentan una tasa de recuperación superior al 50%, por encima de otros, como Francia (38 % aprox.), Irlanda (30% aprox.), Portugal (28 % aprox.) y España (24 % aprox.), donde este valor es inferior a la media europea calculada (40% aprox.).

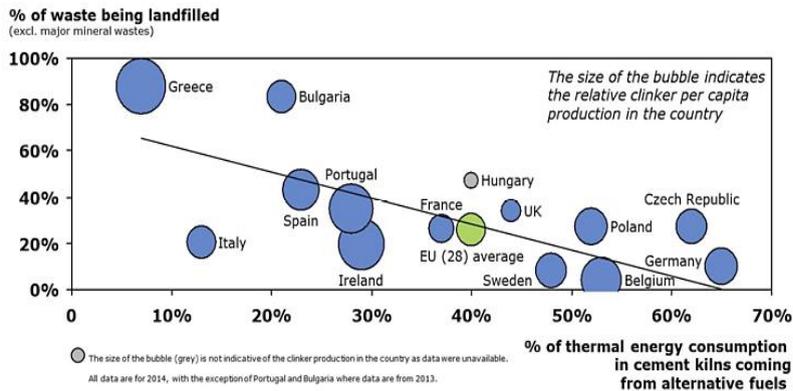


Fig. 1.3. Relación entre residuos depositados en vertederos y grado de co-procesamiento de residuos en plantas de cementos [22].

En este tipo de plantas, el mayor consumo de energía se localiza en el horno rotativo. La energía demandada en este equipo es la requerida para llevar a cabo las distintas reacciones químicas que darán lugar al clínker de cemento, base indispensable para la fabricación del producto principal de este tipo de instalaciones.

Esta energía es proporcionada mediante el empleo de combustibles de diversa naturaleza (carbón, fuel oil, coque de petróleo, biomasa, residuos, etc.), constituyendo aproximadamente un 50 % de los costes de fabricación de clínker [24]. Por este motivo, la selección de los combustibles más adecuados para cada instalación de producción debe pasar por una evaluación técnica y económica. Las altas temperaturas alcanzadas en los hornos de clínker, junto con la capacidad que presentan estos equipos para integrar la mayor parte de las impurezas y cenizas

generadas, tras el procesamiento de los combustibles al producto final, hacen de estas plantas unas instalaciones atractivas para la valorización de una gran diversidad de residuos [25].

Para asegurar una combustión completa de los combustibles introducidos y evitar emisiones no deseadas a la atmósfera, éstos deben ser alimentados en aquellos puntos de la planta que presenten condiciones de temperatura adecuadas. Dichos puntos se localizan en el quemador principal del horno de clínker, en un punto medio del mismo, en el conducto ascendente o en el precalcinador en el caso de que la instalación disponga de éste (Fig. 1.4).

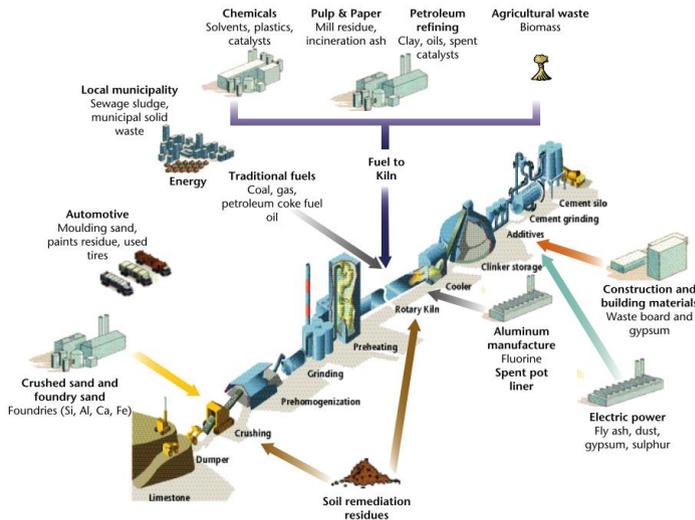


Fig. 1.4. Ejemplos de alimentación de combustibles alternativos y materia prima [26].

Ciertos residuos pueden ser introducidos en la planta con la propia alimentación. Aunque no es una práctica habitual, éstos podrían ser integrados como materia prima al proceso, siempre que no impliquen la emisión de gases potencialmente contaminantes. En estos casos, la mayor parte de las instalaciones requieren de modificaciones técnicas o nuevos equipos para poder introducir estos materiales en el sistema.

Con objeto de proteger al medio ambiente y evitar la transmisión de contaminantes de un medio a otro, se imponen específicamente para cada instalación unos valores límites en diferentes sectores ambientales (atmósfera, agua, suelos, etc.), entre los que se encuentra la gestión de los residuos. Estos límites quedan reflejados en la denominada *Autorización Ambiental Integrada (AAI)*, documento que debe respetar la normativa ambiental vigente en el momento de dicha solicitud, y que debe ser requerido por la propia instalación y evaluado y aprobado por el órgano competente [27].

La aceptación de un residuo como AFR o como materia prima en una planta de cemento, conlleva la evaluación de una serie de parámetros relacionados con las características químicas y físicas del residuo que se desea integrar en el proceso. Estos parámetros influyen indirectamente en ciertos aspectos de la operación, como puede ser el funcionamiento adecuado del horno, las emisiones de gases contaminantes y la calidad del producto obtenido. Por ello, éstos deben ser constantemente supervisados y controlados con el fin de minimizar un efecto negativo sobre la eficiencia de funcionamiento del mismo (Tabla 1.4).

Tabla 1.4. Parámetros supervisados y controlados durante la incorporación de un nuevo combustible en una planta de cemento.

<b>Aspectos del proceso</b>	<b>Parámetros supervisados y controlados</b>
Operación del horno	▪ Contenido de elementos volátiles (álcalis, sulfatos y cloruros)
	▪ Poder calorífico de los combustibles
	▪ Contenido en agua de los combustibles y de la materia prima
	▪ Contenido y características de las cenizas de los combustibles
Emisiones de gases contaminantes	▪ Composición química de los combustibles
	▪ Contenido de cloruros en los combustibles
	▪ Contenido de metales pesados en los combustibles
	▪ Contenido de azufre en los combustibles
Calidad del producto	▪ Óxido de calcio (CaO) – C
	▪ Sílica (SiO <sub>2</sub> ) – S
	▪ Alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) – A
	▪ Óxido de hierro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) - F

**El efecto que puede provocar la entrada inadecuada de constituyentes procedentes de nuevos combustibles sobre el clínker y el cemento producido, ha sido y es objeto de estudio en diversos trabajos de investigación [28]–[31]. Sin embargo, otros aspectos relacionados con el impacto de la entrada de dichos constituyentes sobre la eficiencia energética y operacional de la instalación no han cobrado relevancia entre los trabajos de investigación desarrollados, aunque sí interés en el ámbito particular de este sector.**

Por ello, la **búsqueda de herramientas centradas en el análisis de este aspecto** se hace fundamental, y es **con esta perspectiva**, con la que **se desarrolla parte de las actividades que constituyen esta Tesis Doctoral.**

Una entrada excesiva de elementos volátiles en el sistema de producción, podría provocar que parte del material introducido en la instalación, pierda fluidez y se pegue en las paredes de los equipos, causando problemas de bloqueo en las salidas de los mismos y, por tanto, provocando una reducción de la eficiencia operativa de la instalación [26].

## **1.2. Antecedentes**

Los planes de acción estratégica sobre la gestión de los restos agrícolas en la horticultura andaluza, publicados en 2006 por la Junta de Andalucía a través de sus diferentes Consejerías; junto a los incentivos asociados a la puesta en marcha de estas medidas, hacen que el interés de este trabajo cobre relevancia incluso para sectores industriales con un gran impacto a nivel mundial, como es el caso de la industria del cemento.

Los residuos agrícolas procedentes de invernaderos se caracterizan por ser un tema poco conocido, y tal vez por ello, poco estudiado desde el punto de vista social, económico, ambiental y jurídico. La escasez de información sobre los costes reales de gestión, las posibilidades de sustitución de insumos, las presiones legales y comerciales ejercidas sobre este sector, las evaluaciones de casos particulares, la situación general en la mayor parte de las zonas de España, la dimensión organizativa y social, la percepción y la sensibilidad que tienen los agricultores al respecto, son aspectos prácticamente inexistentes en las contribuciones publicadas [13].

Esta tesis doctoral propone cubrir parte del vacío informativo existente en esta materia, con el objetivo principal de minimizar uno de los graves problemas a los que se enfrenta la industria agrícola almeriense como consecuencia de la inadecuada gestión de sus residuos agrícolas. Particularmente para estas zonas, se pretende priorizar la búsqueda de alternativas de valorización que reporten unos usos complementarios de los residuos, diferentes a los históricamente desarrollados hasta el momento, y a partir de los cuales, sea posible resolver el problema medioambiental al que se enfrenta esta provincia. En este sentido, la recuperación de la energía a partir de la transformación de estos residuos en un combustible adecuado para su uso en la industria del cemento se proyecta como una de las posibles soluciones para conseguir alcanzar parcialmente estos objetivos.

Una de las empresas líder en el sector del cemento, encabeza desde hace varios años una estrategia centrada en la valorización de residuos en todos sus centros productivos. Dicha estrategia está enfocada en el uso de estos materiales como combustibles alternativos en el horno de clínker, y/o en la reutilización de los mismos como materia prima para la producción de cementos normalizados.

El interés mostrado por esta empresa ante la posibilidad de recuperar los residuos agrícolas de invernadero en una de sus instalaciones situada en la provincia de Almería, hace que el trabajo que se propone desarrollar en esta tesis doctoral cobre una mayor relevancia, pues los resultados derivados de esta investigación contribuirían, no sólo a alcanzar una mejora medioambiental vinculada a la reducción del volumen de residuos agrícolas acumulados en esta provincia, sino también a disminuir los costes de producción de dicha instalación y amortiguar los niveles de emisión establecidos para dicha empresa (ahorro en derechos de emisión).

Parte de las tareas desarrolladas a lo largo de este trabajo de investigación ha contado con la participación de expertos trabajadores en la instalación de producción objeto de estudio, y con la colaboración de los profesionales que encabezan una de las plantas de tratamiento de residuos más importantes en la provincia de Almería. Ésta última ha sido la responsable de proporcionar las distintas muestras de residuos agrícolas de invernadero evaluadas a lo largo de este proyecto.

El desarrollo de este trabajo de investigación ha contado con financiación procedente de la propia instalación de producción de clínker interesada en la valorización de estos residuos; de la *Corporación Tecnológica de Andalucía - CTA* [32], [33]; y de las *ayudas del V Plan Propio que la Universidad de Sevilla* (Contrato pre-doctoral).

La presente tesis doctoral se enmarca en el *programa de doctorado en Ingeniería Energética Química y Ambiental del Plan 2011*, del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Sevilla. Se desarrolla en el seno del grupo de Ingeniería de Procesos de este Departamento (TEP-135), contando con el apoyo del Departamento de Ingeniería Energética de esta misma universidad.

Por un lado, el Departamento de Ingeniería Química y Ambiental cuenta con una gran experiencia en el campo de la valorización y gestión de residuos desde un punto de vista material, así como de la conversión termoquímica de combustibles y del control de la contaminación atmosférica.

Por otro lado, el Departamento de Ingeniería Energética presenta un gran historial en la gestión de la energía en procesos industriales.

En este contexto, y empleando la experiencia y conocimientos que avalan a ambos departamentos, se llevan a cabo los distintos estudios presentados a lo largo de este documento.

### 1.3. Objetivos

El objetivo principal perseguido en esta tesis doctoral es **analizar el potencial que presentan los residuos agrícolas procedentes de los invernaderos del poniente almeriense, para ser valorizados como combustible alternativo en una planta de producción de clínker** de cemento, situada en la provincia de Almería.

Para conseguir este objetivo se propone la realización de diversas labores encaminadas a:

1. **Caracterizar los residuos agrícolas** que se procesan en la planta de gestión de residuos ubicada en la provincia de Almería.
2. **Evaluar** el procesado de los residuos agrícolas de invernaderos a través del uso de **distintas alternativas de conversión, para generar un combustible susteptible de ser empleado** como fuente de energía térmica **en la industria del cemento (CDRs)**.
3. **Analizar la viabilidad técnica y económica asociada a la incorporación** de una

cierta cantidad **de los combustibles generados, al mix de combustibles utilizado en la instalación de producción de clínker objeto de estudio**. Para ello, se plantea el **desarrollo de una herramienta de análisis para evaluar con carácter predictivo**, el efecto de dicha incorporación sobre la operación de la planta (**riesgos de aparición de incrustaciones, pegaduras, o bloqueos del sistema**).

Con el primero de los objetivos específicos se pretende dar a conocer el potencial energético asociado a los residuos generados en ámbito nacional, autonómico y provincial; e incentivar el aprovechamiento de los mismos mediante la búsqueda de tecnologías de conversión que permitan obtener un combustible adecuado para ser empleado como fuente de energía térmica en la industria del cemento. Por otro lado, los resultados obtenidos en esta etapa permitirán conocer las necesidades de acondicionamiento que presentan dichos residuos, y plantear de forma adecuada el estudio de las distintas alternativas de conversión propuestas (combustión directa de los residuos; gasificación térmica de los mismos; y digestión anaerobia).

En el segundo de los objetivos específicos se propone el estudio de cada una de las tecnologías de conversión anteriormente enumeradas, dstando la calidad de los combustibles generados a partir de los residuos agrícolas considerados, de cara a su uso como sustituto del combustible fósil tradicional utilizado en la planta de producción de clínker objeto de estudio (coque de petróleo).

Por último, el tercer objetivo específico se desarrolla con el fin de evaluar el interés de valorizar cada uno de los combustibles generados a partir de los residuos, en la planta de producción de clínker objeto de estudio. Para ello, y de cara a estudiar el efecto que sobre la operación presenta una modificación en el mix de combustible normalmente utilizado en la planta, se propone desarrollar una herramienta de análisis haciendo uso de las técnicas de minería de datos. Su aplicación permitirá conocer de forma predictiva, las posibles inestabilidades que podrían generarse en la planta fruto de la aparición de incrustaciones, pegaduras o bloqueos del sistema.

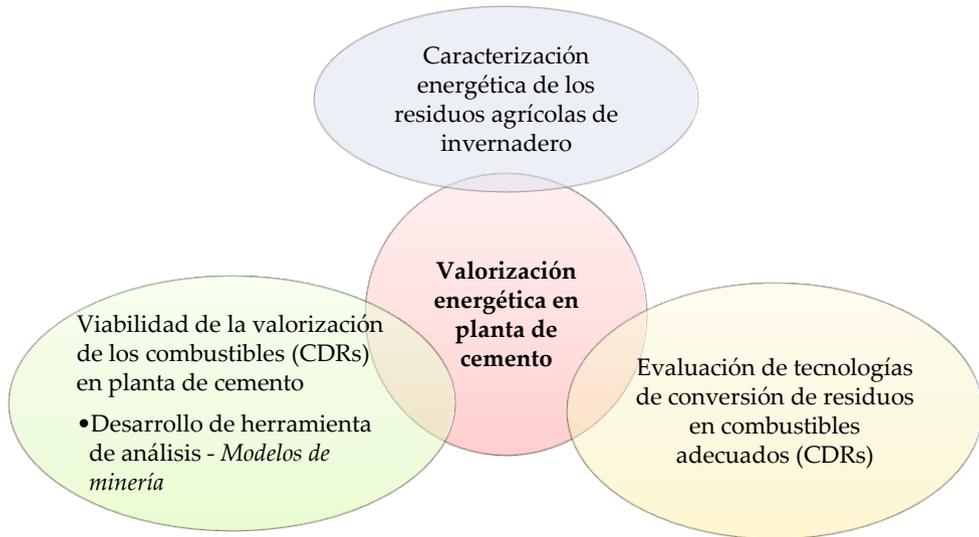


Fig. 1.5. Objetivo principal y objetivos específicos.

## 1.4. Organización del trabajo

La tesis doctoral se estructura en tantos bloques como objetivos específicos se han definido (Fig. 1.6).

El primer bloque lo constituye el *capítulo 2*, en el que se describen todos los estudios llevados a cabo para conseguir una adecuada y completa *caracterización de los residuos agrícolas de invernadero*. De ella depende el desarrollo de las actividades relacionadas con la conversión de estos residuos en un combustible adecuado para la industria, mediante el uso de las tecnologías de combustión, gasificación y digestión anaerobia.

La evaluación de cada una de estas tres tecnologías ocupa los *capítulos 3, 4 y 5* de este trabajo, conformando dichos capítulos el segundo bloque de la tesis doctoral. El nivel de análisis empleado para el estudio de estas tecnologías depende de los recursos disponibles en el momento de dicha evaluación. De esta forma, la *combustión* es evaluada a escala de laboratorio mediante la definición y análisis de un conjunto de

operaciones destinadas a pretratar los residuos agrícolas de invernadero que se proponen introducir en el horno de clínker; la *gasificación térmica* es analizada mediante ensayos de laboratorio en el gasificador piloto disponible en los laboratorios de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería, y haciendo uso de un modelo de simulación adaptado para este caso en particular; y la *digestión anaerobia* es estudiada mediante la aplicación de modelos teóricos sencillos partiendo de la caracterización de los residuos agrícolas de invernadero.

El tercer bloque lo forma el *capítulo 6*, en el que se recoge el desarrollo de una metodología de análisis a partir de la cual, se construyen los modelos de minería utilizados para evaluar la viabilidad técnica asociada a la valorización de los combustibles derivados de los residuos, generados de cada una de las tecnologías de conversión analizadas. Estos modelos se elaboran haciendo uso del *software de análisis predictivo SPSS Clementine 12.0*, facilitando, de esta forma, el uso de las distintas técnicas de análisis empleadas para la obtención de los mismos. Junto a ello, se presenta el análisis realizado para estimar el beneficio económico vinculado a la sustitución de parte del combustible fósil empleado en la instalación objeto de estudio, por cada uno de los combustibles anteriormente generados.

Por último, el *capítulo 7* presenta las conclusiones principales obtenidas de todos los estudios presentados a lo largo de este documento.

## 1.5. Carácter innovador

El carácter innovador de esta tesis doctoral se manifiesta a lo largo de los diferentes estudios realizados en el marco de este trabajo.

Hasta el momento **no se ha identificado ningún desarrollo centrado en la producción de un combustible derivado de residuos agrícolas de invernadero**, como los evaluados en el presente trabajo. De igual manera, **tampoco se han hayado estudios orientados a analizar el uso de residuos similares a los estudiados en este trabajo, como combustible alternativo en una planta de cemento.**

Las **tecnologías de conversión** analizadas en este proyecto, son comúnmente utilizadas para la *generación de energía* eléctrica a partir de la transformación de diferentes tipos de residuos. La novedad asociada a este aspecto recae, no solo en el empleo de un residuo de distinta naturaleza a los utilizados hasta el momento, sino también en valorizar el producto obtenido **como fuente de energía térmica para**

**la industria.**

**No se conocen sistemas de acondicionamiento de residuos enfocados a minimizar la cantidad de cloro presente en residuos sólidos de carácter biomásicos.** En este sentido, este trabajo establece un conjunto de operaciones capaces de eliminar hasta el 50,0% del cloro contenido en el residuo original.

**Se desconoce** la existencia de **estudios de gasificación térmica de residuos, como los evaluados** en este trabajo.

En cuanto a los **estudios de digestión**, al igual que para el caso de la gasificación, **no se conoce aplicación alguna que cuantifique la calidad energética**, asociada al **biogás generado del procesado de residuos como los analizados** en esta tesis.

Finalmente, la innovación en este trabajo queda claramente manifestada con el **desarrollo de una herramienta de análisis para evaluar, con carácter predictivo, el impacto que**, sobre la operación, **causa la valorización de los residuos en una planta de producción de clinker** (aparición de incrustaciones, pegaduras o bloqueos del sistema). La *aplicación de modelos de minería* en la industria del cemento es, sin duda, una novedad, y ésto queda avalado por la inexistencia de desarrollos en este campo, en instalaciones semejantes a la evaluada en este trabajo.

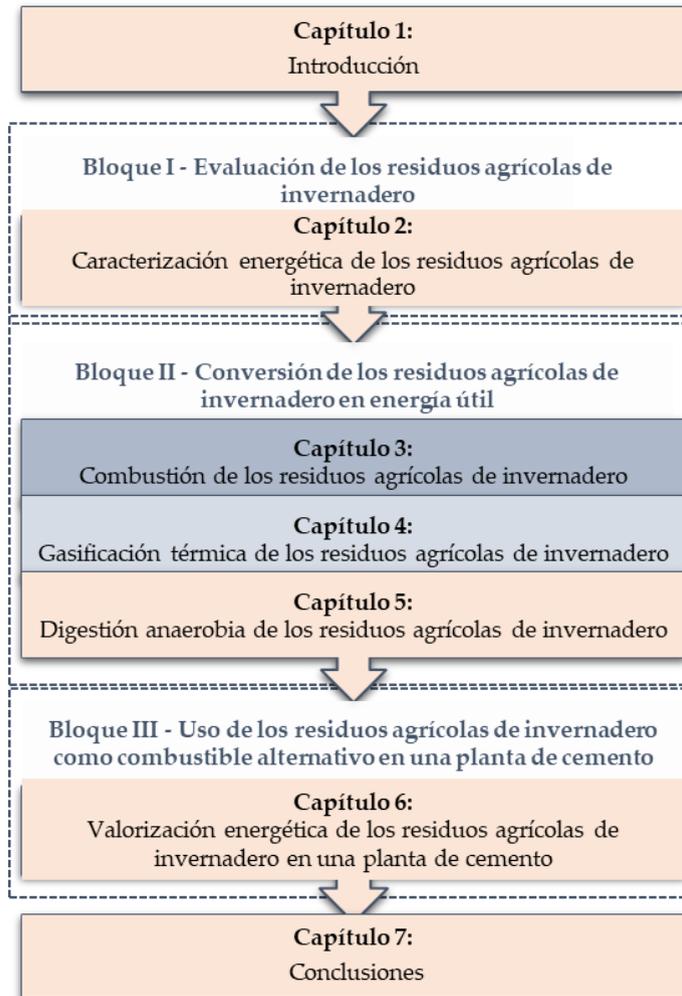


Fig. 1.6. Estructura del contenido desarrollado a lo largo de la tesis doctoral.

## 2. CARACTERIZACIÓN ENERGÉTICA DE LOS RESIDUOS AGRÍCOLAS DE INVERNADERO

---

### 2.1. Introducción

Se denomina biomasa agrícola secundaria o residuo agrícola, a los restos vegetales producidos durante los tratamientos aplicados a los cultivos. La paja tras la cosecha del cereal, los restos de poda, los arranques de las cepas para la renovación de la vid, etc., son ejemplos de este tipo de biomasa [34].

Para el caso que nos ocupa, se denomina *residuo agrícola de invernadero (RAI)*, a los restos vegetales originados tras la finalización de los cultivos desarrollados en la agricultura intensiva de invernadero. Estos residuos, por el simple hecho de proceder del desarrollo de una actividad agrícola con una alta productividad, llevan asociada la ventaja de estar disponibles a lo largo de todo el año. Otras características asociadas tanto al aprovechamiento energético de estos residuos, como a su manejo, se presentan en la Tabla 2.1.

La producción estacional de estos residuos, junto con la dispersión asociada a su generación, dificulta la fase de recolección y acopio de los RAI. Una producción estacional necesita de los medios adecuados para hacer frente a los picos de producción generados a lo largo del año, y una generación dispersa requiere del diseño de una red de transporte apropiada, para que los costes asociados a los mismos no hagan inviable la recuperación de los residuos.

Tabla 2.1. Características principales de los residuos agrícolas de invernaderos [34], [35] .

<b>Aprovechamiento energético</b>	<b>Manejo</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Se producen de manera estacional</li> <li>• La recolección y el acopio de los residuos puede ser muy difícil (producción dispersa)</li> <li>• Tienen un elevado contenido de humedad</li> <li>• Presentan una cantidad de cloro elevada</li> <li>• El contenido de cenizas presentes en los residuos puede ser considerable</li> <li>• Imposición de precios inviables por parte de los agricultores ante las expectativas del aprovechamiento de los residuos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Heterogeneidad de los residuos generados (diversidad de cultivos)</li> <li>• Presencia de otros materiales, como los hilos de polietileno, piedras, plásticos, etc.</li> <li>• Dificultad en el transporte y almacenamiento de los residuos (Producción dispersa)</li> <li>• Generación de residuos concentrada en momentos puntuales del año</li> </ul>

La valorización energética de cualquier residuo o biomasa requiere de una caracterización completa de los recursos con el objetivo de prever el comportamiento de estos, ante las diferentes etapas involucradas en su uso como fuente de energía. Esta caracterización debe contemplar desde la evaluación del potencial energético asociado a los residuos o biomasa (tep/año), hasta el análisis de los parámetros físico-químicos y energéticos asociados a los mismos [34], [36].

El 80% de las desviaciones de los resultados de los análisis respecto a su valor real, está asociado al muestreo de los residuos o biomasa, un 15% a la preparación de las muestras, y un 5% a los análisis de laboratorio [37]. La definición de un procedimiento para la toma de muestra es necesario, para conseguir disminuir el porcentaje de desviación asociado al menos a la toma y preparación de muestras, y para hacer que todas y cada una de ellas sean tomadas siguiendo un patrón común [38]. El diseño de un protocolo de toma de muestra comienza por definir los objetivos perseguidos, el tipo de muestra a tomar, el procedimiento operativo, el método de preservación de las muestras, y la forma de envío y etiquetado de las mismas [39].

Para evaluar energéticamente los residuos o biomasa, es necesario definir un conjunto de parámetros físicos, químicos y energéticos. El valor de cada uno de estos parámetros es obtenido siguiendo los métodos estandarizados o normas específicas definidas para ello.

Tabla 2.2. Parámetros físicos, químicos y energéticos de la biomasa [34].

<b>Parámetros físicos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Densidad aparente y real</li> <li>▪ Humedad</li> <li>▪ Contenido de cenizas</li> <li>▪ Distribución granulométrica</li> </ul>
<b>Parámetros químicos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Análisis elemental</li> <li>▪ Análisis inmediato</li> <li>▪ Composiciones estructurales</li> <li>▪ Composiciones de cenizas</li> <li>▪ Fusibilidad de las cenizas</li> </ul>
<b>Parámetros energéticos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Poder calorífico</li> </ul>

Los valores de los parámetros físicos influyen en la selección y el diseño de los equipos de manejo del material o en la necesidad de pretratamiento de estos, mientras que los asociados a los parámetros químicos y energéticos determinan, respectivamente, el comportamiento de los residuos o biomasa durante su proceso de transformación química y termoquímica, o la cantidad de energía aprovechable a partir de los mismos.

En este capítulo se establece y define, en un primer lugar, el desarrollo experimental llevado a cabo para caracterizar energéticamente los residuos agrícolas de invernadero (RAI), y, en un segundo lugar, se detallan los resultados obtenidos en cada una de las fases establecidas dentro de dicho desarrollo.

## 2.2. Desarrollo experimental

Para el caso que nos ocupa, la caracterización energética de los RAI se lleva a cabo siguiendo las etapas que se definen en la Fig. 2.1.

En la primera de las etapas - *'Evaluación del potencial energético'*-, se evalúa la capacidad energética asociada a los residuos agrícolas de invernadero a nivel nacional, autonómico y provincial, centrándonos, para este último, en el lugar de procedencia de los residuos evaluados en este trabajo, Almería. El desarrollo de esta

primera fase pone de manifiesto el gran volumen de residuos generados en nuestro país a lo largo de un año, y el interés de encontrar alternativas que permitan aprovechar el potencial energético asociado a dicha generación.

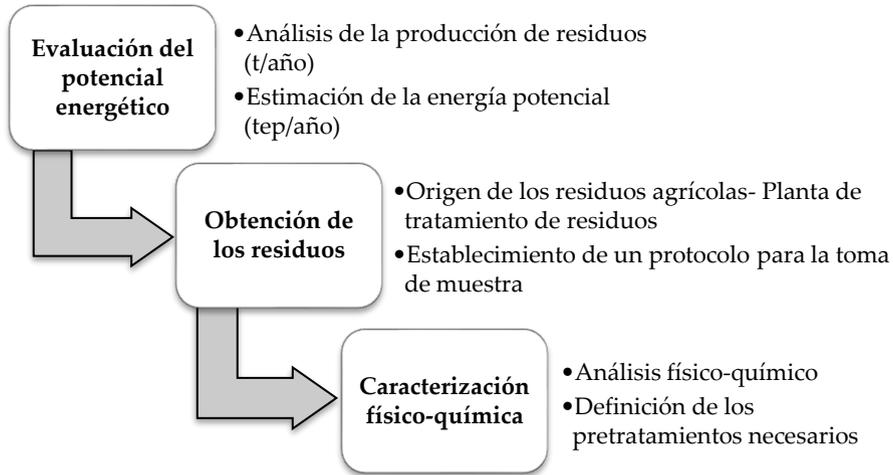


Fig. 2.1. Etapas para caracterización energética de los RAI.

En la segunda de las etapas – ‘*Obtención de los residuos*’-, se establece un protocolo para la recogida de muestras representativas de los residuos agrícolas de invernadero, recibidos en una planta de tratamiento de residuos situada en la provincia de Almería. El número de muestras a tomar y la periodicidad entre cada una de ellas, se establecen con el propósito de evaluar el carácter estacional que presenta este tipo de residuos a lo largo del año.

El desarrollo de la tercera etapa – ‘*Caracterización físico-química*’- es de vital importancia si se pretende buscar una alternativa eficiente para la valorización energética de los residuos. Esta caracterización se realiza mediante la determinación de una serie de parámetros físicos, químicos y energéticos, bajo la normativa existente de caracterización de biocombustibles sólidos (Tabla 2.3).

Tabla 2.3. Métodos estandarizados para la caracterización de biocombustibles sólidos.

	<b>Código referencia</b>	<b>Título</b>
Preparación de las muestras	UNE-EN 14780:2012	<i>Biocombustibles sólidos. Preparación de muestras.</i>
Poder calorífico	UNE-EN 14918:2011	<i>Biocombustibles sólidos. Determinación del poder calorífico.</i>
Contenido de humedad	UNE-EN ISO 18134-1:2016	<i>Biocombustibles sólidos. Determinación del contenido de humedad. Método de secado en estufa. Parte 1: Humedad total. Método de referencia.</i>
	UNE-EN ISO 18134-3:2016	<i>Biocombustibles sólidos. Determinación del contenido de humedad. Método de secado en estufa. Parte 3. Humedad de la muestra para análisis general.</i>
Determinación de materia volátil	UNE-EN ISO 18123:2016	<i>Biocombustibles sólidos. Determinación del contenido en materia volátil.</i>
Determinación cenizas	UNE-EN 14775:2010	<i>Biocombustibles sólidos. Método para la determinación del contenido en cenizas.</i>
	UNE-EN ISO 16968:2015	<i>Biocombustibles sólidos. Determinación de elementos minoritarios.</i>
	UNE-EN ISO 16967:2015	<i>Biocombustibles sólidos. Determinación de elementos mayoritarios.</i>
Análisis elemental	UNE-EN 15104:2011	<i>Biocombustibles sólidos. Determinación del contenido total de carbono, hidrógeno y nitrógeno. Métodos instrumentales.</i>
	UNE-EN ISO 16994:2015	<i>Biocombustibles sólidos. Determinación del contenido total de azufre y cloro.</i>

### 2.2.1. Evaluación del potencial energético

En general, para llevar a cabo la evaluación de un recurso en una zona en particular, hay que distinguir el tipo de recurso que desea ser estudiado. Básicamente, existen tres categorías: (1) Recursos potenciales o existentes; (2) Recursos disponibles; y (3) Recursos utilizables.

Con el primero de ellos, se hace referencia a los recursos existentes en un área en particular sin considerar otros usos de los mismos, mientras que, con el segundo, nos referimos a aquellos recursos que podrían utilizarse una vez descontados los consumos actuales. Como recursos utilizables se entenderá, a aquellos recursos

disponibles que pueden ser usados por razones de propiedad, criterios ambientales, accesibilidad o capacidad técnica de recogida [34].

En función de la información disponible, y de la existencia o no de actividades generadoras de dicho recurso, la evaluación de los mismos puede llevarse a cabo haciendo uso de diferentes métodos.

Tabla 2.4. Selección del método más adecuado para la evaluación de un recurso.

Q1	Q2	Tipo de evaluación
No	No	Método 1 – Evaluación basada en modelos
Sí	No	Método 1 – Evaluación basada en modelos
		Método 2 - Evaluación con ecuaciones
No	Sí	Método 1 – Evaluación basada en modelos
		Método 2 - Evaluación con ecuaciones
		Método 3 - Evaluación con ratios
Sí	Sí	Método 3 - Evaluación con ratios

La Tabla 2.4. se presenta como herramienta de ayuda para seleccionar el método de evaluación más acertado para estimar la producción de residuos agrícolas a diferentes escalas territoriales (nacional, autonómico y provincial), apoyado en la afirmación o negación de las siguientes cuestiones [34]:

- **Q1:** ¿El recurso objeto de estudio está siendo actualmente generado y/o producido?
- **Q2:** ¿Existen bases de datos, estadísticas o inventarios del sector generador del recurso objeto de estudio?

El método 3 de evaluación, lleva implícito la definición y valoración de ratios que permitan calcular la cantidad de residuos generados en función de los datos disponibles. En general, los índices más empleados son:

- El RRS (t/ha·año) o Ratio de Residuo por unidad de Superficie.
- El RRP (t/t·año) o Ratio de Residuo por unidad de Producto producido.

Estas ratios pueden obtenerse por conversaciones con agricultores y expertos, medidas en campo, o asumiendo valores promedios obtenidos de bibliografía. En

este caso en particular, y considerando que este método es el más adecuado para estimar el potencial energético asociado a los RAI, el valor de la ratio RRS ( $t_{Res}/ha$ -año) se establece tras el análisis de diversos estudios publicados sobre la producción de residuos agrícolas en la zona del Poniente Almeriense [35], [36]. La ratio RRP ( $t_{Res}/t_{Cult}\cdot$ año) se calcula una vez es conocida la RRS, haciendo uso de los datos de superficie (ha) y producción (t) anual disponibles en la página web de la Consejería de Agricultura de la Junta de Andalucía [40].

Ecuación 2.1. Cálculo de la ratio RRP asociado a los residuos agrícolas de invernadero.

$$RRP \left( \frac{t_{Res}}{t_{Cult} \cdot \text{año}} \right) = RRS \left( \frac{t_{Res}}{ha \cdot \text{año}} \right) \cdot S \left( \frac{ha}{\text{año}} \right) \cdot P \left( \frac{t_{Cultivo}}{\text{año}} \right)^{-1}$$

A partir de las ratios y conocidos los valores de superficie y producción de los distintos cultivos que constituyen la mezcla de residuos agrícolas, a nivel nacional, autonómico y provincial, se estima la cantidad de RAI generados (t/año) en España, Andalucía y Almería. Con este valor, el potencial energético ( $PE_{Res}$ ) puede ser calculado mediante la Ecuación 2.2.

Ecuación 2.2. Cálculo del potencial energético de los RAI.

$$PE_{Res_x} \left( \frac{tep}{\text{año}} \right) = Res_x \left( \frac{kg}{\text{año}} \right) \cdot PCI_{Res} \left( \frac{kcal}{kg} \right) \cdot 10^{-7}$$

Donde:

- $PE_{Res_x}$ , es el potencial energético de los residuos frescos expresado en tep/año, y evaluado a un nivel territorial 'x' (x: nacional, autonómico y provincial).
- $Res_x$ , es la cantidad de residuos fresco producido en kg/año, a nivel territorial 'x' (x: nacional, autonómico y provincial).
- $PCI_{Res}$ , es el valor medio del poder calorífico inferior de los residuos frescos, expresado en kcal/kg en base húmeda.

Hay que considerar que, según los objetivos marcados para la evaluación del potencial energético de los residuos, la recabación de datos puede ser diferente. No

es lo mismo realizar un análisis a nivel nacional o regional para conocer el potencial de un recurso en una zona, que un estudio concreto para, por ejemplo, abastecer de combustible a una central térmica. En función del nivel de observación perseguido, pueden generarse bases de datos a partir de la evaluación de zonas, como un país, una región o una provincia, o bases de datos que contemplen los recursos disponibles en un área a lo largo de un horizonte de tiempo similar a la vida útil de un proyecto en concreto.

El valor del  $PCI_{Res}$  será obtenido en un primer momento de bibliografía, asumiendo que la mezcla de residuos agrícolas asociados a dicho valor, presenta características semejantes a los evaluados en este trabajo. Posteriormente, y una vez sean caracterizados energéticamente los mismos, se recalculará dicho potencial y se analizarán las posibles diferencias.

En la Fig. 2.2. se establece la metodología de trabajo desarrollada para estimar el potencial energético de los residuos agrícolas de invernadero en España, Andalucía y Almería, provincia desde donde proceden los residuos evaluados en esta Tesis Doctoral.

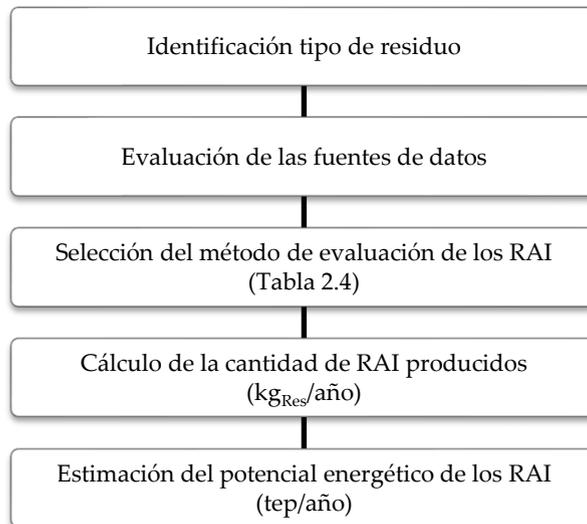


Fig. 2.2. Metodología para la evaluación del potencial energético de los RAI.

## 2.2.2. Obtención de los residuos

Las muestras de residuos agrícolas de invernadero se obtienen de la planta de tratamiento de residuos situada en la provincia de Almería.

Actualmente, esta instalación trata aproximadamente 600.000 t/año de residuos derivados de los invernaderos situados en sus alrededores (metales, plásticos, residuos vegetales, rafia, cartón, papel, etc.), los cuales son debidamente tratados y transformados en un compost vegetal, a partir de la materia orgánica que reciben diariamente. El 90% de los residuos recepcionados corresponden a una mezcla de residuos vegetales, procedentes de destríos y de la retirada de frutos tras la finalización de los diferentes cultivos (Fig. 2.3). Parte de estos residuos vienen acompañados de rafia de polipropileno (Fig. 2.4), que es necesario separar para poder obtener un compost vegetal de alta calidad.



Fig. 2.3. RAI recepcionados en la planta de tratamiento de residuos.



Fig. 2.4. Rafia contenida en los RAI tras su trituración en la planta de tratamiento de residuos.

Los RAI recepcionados en la planta de tratamiento de residuos, son almacenados a la intemperie, para ser sometidos, posteriormente, a un triaje, a partir del cual se elimina gran parte de las impurezas que este residuo contiene; un triturado, para reducir el tamaño de las partículas y facilitar el proceso de compostaje; y un cribado, con objeto de separar los restos vegetales de la rafia que lo pueda acompañar.

Para conseguir una caracterización representativa de los RAI, se establece un protocolo de toma de muestras. Previo a su desarrollo, es necesario definir cómo se va a llevar a cabo la recogida de estos residuos, es decir, cuál va a ser el punto de muestreo dentro de la línea de proceso de producción de compost vegetal, cómo se constituye la pila de residuos sobre la cuál se van a tomar las muestras, cuántos lotes de residuos son necesarios preparar, qué cantidad de RAI contendrá cada uno de ellos, cómo se van a preservar y enviar las muestras recogidas, etc.; para lo cual, es indispensable tener definido de forma clara, cuál es el objetivo que se persigue.

La principal motivación para establecer un patrón común para la toma de muestras de residuos en la planta de tratamiento de residuos, es conseguir resultados de composición de cada una de las muestras tomadas, que permitan analizar el efecto que sobre dicha composición, podría provocar la estacionalidad de estos residuos a lo largo de un año. De esta forma, podríamos asegurar que cualquier variación existente entre dichos resultados, no es provocada ni por el proceso de toma de muestra, ni por la preparación de las mismas, sino por acciones extrínsecas a dicha etapa (formas de recolección de los RAI en el lugar de origen, condiciones climatológicas en el momento de la toma de muestra, etc.).

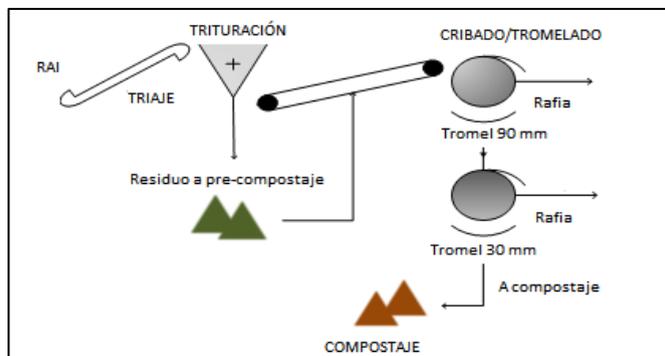


Fig. 2.5. Esquema del proceso de producción de compost vegetal a partir de los RAI.

La Fig. 2.5 muestra la línea del proceso de producción de compost vegetal llevada a cabo en la planta de tratamiento de residuos. Los residuos son recepcionados en camiones, y almacenados a la intemperie hasta su posterior triaje y triturado. La mayor parte de las impurezas contenidas en los residuos (plásticos, fitosanitarios, alambres, pinzas, etc.), son eliminadas en esta primera fase de cribado. Tras la trituración de éstos, los residuos son acopiados durante un tiempo determinado, comenzando la denominada fase de pre-compostaje. Seguidamente, son cribados en dos trómeles situados en línea y con diferente tamaño de luz de malla ( $D_p = 90 \text{ mm}$  y  $D_p = 30 \text{ mm}$ ), con el propósito de obtener un residuo libre de rafia para posterior compostaje.

Para evitar posibles alteraciones en la composición de los residuos, derivado del deterioro de las propiedades de éstos durante la fase de pre-compostaje, se decide establecer el punto de muestreo justo después de la trituración. De esta forma, las diferentes muestras serán tomadas sobre la superficie de la pila que forma la acumulación de los RAI tras la reducción de su tamaño (Fig. 2.6).



Fig. 2.6. Pila de RAI tras su trituración en la planta de tratamiento de residuos.

Para definir la cantidad de RAI contenida en cada una de las muestras ( $\text{kg}_{\text{RAI/muestra}}$ ), es necesario plantear previamente qué es lo que se pretende hacer con cada una de ellas. En este sentido, se persigue:

- 1- Caracterizar las muestras de residuos, tal y como se reciben en el laboratorio.
- 2- Realizar ensayos de pretratamiento de los residuos, con el fin de acondicionarlos para facilitar su uso como combustible alternativo en una

planta de cemento. Las muestras de residuos ensayadas serán posteriormente caracterizadas, para evaluar la eficacia de los pretratamientos ensayados respecto a la muestra sin pretratar (muestra testigo).

- 3- Realizar ensayos de gasificación térmica de los residuos, para caracterizar energéticamente el gas obtenido, y valorar su uso como combustible alternativo en una planta de cemento.

Cada uno de los ítems anteriores, precisa de una cantidad mínima de residuo para poder llevarse a cabo. Será el número de parámetros físicos, químicos y energéticos que deseen analizarse, junto con el número de ensayos de pretratamiento y de gasificación térmica que se realicen, lo que determine la cantidad mínima de RAI que debe contener cada una de las muestras que se reciban en el laboratorio.

En cuanto al número de muestras necesarias para el desarrollo de este trabajo, se establece un valor tal, que represente la estacionalidad de los RAI a lo largo de un año. Para ello, previamente, es necesario analizar dicho carácter estacional, a partir del estudio de los datos de entrada de residuos en EMA, de años anteriores al de la toma de muestra de los RAI. Estos datos son solicitados y proporcionados por el propio personal de planta. El carácter estacional resultante de este análisis, se considera representativo de la estacionalidad de los residuos para años posteriores.

Cada una de las muestras de RAI recogidas a lo largo de este trabajo, se realiza en base al protocolo de toma de muestra establecido en la Fig. 2.7.

Cada uno de estos incrementos debe ser depositado sobre una superficie plana, libre de impurezas que puedan causar la contaminación de las muestras. Finalizada la jornada de trabajo, estos incrementos serán mezclados para obtener una mezcla de residuos homogénea, adecuada para su envasado, etiquetado y envío al laboratorio de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Sevilla (ETSI). Este envío se realizará dentro de las 24 horas posteriores a la toma de muestra de los residuos, evitando de esta forma, la fermentación de los mismos.

Una vez en el laboratorio de la ETSI, cada muestra será recepcionada y debidamente acondicionada, para llevar a cabo su caracterización.

---

**Toma de muestra sobre pila de RAI**

Tomar incrementos de muestra a intervalos de tiempo regulares durante toda una jornada de trabajo.

*Cada uno de estos incrementos estará formado, a su vez, de pequeños incrementos, los cuales se tomarán a lo largo de toda la superficie de la pila de residuos (incrementos representativos). Estos incrementos se tomarán con una pala.*

---

Depositar cada incremento, de forma separada, sobre una superficie plana y protegida de posibles contaminantes (sobre plástico y en zona cubierta).

---

Homogeneizar todos los incrementos recogidos a lo largo de la jornada de trabajo, hasta obtener una muestra combinada de residuos, en cantidad igual o superior al especificado.

---

Introducir de forma inmediata, la muestra combinada en un bidón de plástico herméticamente cerrado ( $\geq 2$  L capacidad).

---

Etiquetar de forma adecuada:

*1- dd/mm/aa de toma de muestra*

*2- Código de muestra*

*3- Nombre del responsable de la toma de muestra*

*4- Dirección laboratorio "Escuela Técnica Superior de Ingeniería"*

---

Enviar a los laboratorios dentro de las 24h siguientes a la toma de muestra de los residuos.

---

Fig. 2.7. Protocolo de toma de muestra de RAI en la planta de tratamiento de residuos.

### 2.2.3. Caracterización físico-química

Existen métodos estandarizados para facilitar la caracterización físico-química de los residuos biomásicos como combustible renovable, muchos de ellos adaptados de los métodos de caracterización del carbón.

En este trabajo, los residuos agrícolas de invernadero son considerados una posible fuente de energía renovable, es decir, un posible biocombustible sólido. Con esta perspectiva, la caracterización energética de los mismos, se lleva a cabo bajo las directrices marcadas en las correspondientes Normas UNE-EN de Biocombustibles sólidos (Apdo. 2.1 - Tabla 2.3).

Una vez la muestra es recepcionada en el laboratorio de combustible de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería, se realiza una limpieza de la muestra, en el que se retiran todas aquellas impurezas que dificulten el posterior manejo de la misma. Este primer proceso, sustituye al proceso de cribado que se llevaría a cabo en la planta de tratamiento de EMA, si los residuos no se sometieran a una fase de pre-compostaje.

Tras la limpieza del residuo, de cada muestra se toma una cantidad suficiente para llevar a cabo la caracterización físico - química y energética de la muestra tal y como se recibe (muestra testigo), y se divide la cantidad restante, en tantas porciones como ensayos de laboratorio se prevean realizar, para evaluar la eficiencia de su combustión y gasificación térmica. Habrá que considerar que cada porción de muestra, tiene que contener una cantidad mínima de residuo que permita, tras su ensayo en el laboratorio, ser caracterizada de igual forma que lo fue la muestra testigo, para poder comparar, posteriormente, el efecto de los tratamientos sobre la muestra sin tratar.

Para la caracterización de las muestras de RAI en el laboratorio, se definen varias etapas: Inspección de la muestra; acondicionamiento de la muestra; división de la muestra acondicionada; y, medida de los parámetros físicos, químicos y energéticos.

#### 2.2.3.1. Inspección de la muestra

Para la inspección de cada una de las muestras recibidas a lo largo de este trabajo, y con el fin de mantener un esquema de inspección común a todas ellas, se diseña una *hoja de inspección de la muestra*. Con esta hoja, se comprueba si:

- ✓ La muestra se recibe en recipiente herméticamente cerrado.

- ✓ La muestra está visiblemente húmeda o visiblemente seca.
- ✓ Existe segregación en el envase que la contiene.
- ✓ Existe presencia de materiales de gran tamaño ( $D_p > 10\text{mm}$ ), como ramas o frutos que no han sido debidamente triturados en la planta de EMA.
- ✓ Hay impurezas (piedras, alambres, plásticos, etc.) contenidas en la muestra que hacen necesaria su limpieza manual (acondicionamiento). En caso afirmativo, se solicita una descripción de las mismas, y una cuantificación del tipo de impureza retirada durante la etapa de acondicionamiento de la muestra.

Durante la inspección de la muestra, y para asegurar la calidad de la inspección, ésta es extendida sobre una mesa de laboratorio y manipulada manualmente, haciendo uso de las medidas de protección personal oportunas.

### **2.2.3.2. Acondicionamiento de la muestra**

Una vez inspeccionada la muestra, el acondicionamiento consiste en llevar a cabo un cribado manual para asegurar que la muestra final quede libre de toda impureza que la acompañe (piedras, alambre, plásticos, rafia, etc.). Todas estas impurezas son pesadas y registradas en la correspondiente hoja de inspección.

Si la muestra contiene restos de tamaño superior a los 10 mm, por ejemplo, ramas, frutos de gran tamaño, etc., éstos serán retirados de la muestra original y, posteriormente, triturados para reducir el tamaño de los mismos. Esta trituración se lleva a cabo con un biotriturador eléctrico BOSCH AXT 2000 RAPID, disponible en el laboratorio de combustible de la ETSI.

Esta etapa facilita el manejo posterior de la muestra, y asegura una mejor homogeneización de la misma [41].

### **2.2.3.3. División de la muestra acondicionada**

Tras el acondicionamiento de la muestra, se procede a realizar tantas divisiones como sean necesarias. Cada una de estas divisiones es pesada para asegurar en todo momento, que la cantidad de residuo que la constituye sea suficiente para llevar a cabo los trabajos que se hayan previamente planificado.

Hay que señalar que, el número de divisiones asociado a las primeras muestras de

residuo recibidas en el laboratorio, será superior al número de divisiones realizadas sobre las muestras recibidas en meses posteriores al comienzo del trabajo.

Sobre las primeras muestras recepcionadas, se lleva a cabo una lista de ensayos de laboratorio, constituidos cada uno de ellos, por una combinación de operaciones de pretratamiento del residuo orientadas a mejorar sus características como combustible sólido. El número de ensayos presentes en esta lista, se reduce conforme se analizan los resultados obtenidos de los primeros ensayos realizados, seleccionándose aquellos ensayos de pretratamiento que resulten más interesantes de cara a acondicionar el residuo para su combustión, y descartándose de dicha lista, aquellos que carezcan de utilidad para el fin que se persigue. Por este motivo, las muestras recibidas en laboratorio tras la selección de los ensayos que resultan más interesantes, serán divididas en un número menor de porciones, manteniendo la masa de residuo en cada una de las divisiones realizadas.

De esta forma, cada muestra recibida se dividirá en tantas porciones como ensayos de laboratorio se planteen realizar sobre ella, incluyendo una división para llevar a cabo la caracterización física, química y energética de la muestra tal como es recepcionada (sin pretratamientos previos).

La caracterización de los residuos se establece con la determinación de los siguientes parámetros:

- Contenido de humedad
- Materia volátil
- Contenido y composición de cenizas
- Contenido de C, H, N, S y Cl
- Poder calorífico

La cantidad de residuo necesaria para llevar a cabo esta caracterización, se estima a partir de la cantidad de muestra requerida para medir cada uno de los parámetros anteriores, la cual, es definida en las normas utilizadas para realizar dichas determinaciones. Igualmente, para esta estimación se tiene en cuenta la experiencia profesional acumulada por el personal técnico de laboratorio de la ETSI.

El número de ensayos de laboratorio se plantea como se muestra en la Fig. 2.8. Para evaluar la adecuación de los RAI, para ser aprovechados energéticamente mediante la combustión o gasificación de los mismos, se establecen una serie de ensayos de

laboratorio.

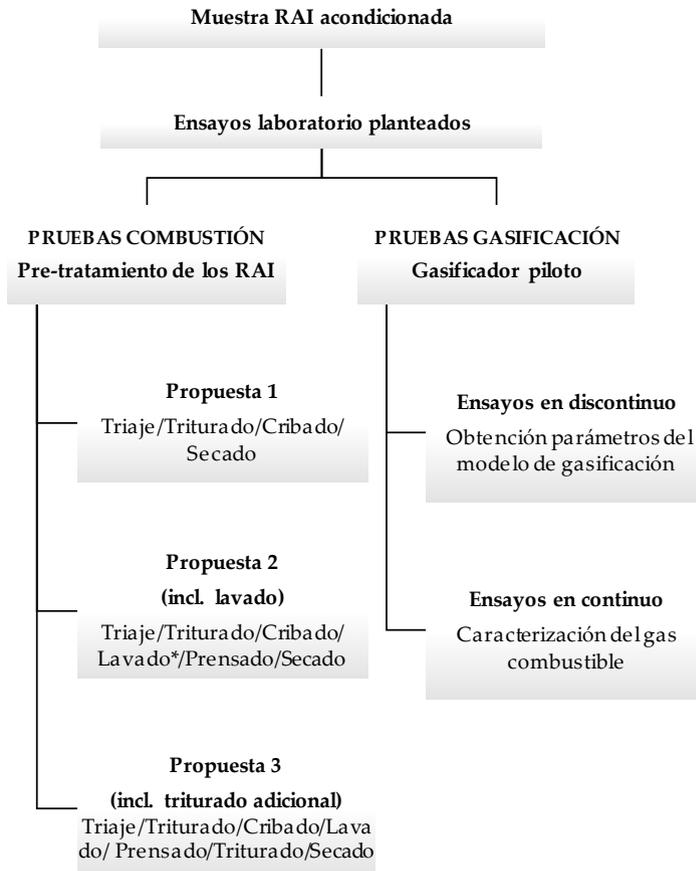


Fig. 2.8. Ensayos de laboratorio planteados con las muestras de RAI.

En funci3n de si estas pruebas se orientan al an3lisis de una u otra alternativa de valorizaci3n, se definen respectivamente, un conjunto de ensayos de pretratamiento de los RAI, y una serie de ensayos en un gasificador piloto de peque1a escala. Para el an3lisis de la alternativa de digesti3n anaerobia de los RAI, no se requiere ning3n

ensayo adicional, ya que este estudio se analiza desde un punto de vista teórico.

Los pretratamientos se establecen considerando tres posibles propuestas:

- Propuesta 1, donde se contempla la combinación de un triaje, cribado, triturado y secado del residuo.
- Propuesta 2, en la que se incluye, además de las operaciones anteriores, el lavado del residuo.
- Propuesta 3, que integra las operaciones de la propuesta 2, junto con una operación de triturado adicional.

La propuesta 2 contempla a su vez, varias alternativas de lavado del residuo, en las cuales, se varían el volumen (L) y temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) del agua de lavado, así como el tiempo de lavado (min) requerido para alcanzar unos resultados adecuados.

La cantidad de residuo necesaria para llevar a cabo cada uno de estos ensayos ( $kg_{Res}/división$ ), será la necesaria para caracterizar las muestras una vez pretratadas, de la misma forma en la que se caracterizaron las muestras tal y como se recibieron en el laboratorio.

Para los ensayos de gasificación, y dado que la caracterización tras estos ensayos se centra en el gas obtenido de este proceso, la cantidad de residuo necesaria vendrá definida por las especificaciones de diseño del gasificador piloto.

#### **2.2.3.4. Determinación de los parámetros físicos, químicos y energéticos**

La caracterización físico-química y energética de los RAI, se lleva a cabo en los laboratorios de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería (ETSI), en el Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS), y en los laboratorios de la planta de cementos objeto de estudio.

La caracterización físico-química y energética de cada una de las muestras recibidas y ensayadas en el laboratorio, se basa en la determinación de los parámetros físicos, químicos y energéticos definidos en el apartado 2.2.3.3.

La Fig. 2.9 muestra los parámetros analizados y los laboratorios responsables de cada medida.

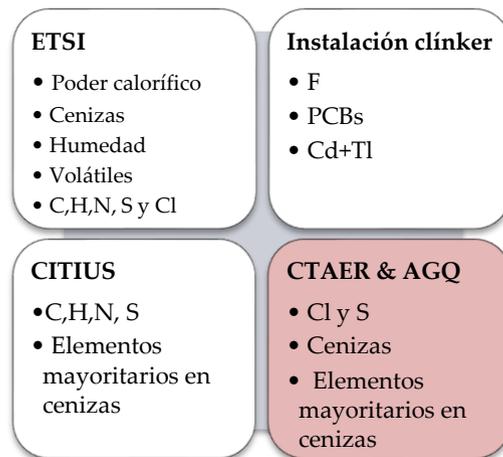


Fig. 2.9. Distribución de análisis de laboratorio para la determinación de los parámetros físico-químicos en las muestras de RAI.

Para contrastar algunas de las medidas realizadas en los laboratorios principales (ETSI, planta de producción de clínker, y CITIUS), ciertas muestras de residuo son seleccionadas de forma aleatoria, y preparadas (muestra análisis - Norma UNE-EN 14780:2012) para su posterior envío a otros centros analíticos. De esta forma, parámetros como el cloro (Cl), el azufre (S), el contenido de cenizas (Cz) o la composición de éstas (Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na, Ti), son medidos en el laboratorio del Centro Tecnológico Avanzado de Energías Renovables (CTAER), y en los laboratorios de AGQ.

Cabe destacar que durante la realización de los ensayos de pretratamientos correspondientes a la propuesta 2 y 3, se recogen muestras líquidas del agua de lavado de los residuos. Estas muestras son etiquetadas, almacenadas y transportadas en frío, a las instalaciones de Fundación Cajamar (Almería), donde se analiza las propiedades fertilizantes de estos lixiviados. El estudio de estas muestras líquidas no es objeto de este trabajo.

## 2.3. Resultados y discusión

### 2.3.1. Potencial energético de los RAI

Para el desarrollo de este apartado, los residuos agrícolas de invernadero o RAI son considerados **recursos potenciales o recursos existentes**. En este sentido, y como se indica para esta definición, se contabilizan todos los residuos generados a nivel nacional, autonómico y provincial, sin descartar el consumo actual destinado, por ejemplo, a la generación de compost vegetal o a la alimentación animal.

Una particularidad de este tipo de residuos es que su generación es continua a lo largo del año, al estar asociada a una actividad de gran productividad agrícola. Por este motivo, y porque la evolución de dicha actividad es controlada por la administración, existen **estadísticas fiables** tanto de la producción anual de los diferentes cultivos ( $t_{Cult}$ ), como de las superficies cultivadas a lo largo de un año (ha).

Según los criterios especificados en la Tabla 2.4 del Apto. 2.2.1, y considerando que:

- (1) Actualmente los residuos están siendo generados  $\rightarrow Q1 = \text{"Sí"}$ ;
- (2) Existen datos fiables del sector generador de los mismos  $\rightarrow Q2 = \text{"Sí"}$ ;

El método seleccionado para la evaluación del potencial energético asociado a los residuos agrícolas de invernadero, es el **método 3**.

El hecho de que este método se base en la definición de ratios para estimar la cantidad de residuos generados, hace que sea necesaria una búsqueda de información tal, que permita conocer sus valores con un alto grado de fiabilidad, para aportar representatividad a los cálculos posteriormente realizados a partir de ellos.

La estimación de los ratios parte del análisis de la información contenida en diversos estudios realizados en la provincia de Almería [35], [36]. Estos trabajos presentan, para cada cultivo representativo de la zona, la producción de residuos asociada a una hectárea de producto cultivado. Dado que para el establecimiento de un RRS y/o RRP adecuado, sería necesario realizar un ingente trabajo de muestreo y análisis de cada una de las especies cultivadas, y dado que no es el objetivo principal definido en este estudio, los valores recogidos en la Tabla 2.5, se consideran representativos para definir la ratio RRS, de cada uno de los cultivos más característicos de la zona

evaluada.

Tabla 2.5. Producción de residuos por superficie de cultivo en la provincia de Almería [35].

<b>Cultivo</b>	<b>Residuos (t<sub>Res</sub>/ha<sub>Cultivo</sub>)</b>
Tomate	73,3
Pimiento	37,0
Pepino	38,8
Calabacín	44,5
Berenjena	44,6
Melón	33,2
Sandía	17,0

A partir de estos valores, y, considerando los datos de superficie (ha) y producción (t<sub>Cult</sub>) de cada uno de los cultivos anteriores en Andalucía para el año 2015<sup>4</sup>, recogidos en las estadísticas disponibles en la página web de la Consejería de Agricultura de la Junta de Andalucía, se calcula la ratio RRP a través de la Ecuación 2.1 (Tabla 2.6).

Tabla 2.6. Estimación de la Ratio de Residuo por unidad de Producto producido (RRP).

<b>Cultivo</b>	<b>Superficie (ha/año) [42]</b>	<b>Producción (t<sub>Cult</sub>/año) [42]</b>	<b>RRP (t<sub>Res</sub>/ t<sub>Cult</sub> · año) - Ecuación 2.1</b>
Sandía	8.378	525.671	<b>0,27</b>
Melón	2.946	114.855	<b>0,85</b>
Tomate	10.345	984.757	<b>0,77</b>
Pimiento	9.326	630.769	<b>0,55</b>
Pepino	4.979	401.135	<b>0,48</b>
Calabacín	7.369	412.887	<b>0,79</b>
Berenjena	2.446	188.255	<b>0,58</b>

<sup>4</sup> Estadísticas publicadas en el año 2016.

La ratio RRP se considera más adecuada para la evaluación de la cantidad de residuos generados, que la ratio RRS [36]. Por este motivo, es este indicador el utilizado para calcular la **cantidad de RAI generados** a nivel nacional, autonómico y provincial. Para ello, se requiere conocer las superficies y producciones de cada uno de los cultivos considerados, en España, Andalucía y la provincia de Almería (Tabla 2.7).

Un total de 6 MM de toneladas de residuo fresco al año, son producidos en España. Un 50% de estos residuos son producidos en la comunidad autónoma andaluza, abarcando Almería, el 61% de la producción de este tipo de residuos.

El **potencial energético** (PE) asociado a la producción de estos residuos, se calcula haciendo uso de la Ecuación 2.2 (Tabla 2.8). Para ello, se parte de un valor inicial del poder calorífico inferior de los RAI frescos ( $PCI_{bh}$ ) de 2.150 kcal/kg. Como primera aproximación, se calcula un potencial energético teórico ( $PE_{Teórico}$ ) a partir del valor del  $PCI_{bh}$  tomado de bibliografía [43]. Posteriormente, y una vez caracterizados los RAI en laboratorio, se estima el potencial energético experimental ( $PE_{Exp.}$ ), considerando el valor medio del poder calorífico inferior ( $\overline{PCI}_h$ ) obtenido para los RAI evaluados en este trabajo. En este sentido, el  $\overline{PCI}_h$  asociado a los RAI resulta ser, aproximadamente, unos 1.795 kcal/kg.

En España, el *potencial energético* asociado a los residuos agrícolas de invernadero, se estima en 1 millón de tep/año, lo cual corresponde a un 7,3 % del consumo primario de energía renovable en el ámbito nacional [44].

El aprovechamiento de la capacidad energética producida a nivel comunitario a través la valorización energética de los residuos agrícolas de invernadero, podría satisfacer la *demanda de energía primaria de aproximadamente el 22 % de los andaluces* [44], lo cual manifiesta el gran potencial asociado a este tipo de residuos.

Tabla 2.7. Superficies, producciones de cultivos a nivel nacional [40], autonómico [42] y provincial [42], y RAI generados en España, Andalucía y Almería, en el año 2015.

Cultivo	España			Andalucía			Almería		
	Superficie (ha/año)	Producción (t <sub>cul</sub> /año)	RAI <sub>España</sub> (t <sub>tesc</sub> /año)	Superficie (ha/año)	Producción (t <sub>cul</sub> /año)	RAI <sub>Andalucía</sub> (t <sub>tesc</sub> /año)	Superficie (ha/año)	Producción (t/año)	RAI <sub>Almería</sub> (t <sub>tesc</sub> /año)
Sandía	19.147	1.039.698	281.697	10.965	640.624	173.572	8.378	525.671	142.426
Melón	22.144	692.056	589.335	5.123	167.592	142.717	2.946	114.855	97.807
Tomate	58.134	4.832.700	3.721.305	23.957	2.020.203	1.555.609	10.345	984.757	758.289
Pimiento	18.263	1.102.522	603.134	11.856	744.145	407.084	9.326	630.769	345.062
Pepino	8.095	705.223	339.633	7.678	667.570	321.499	4.979	401.135	193.185
Calabacín	10.717	543.195	431.413	7.752	435.122	345.580	7.369	412.887	327.921
Berenjena	3.836	224.540	130.118	2.657	199.933	115.859	2.446	188.255	109.092
<b>Total</b>	140.336	9.139.934	6.096.635	69.988	4.875.189	3.061.919	45.789	3.258.329	1.973.781

Tabla 2.8. Potencial energético de los RAI en España, Andalucía y la provincia de Almería en 2015.

Potencial energético (tep/año)	España	Andalucía	Almería
PE <sub>Fénico</sub>	1.310.777	658.313	424.363
PE <sub>Experimental</sub>	1.094.346	549.615	354.294

### **2.3.2. Obtención de los residuos. Toma de muestras de RAI**

La toma de muestra de los residuos agrícolas de invernadero en la planta de tratamiento de residuos, se lleva a cabo siguiendo el protocolo establecido en la Fig. 2.7.

Previo a la toma de muestra de los RAI, es necesario conocer cuántas muestras se van a tomar a lo largo del periodo de trabajo establecido, y la cantidad que contendrá cada una de ellas ( $\text{kg}_{\text{RAI}}/\text{muestra}$ ).

Para la definición del número de muestras, se tiene en cuenta la optimización de los recursos disponibles. El objetivo que se persigue con la caracterización de los RAI es analizar el efecto que tiene la estacionalidad de los mismos, sobre los parámetros físicos, químicos y energéticos analizados. En este sentido, la evaluación de dicho factor es necesaria para definir un número de muestras a tomar tal, que represente la variabilidad de la mezcla de residuos<sup>5</sup> recibidos en la planta de tratamiento de residuos, a lo largo de todo un año. Para ello, se analizan los datos de entrada de RAI en esta planta durante el año 2014. Estos datos son facilitados por el personal de planta y tratados con la confidencialidad que les corresponde.

De todo el inventario de residuos de entrada a planta, se seleccionan únicamente los datos relacionados con los residuos evaluados en este trabajo, es decir, residuos agrícolas procedentes de los cultivos de sandía, melón, tomate, pimiento, pepino, calabacín y berenjena. A partir del análisis de esta información, se evalúa la cantidad de tipo de residuo que, mes a mes, va recibiendo la instalación a lo largo de un año. En este caso, estos datos son analizados para el año 2014, al ser esta última anualidad, la disponible en la base de datos de la planta de tratamiento de residuos, al comienzo de este trabajo.

La Fig. 2.10. muestra la distribución de los diferentes tipos de residuos, que constituyen a los RAI recepcionados en la planta de tratamiento de residuos durante el año 2014.

En función del tipo de cultivo predominante en una determinada época del año, la composición de los RAI recepcionados en la planta de tratamiento será diferente.

---

<sup>5</sup> Se entiende por variabilidad de la mezcla de residuos, a la distribución de los distintos tipos de residuos considerados (sandía, melón, pimiento, calabacín, pepino, tomate y berenjena), sobre el total de la mezcla de residuos.

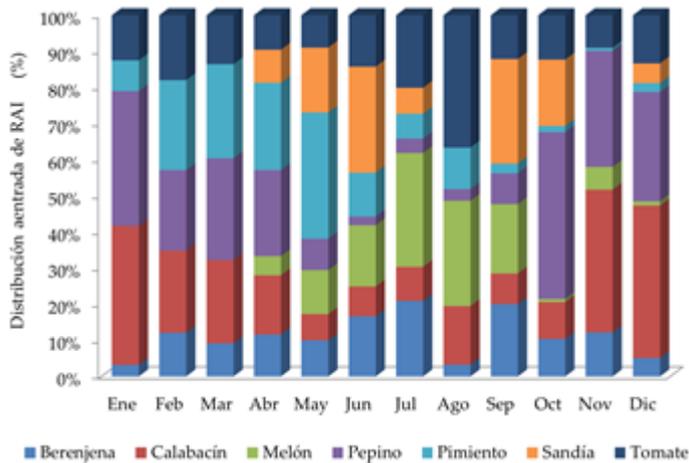


Fig. 2.10. Composición de los RAI recepcionados en la planta de tratamiento de residuos durante el año 2014.

Según los datos representados en la Fig. 2.10, los residuos derivados del cultivo del melón son más abundantes en los meses de mayo – septiembre que, en el resto del año, donde son prácticamente inexistentes. Los residuos procedentes del cultivo de la sandía presentan una tendencia similar, con mayor porcentaje de residuo sobre el total de la mezcla, en los meses de mayo-junio y septiembre. El resto de los residuos asociados a los cultivos de la berenjena, el tomate, el pimiento y el calabacín, aparecen a lo largo de todo el año, si bien existen picos en la generación de cada uno de ellos, ligados a los ciclos de producción de cada cultivo.

Analizando la variabilidad en la composición de los RAI recibidos en la planta de tratamientos de residuos en 2014, se plantea la toma de **ocho muestras de residuos** repartidas a lo largo del año 2015 y 2016. Para ello, se asume que la composición de la mezcla de residuos recepcionados en la planta de residuos durante dicho periodo, es semejante a la definida para el año 2014.

La Fig. 2.11 presenta el calendario que se establece para la toma de las ocho muestras de residuos definidas. Éstas han sido distribuidas a lo largo del periodo de trabajo (2015/16), de tal forma que una muestra tomada en un determinado mes sea representativa de los residuos recibidos en otro momento del año, optimizando, de esta forma, los recursos necesarios para llevar a cabo este trabajo de campo. Sobre el

calendario, y resaltado en color, se detalla el mes en el que cada una de las ocho muestras fueron recogidas, indicándose también, para cada una de ellas y en la misma línea del calendario, a qué otra mezcla de RAI, recibida en otro momento del año, representa (Tabla 2.9).

Tabla 2.9. Representatividad de las muestras de RAI tomadas en la planta de tratamiento de residuos, a lo largo del periodo de trabajo 2015/16.

Muestras	Mes toma de muestra	Pico de producción	Representatividad
M-01	may-15	Pimiento	
M-02	jun-15	Sandía	sep-15
M-03; M-04	jul-15	Melón	
M-05	ago-15	Tomate	
M-06	oct-15	Pepino	
M-07	dic-15	Calabacín	nov-15; ene-16
M-08	abr-16	Pimiento-Pepino-Calabacín	feb-16; mar-16

La primera toma de muestra (M-01), se realiza en el mes de mayo de 2015, coincidiendo con un repunte en la producción de residuos derivados del cultivo del pimiento.

La segunda muestra (M-02), se establece en el mes de junio de este mismo año. En esta ocasión la generación de residuos procedentes del cultivo de la sandía es más acusada, siendo esta tendencia, junto con la distribución del resto de residuos en este mes, similar a la que se daría, asumiendo semejanza en la distribución de los RAI dada en 2014, en el mes de septiembre de 2015. Es por esto, que la muestra M-02 se considera representativa de los RAI generados en dicho mes.

Las muestras 3 y 4 (M-03 y M-04), se recogen en el mes de julio de 2015. En este mes, la producción de melón se incrementa respecto al resto de meses del año. En esta ocasión, y debido a una parada programada de la instalación, se estima oportuno tomar dos muestras de RAI, una al inicio y otra final de la mensualidad.

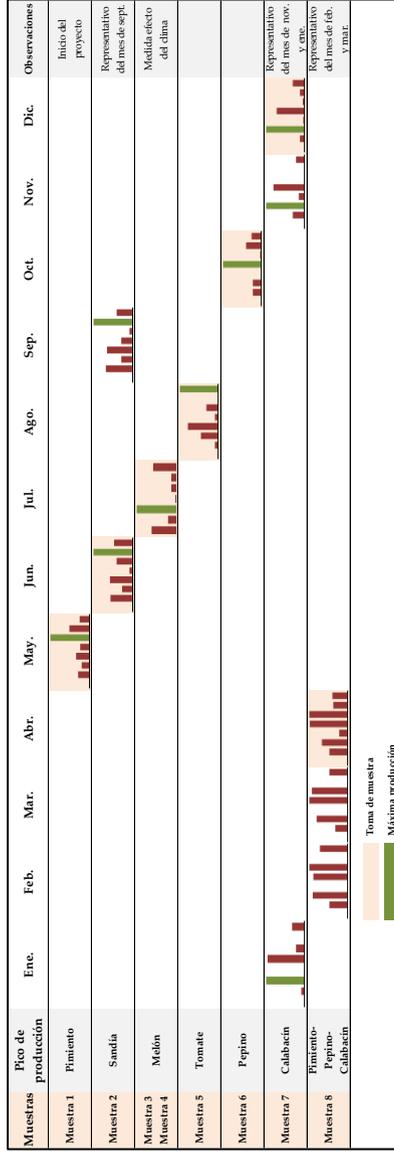


Fig. 2.11. Calendario establecido para la toma de muestras de RAI durante el 2015/16.

Una quinta toma de muestra (M-05) se realiza en el mes de agosto, cuando la entrada de residuos procedentes del cultivo del tomate es más elevada. De la misma forma, se establece otra recogida de muestra en el mes de octubre (M-06), donde predominan los restos de los cultivos de pepino sobre la mezcla de residuos recibidos.

En el mes de diciembre se realiza una séptima toma de residuos agrícolas (M-07), predominando, entre otros, los restos derivados del cultivo del calabacín. Esta muestra será representativa de los meses de noviembre del 2015 y enero del 2016, asumiendo que la similitud que presenta la distribución de RAI para estos meses en 2014 se conserva.

Los RAI producidos en los meses de abril, febrero y marzo de 2016, quedan representados por la toma de muestra realizada en el mes de abril (M-08). En estos meses se observa un reparto proporcional de los residuos producidos por los cultivos del pimiento, pepino y calabacín, sin existir repunte en la generación de algún resto agrícola en especial.

Una vez definido y justificado el número de muestras representativas a tomar a largo de este trabajo, se estima la cantidad de residuos que debe contener cada una de ellas ( $\text{kg}_{\text{RAI}}/\text{muestra}$ ).

En la Tabla 2.10 se definen los trabajos a realizar en laboratorio y las cantidades necesarias para el desarrollo de dichas tareas.

Una cantidad de RAI no inferior a 5 kg/muestra se considera adecuado para llevar a cabo las tareas de laboratorio programadas a lo largo de este trabajo.

La cantidad de RAI requerida para la caracterización energética de los residuos tal y como se reciben, se estima tomando como base las cantidades de muestra necesaria especificadas en las normas, o métodos de referencias utilizados para medir cada uno de los parámetros físico-químicos y energéticos definidos en la tabla anterior. También se tiene en cuenta la experiencia profesional del personal técnico de laboratorio, pues para la determinación de cada uno de los parámetros anteriores, previamente se necesita adecuar la muestra para su análisis (muestra análisis), lo que conlleva una pérdida de peso durante dicha preparación que debe tenerse en cuenta a la hora de definir la masa total de RAI necesaria para dicha caracterización.

Tabla 2.10. Estimación de las cantidades requeridas de RAI para los trabajos planteados en el laboratorio.

Objetivos	Tareas	Cantidad muestra (kg <sub>RAI</sub> /muestra)
Caracterización energética de las muestras como se reciben	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Humedad</li> <li>▪ Materia volátil</li> <li>▪ Contenido de cenizas</li> <li>▪ Composición ceniza</li> <li>▪ C, H, N, S y Cl</li> <li>▪ Otros</li> </ul>	≈ 500 g/muestra
Ensayos pretratamiento de los RAI ( <i>Caracterización energética tras ensayos</i> )	Propuesta 1 – Ensayo 1 Propuesta 2 – Ensayos 2-7 Propuesta 3 – Ensayo 8	≈ 4.000 g/muestra (500g/muestra · ensayo)
Ensayos de gasificación de los RAI	En gasificados piloto ( <i>limitado por las especificaciones de alimentación del equipo</i> )	≈ 500 g/muestra
<b>Total (kg<sub>RAI</sub>/muestra)</b>		≈ <b>5.000 g/muestra</b>

Para los ensayos de pretratamiento de los RAI, se considera aproximadamente la misma cantidad de residuo que la requerida para su caracterización. Ésto se debe a que, tras cada uno de los ensayos, las muestras son preparadas para su posterior caracterización. En un primer momento, se considera un total de 9 ensayos de pretratamiento del residuo, de los cuales, 7 ensayos están asociados a la propuesta 2. Cada uno de ellos será descrito en capítulos posteriores.

Para los ensayos de gasificación de los RAI, la cantidad de residuo alimentada al gasificador piloto estará limitada por las especificaciones del propio equipo ( $\dot{m}_{RAI\ Gasif} \leq 770\text{ g/h}$ ). Aunque la cantidad total de RAI introducida por ensayo en el gasificador depende de la duración del mismo, se estima adecuado considerar, en un primer momento, 500 g RAI/ ensayo. No obstante, se deja abierta la posibilidad de modificar esta cantidad, si durante las pruebas de laboratorio así se requiriese.

Definido el calendario para la toma de muestra de los RAI, y las cantidades de residuo que cada una de ellas debe contener, se procede a la toma de muestra de los RAI en la planta de tratamiento de residuos, siguiendo el protocolo definido (Fig. 2.12).

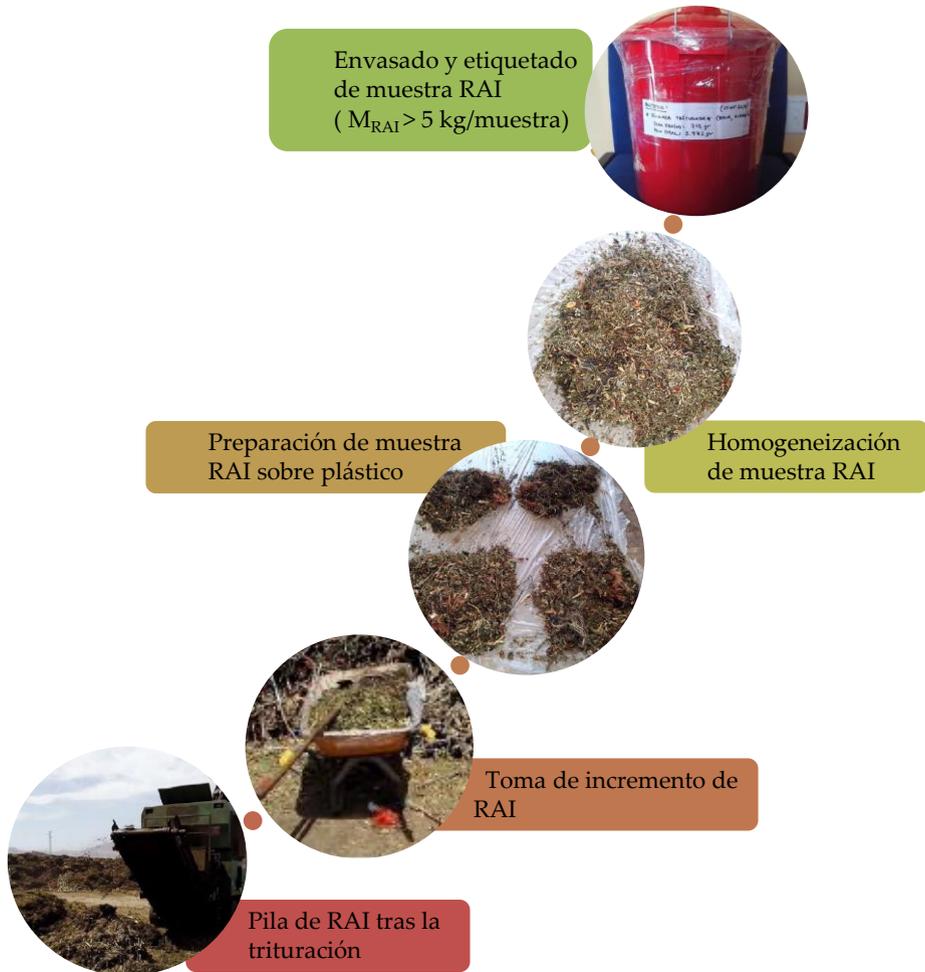


Fig. 2.12. Toma de muestra de RAI en la planta de tratamiento de residuos según protocolo definido.

### 2.3.3. Caracterización físico – química de los RAI

A lo largo del periodo de trabajo 2015 – 2016, un total de ocho muestras de RAI son recepcionadas en el laboratorio de la ETSI.

Cada muestra es transportada en un recipiente de plástico como el que se muestra en la Fig. 2.13. Una vez en el laboratorio, se procede a extender la muestra sobre una superficie plana, para facilitar la inspección y acondicionamiento de la misma antes de ser dividida en porciones de igual peso.



Fig. 2.13. Recipiente de transporte de muestra (izda.) e inspección de esta (dcha.) en el laboratorio de la ETSI.

La **inspección** de cada muestra de RAI recibida se lleva a cabo siguiendo las directrices definidas en la correspondiente hoja de inspección (Apdo. 2.2.3.1). Las características más importantes de cada una de las muestras inspeccionadas se exponen en la Tabla 2.11 y Tabla 2.12.

Estas tablas presentan una descripción de cada una de las muestras recepcionadas a lo largo del periodo de trabajo, indicándose para cada una de ellas, el porcentaje de impurezas visibles que acompañan al residuo vegetal, siendo éstas, principalmente, rafia, alambriillos y piedras.

Tabla 2.11. Inspección en laboratorio de las muestras de RAIM-01 a M-04.

Descripción muestras	Muestra M-01		Muestra M-02		Muestra M-03		Muestra M-04	
	Sí	NO	Sí	NO	Sí	NO	Sí	NO
Muestra recibida en recipiente hermético	X		X		X		X	
Muestra visiblemente húmeda	X		X		X		X	
Segregación de agua en recipiente		X		X		X		X
Presencia de materiales de gran tamaño (Dp>10mm)	X		X		X		X	
Necesidad de cribado manual (presencia de residuos)	X		X		X		X	
Raía (% p/p)	4,6%		3,8%		4,4%		1,9%	
Alambrillos (% p/p)	0,4%		0,2%		0,0%		0,1%	
Piedras de mayor tamaño (% p/p)	0,0%		0,9%		0,0%		0,0%	



Tabla 2.12. Inspección en laboratorio de las muestras de RAI M-05 a M-08.

	Muestra M-05		Muestra M-06		Muestra M-07		Muestra M-08	
	SÍ	NO	SÍ	NO	SÍ	NO	SÍ	NO
Muestra recibida en recipiente hermético	X			X		X		X
Muestra visiblemente húmeda	X		X	X	X	X	X	X
Segregación de agua en recipiente		X		X		X		X
Presencia de materiales de gran tamaño (Dp>10mm)	X		X			X		X
Necesidad de cribado manual (presencia de residuos)	X		X			X		X
Rafia (% p/p)	2,6%			0,4%		0,0%		0,5%
Alambrios (% p/p)	0,2%			0,0%		0,0%		0,0%
Piedras de mayor tamaño (% p/p)	0,0%			0,0%		Presencia de piedras. No cuantificadas por las características		0,1%



Durante la fase de inspección destaca el hecho de que todas las muestras son recibidas en recipientes herméticos, similares al mostrado en la Fig. 2.13. Sin embargo, y a pesar de estar especificado en el protocolo de toma de muestra, las muestras M-07 y M08, no son recibidas en las condiciones adecuadas. En cuanto a la muestra M-07, se recibe en una bolsa de plástico, en cuyo interior se encuentra el recipiente fragmentado posiblemente durante el transporte de la muestra, desde la planta de tratamiento de residuos hasta los laboratorios de la ETSI (Fig. 2.14). La muestra M-08, por otro lado, se recibe en el interior de un saco poroso.



Fig. 2.14. Aspecto de la muestra M-07 recepcionada en el laboratorio de la ETSI.

A pesar del estado que presenta la muestra M-07 al ser recepcionada, ésta se considera en condiciones adecuadas para ser caracterizada, ya que durante la inspección no se detecta ninguna evidencia de contaminación.

Todas las muestras recibidas, excepto la muestra M-06, presentan un aspecto visiblemente húmedo. La muestra M-06 recepcionada en el mes de octubre del 2015, se presenta visiblemente seca y con menor grado de impurezas (rafia, alambrillos, piedras, etc.) que las muestras recibidas en fechas anteriores a la misma. Este hecho se explica por una modificación introducida en la línea del proceso de producción de compost vegetal en la planta de tratamiento de residuos. Ésta fue llevada a cabo tras varias propuestas realizadas durante el desarrollo de los ensayos de pretratamiento del residuo, enfocadas a mejorar la limpieza de los RAI en la instalación. Esta mejora se refleja igualmente, en el contenido de impurezas de las muestras M-07 y M-08 recepcionadas posteriormente (Fig. 2.15).

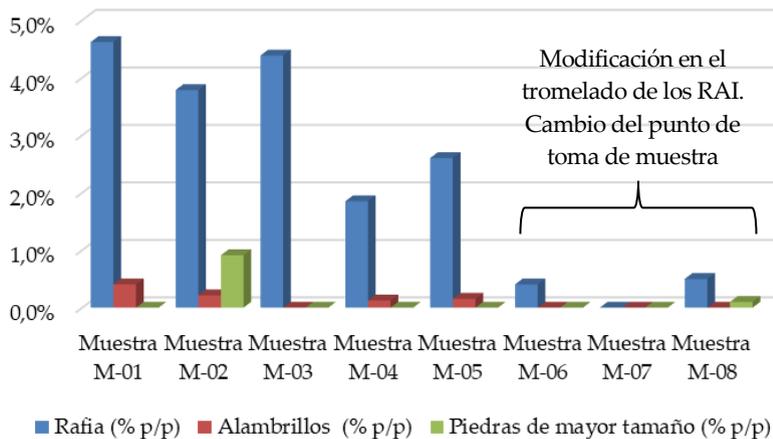


Fig. 2.15. Distribución de impurezas en las muestras de RAI.

Cabe señalar que hasta entonces, la toma de muestra de los RAI se llevaba a cabo tras el triturado de los residuos, puesto que éstos no eran tromelados de forma inmediata tras esta operación, sino que eran acopiados para comenzar su fase de pre-compostaje. Con el fin de evitar la fermentación y pérdida de propiedades de los mismos, el cribado se realizaba en los laboratorios de forma manual, sustituyendo al proceso de limpieza en planta. Tras varios ensayos y conversaciones con el personal experto de la planta de tratamiento de residuos, y analizando las características de las impurezas presentes en las muestras de residuo recibidas hasta el momento, se planteó una modificación mecánica en el interior de los trómeles, de tal forma que la eficiencia del cribado se viese aumentada. Para validar esta propuesta, el punto de toma de muestra que originalmente se situaba sobre la pila de RAI triturado, se modificó a la corriente de RAI a la salida del segundo trómel de 30 mm. Las muestras M-06, M-07 y M-08 son tomadas sobre esta corriente de RAI tromelada.

La muestra M-07 se observa con un grado de humedad bastante elevado en comparación con el resto de las muestras recibidas. Este hecho está motivado por las lluvias dadas días antes de su recogida en la planta de tratamiento de residuos, y por la generación de gran cantidad de residuos derivados de los cultivos del calabacín en esa época del año (diciembre 2015).

De todas las muestras recibidas, tan sólo la muestra M-07 presenta segregación de agua en el recipiente en el que se transporta. El resto de las muestras, a pesar de presentar un aspecto visiblemente húmedo, a excepción de las muestras M-06 y M-08, no dejan ver presencia de líquidos más allá del contenido en la matriz del residuo. El elevado grado de humedad que refleja esta muestra se hace más evidente con la presencia de dicha segregación.



Fig. 2.16. (De izda. a dcha.) Detalle de las muestras M-05, M-06 y M-07 de RAI recibidas en el laboratorio de la ETSI.

La presencia de materiales de gran tamaño ( $D_p > 10$  mm), y de impurezas en mayor o menor grado en todas las muestras de RAI recibidas, hace necesario el **acondicionamiento** de éstas, antes de realizar las correspondientes divisiones en cada una de las muestras recibidas.

El acondicionamiento de las muestras consiste en un cribado manual, y en un triturado de la fracción de restos vegetales que presenten mayor tamaño (ramas, frutos sin triturar, tallos, etc.). En el cribado manual se eliminan las impurezas identificadas a simple vista (piedras, alambres, rafia, etc.), y se separan los restos vegetales de tamaño superior al resto de partículas presentes en la muestra que se esté analizando. Las impurezas retiradas son pesadas para determinar el porcentaje que acompaña a cada una de las muestras recibidas (Ver Tabla 2.11 y Tabla 2.12), y los restos vegetales de gran tamaño son triturados y adicionados nuevamente a la muestra original.

Una vez acondicionadas las muestras, éstas son **divididas** en tantas **porciones** como se requieran, para llevar a cabo las tareas programadas sobre la muestra que se esté evaluando en este preciso momento.



Fig. 2.17. (De Izda. a dcha.) Rafia, piedras y alambrillos presentes en las muestras de RAI.



Fig. 2.18. Restos leñosos de gran tamaño (izda.) y trituración de estos con triturador BOSCH AXT Rapid 2000 (dcha.)

En un primer momento, y considerando todos los ensayos contabilizados para estimar la cantidad de residuo por muestra a tomar en la planta de residuos (Tabla 2.10), se proponen 10 divisiones de aproximadamente 500 g/división. Cada una de estas porciones puede ser trabajada en laboratorio de forma inmediata a su obtención, o debidamente almacenadas para su manejo dentro de las 24 horas posteriores a su acopio. Esta restricción de tiempo se define para evitar la fermentación de las correspondientes divisiones y, por tanto, el deterioro de sus propiedades.

Como ya se mencionó en apartados anteriores, el número de divisiones se verá modificado conforme se avance a lo largo de la investigación, pero la cantidad de residuo recibida por muestra se mantendrá constante y aproximadamente igual a 5

$\text{kg}_{\text{RAI}}/\text{muestra}$ , para evitar posibles contratiempos que puedan sobrevenir de esta modificación. El número de divisiones asociada a cada una de las muestras recibidas se analizará con más detalle en capítulos posteriores.



Fig. 2.19. División y almacenamiento de las muestras de RAI para su manejo posterior.

Una división que se hace sobre todas las muestras recepcionadas en laboratorio, es la correspondiente a la denominada *muestra testigo*. Esta división está compuesta por una porción de muestra sin tratar, y tiene como objetivo servir de base comparativa para analizar el efecto que los pretratamientos ensayados tienen sobre la composición físico-química y energética del residuo. De esta forma, se evalúa la eficiencia del acondicionamiento de los RAI para ser valorizados a través de la combustión de los mismos.

Como primer paso, previo a realizar cualquier ensayo de laboratorio, se caracteriza la porción correspondiente a la muestra testigo asociada a cada una de las muestras de residuo recibidas (M-0X-T-02; donde X corresponde al número de muestra recibida en laboratorio: 1,2,3, ..., 8).

La Tabla 2.13 muestra el **análisis elemental de las ocho muestras de RAI** recibidas en el laboratorio a lo largo del año 2015-2016. Estas medidas fueron realizadas en base a la normativa vigente de biocombustibles sólidos específica de cada parámetro, obteniéndose desviaciones en las medidas, inferiores al  $\pm 0,05\%$  en los valores del hidrógeno, nitrógeno, azufre y cloro, e inferiores al  $\pm 0,5\%$  en los resultados del carbono. El oxígeno es obtenido por diferencia hasta 100, de los valores medios de cenizas, carbono, hidrógeno y nitrógeno.

Tabla 2.13. Resultado del análisis elemental de las muestras de RAI sin tratar, en % peso libre de humedad y cenizas.

<b>Muestra testigo RAI</b>	<b>C (% <i>daf</i>)</b>	<b>H (% <i>daf</i>)</b>	<b>O (% <i>daf</i>)</b>	<b>N (% <i>daf</i>)</b>	<b>S (% <i>daf</i>)</b>	<b>Cl (% <i>daf</i>)</b>
M-01-T-02	48,45	5,17	41,70	3,36	0,23	1,10
M-02-T-02	46,44	5,06	43,34	2,93	0,68	1,54
M-03-T-02	51,40	5,51	36,92	3,50	0,55	2,13
M-04-T-02	49,71	5,44	39,90	2,96	0,46	1,53
M-05-T-02	50,26	5,27	39,89	2,93	0,26	1,39
M-06-T-02	53,54	5,25	37,78	1,69	0,27	1,47
M-07-T-02	51,74	5,08	36,14	4,69	0,75	1,60
M-08-T-02	51,46	7,03	37,80	2,81	0,91	0,99

Conocer el contenido de carbono, hidrógeno y oxígeno es importante para analizar el efecto de valorizar un residuo mediante los procesos de combustión y gasificación térmica de los mismos. La cuantificación del azufre, nitrógeno y cloro de los residuos se hace relevante desde el punto de vista del análisis de las emisiones contaminantes.

Considerando las muestras de RAI sin humedad y libre de cenizas, el carbono es el componente mayoritario (46-54% p/p), seguido del contenido de oxígeno (36-43% p/p) e hidrógeno (5 – 7%). Los valores de nitrógeno están comprendidos entre el 1,5 – 4,7 %, el azufre entre el 0,2- 0,9 %, y el cloro entre el 1,0 - 2,0 %.

Las características químicas de este residuo hace que sea considerado un residuo biomásico, aunque el contenido de N, S y Cl resulta elevado en comparación con otras biomásas (Tabla 2.14), lo cual supondrá, en el caso de proceder a la combustión directa de estos residuos sin someterlos a un pretratamiento previo, un impacto ambiental más acusado que si se valorizasen otras biomásas o residuos biomásicos.

El contenido de **materia volátil (MV)**, **carbono fijo (Cf)**, **cenizas (Cz)** y **humedad (W)** de cada una de las muestras de RAI analizadas, se detalla en la Tabla 2.15. Al igual que para la determinación de la composición elemental de los residuos, estos valores se obtienen aplicando la normativa correspondiente para la medida de cada

uno de estos parámetros. Las desviaciones asociadas a sus medidas no superan en ningún caso el  $\pm 0,5\%$ . El carbono fijo se calcula como diferencia hasta 100, de la suma de los valores medios de humedad, cenizas y volátiles.

Tabla 2.14. Análisis elemental de otras muestras de biomásas, en % peso libre de humedad y cenizas [45], [46].

<b>Biomásas</b>	<b>C</b> <b>(% daf)</b>	<b>H</b> <b>(% daf)</b>	<b>O</b> <b>(% daf)</b>	<b>N</b> <b>(% daf)</b>	<b>S</b> <b>(% daf)</b>	<b>Cl</b> <b>(% daf)</b>
Residuo forestal	52,40	4,80	41,58	1,07	0,11	0,04
Chopo	46,09	5,56	47,76	0,33	0,10	-
Paja de arroz	47,02	6,39	44,58	1,07	0,22	0,71
Orujillo	53,40	6,90	38,53	0,85	0,11	0,21

Tabla 2.15. Resultado del análisis inmediato y humedad de las muestras de RAI, en % peso libre de humedad y en % peso en base húmeda, respectivamente.

<b>Muestras RAI</b>	<b>Cf</b> <b>(% bs)</b>	<b>MV</b> <b>(% bs)</b>	<b>Cz</b> <b>(% bs)</b>	<b>W</b> <b>(% bh)</b>
M-01-T-02	13,95	69,23	16,82	45,53
M-02-T-02	12,52	59,63	27,85	55,82
M-03-T-02	1,07	59,04	39,89	44,26
M-04-T-02	13,83	67,17	19,00	55,37
M-05-T-02	12,97	68,43	18,60	50,43
M-06-T-02	17,77	70,11	12,12	29,43
M-07-T-02	3,14	52,48	44,38	85,27
M-08-T-02	14,10	66,45	19,45	44,91

En base seca, los biocombustibles sólidos suelen presentar entre un 70-90% en peso de compuestos volátiles, entre un 10-30% de carbono fijo, y entre un 10-20% en cenizas.

Las muestras de RAI presentan una cantidad de volátiles (% MV) inferior a la que presentan los biocombustibles sólidos, aunque semejantes a la cantidad de materia

volátil contenida en otros residuos biomásicos, como en la paja de arroz o el compost procedente de fracciones derivadas de residuos domésticos [47]. El contenido de cenizas (% Cz) y carbono fijo (% Cf) medido en la mayor parte de las muestras recibidas, se incluyen dentro de los rangos definidos para los biocombustibles sólidos, salvo los determinados en las muestras M-03 y M-07, cuyas cantidades de carbono fijo y de cenizas, presentan diferencias apreciables respecto al resto de muestras recibidas a lo largo del periodo analizado (Fig. 2.20).

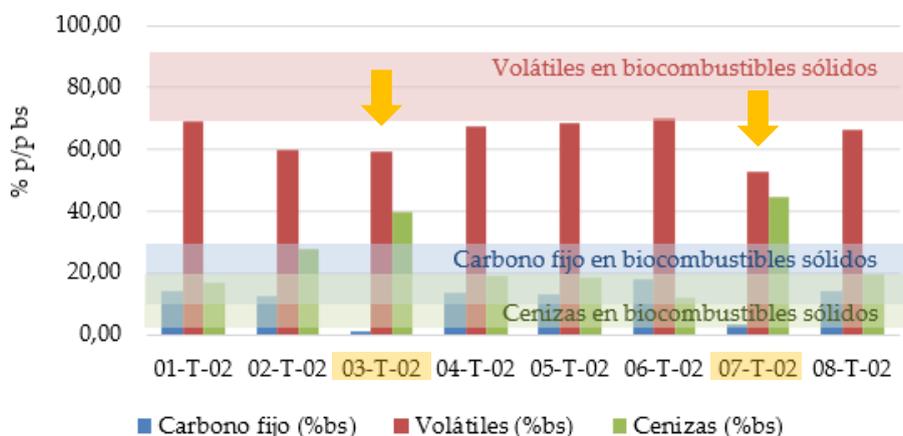


Fig. 2.20. Análisis inmediato de las muestras de RAI. Comparativa con valores típicos de los biocombustibles sólidos en % en peso libre de humedad.

El elevado contenido en cenizas de la muestra M-07, parece contrarrestar al análisis de impurezas realizado durante la inspección de la misma. Sin embargo, hay que mencionar que las impurezas cuantificadas durante la fase de inspección y acondicionamiento de las muestras, son aquellas detectables a simple vista. La muestra M-07, aunque no registre gran cantidad de rafia, alambriillos o piedras, en comparación con el resto de muestras recepcionadas, su matriz alberga una cantidad importante de materia mineral (tierra y arena), responsable del alto resultado de su porcentaje en cenizas.

Las muestras M-03 y M-04 son recogidas en el mismo mes del año. Por esta razón, sus características no deberían ser muy diferentes. Sin embargo, entre ellas se

aprecian diferencias en el contenido de nitrógeno, azufre y cloro, y en la proporción carbono fijo, volátiles y cenizas. La muestra M-04, a diferencia de la M-03, presenta unas características más acordes con las definidas para los biocombustibles sólidos, y más similares a las medidas para el resto de muestras de residuo evaluadas. Por ello, y considerando que el método de recolección de los residuos agrícolas empleado en el lugar en el que se originan dichos residuos, influye en la composición final de los mismos, se toma como muestra representativa del mes de julio, la muestra M-04. Observando la diferencia en el contenido de cenizas entre ambas muestras, se aprecia que el método de recolección de los residuos que constituyen la muestra M-04, ha sido más eficaz que el método empleado para la recogida de los residuos que constituyen la muestra M-03.

En la misma línea, y dado que la muestra M-07 presenta un contenido en cenizas bastante elevado (aprox. 44 % en peso), se considera ineficaz la forma en la que dichos residuos fueron recolectados en el lugar de origen. Aún así, se cree oportuno mantener esta muestra como representativa de los meses más húmedos del año, por lo que será debidamente evaluada para analizar el potencial que presenta para ser valorizada energéticamente.

Hay que resaltar que los valores de carbono fijo, volátiles y cenizas son obtenidos en laboratorio haciendo uso de métodos estandarizados, por lo que los resultados obtenidos, únicamente deben utilizarse para predecir el comportamiento de estos residuos y compararlos con otros. Las condiciones dadas en procesos termoquímicos reales, difieren de las fijadas en los laboratorios, por lo que las fracciones de carbono fijo, volátiles y cenizas no corresponderían exactamente a los aquí presentados. Estos parámetros también se verán modificados por el pretratamiento de los residuos, efectos que se analizarán en capítulos posteriores.

La Tabla 2.16 muestra la **composición elemental de las cenizas** procedentes de cada una de las muestras de RAI recibidas en el laboratorio. Estos elementos se corresponden con lo que en la normativa específica de Biocombustibles Sólidos, se denominan *Elementos mayoritarios*. La obtención de los mismos se lleva a cabo en los laboratorios de CITIUS a través de un procedimiento interno. Las desviaciones asociadas a estas medias se encuentran entre el 0,00% y el  $\pm 0.06\%$ .

Tabla 2.16. Elementos mayoritarios de las cenizas de RAI, en % en peso.

Muestras RAI	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% p/p)	CaO (% p/p)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% p/p)	K <sub>2</sub> O (% p/p)	MgO (% p/p)	Na <sub>2</sub> O (% p/p)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (% p/p)	SO <sub>3</sub> (% p/p)	SiO <sub>2</sub> (% p/p)	TiO <sub>2</sub> (% p/p)
M-01-T-02	1,09	20,53	0,58	5,78	8,75	1,11	3,39	2,82	9,13	0,06
M-02-T-02	1,64	21,20	1,01	10,84	7,14	1,27	2,81	5,28	31,20	0,08
M-03-T-02	2,21	16,66	1,25	6,40	4,41	0,87	1,84	2,07	48,85	0,10
M-04-T-02	1,88	24,10	1,26	12,06	6,78	1,68	3,84	5,93	25,60	0,14
M-05-T-02	1,39	23,35	0,72	5,65	6,15	1,69	3,22	2,96	11,77	0,06
M-06-T-02	0,51	17,51	1,17	8,94	7,39	2,70	0,00	8,35	6,00	0,04
M-07-T-02	2,16	24,79	1,76	5,58	5,29	1,29	3,27	2,31	29,45	0,08
M-08-T-02	1,20	15,74	1,08	15,06	4,86	1,35	0,00	9,38	22,31	0,00

El óxido de calcio (CaO), el óxido de potasio (K<sub>2</sub>O), el óxido de magnesio (MgO) y la sílice (Si<sub>2</sub>O), son los componentes mayoritarios de las cenizas procedentes de las muestras de RAI (Fig. 2.21), aunque el azufre (SO<sub>3</sub>) aparece en concentraciones importantes en las cenizas de ciertas muestras de residuo recibidas (M-08 y M-06).

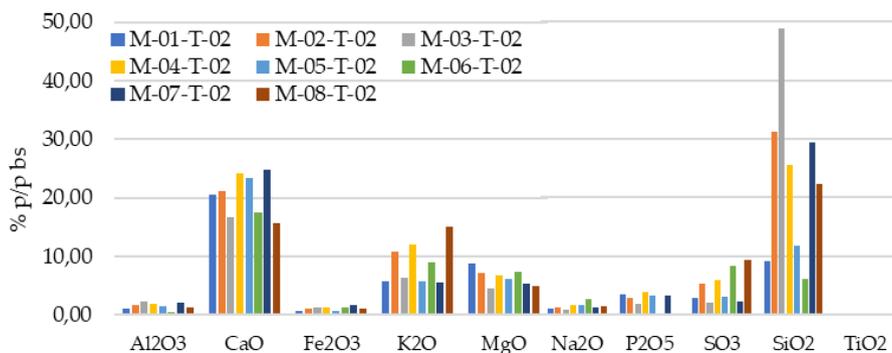


Fig. 2.21. Distribución de óxidos en las cenizas de RAI.

La cantidad de Si<sub>2</sub>O está relacionada con la materia mineral contenida en las muestras de residuo (tierra, arena), la cual procede en su mayoría, del método empleado durante la recolección de los mismos en su lugar de origen. La muestra M-03, M-07 y M-08, son las que contienen una mayor cantidad en esta materia.

Las muestras M-01, M-05 y M-07 contienen un porcentaje de CaO superior al resto de las muestras de residuos analizadas, así como la M-08 y M-06, presentan esta tendencia sobre el contenido de azufre.

Elementos alcalinos como el sodio (Na) y el potasio (K), tienen presencia en las muestras de RAI, aunque este último lo hace en concentraciones más elevadas en la última muestra recepcionada (M-08).

A diferencia de la Si<sub>2</sub>O, CaO, K<sub>2</sub>O y el SO<sub>3</sub>, el resto de compuestos analizados en las cenizas mantienen un distribución aproximadamente uniforme entre las distintas muestras de RAI analizadas.

Con el propósito de validar los resultados obtenidos por CITIUS, tres muestras de cenizas fueron seleccionadas y enviadas a los laboratorios de CTAER. El resultado

de dicho contraste se muestra en la Fig. 2.22, Fig. 2.23 y Fig. 2.24.

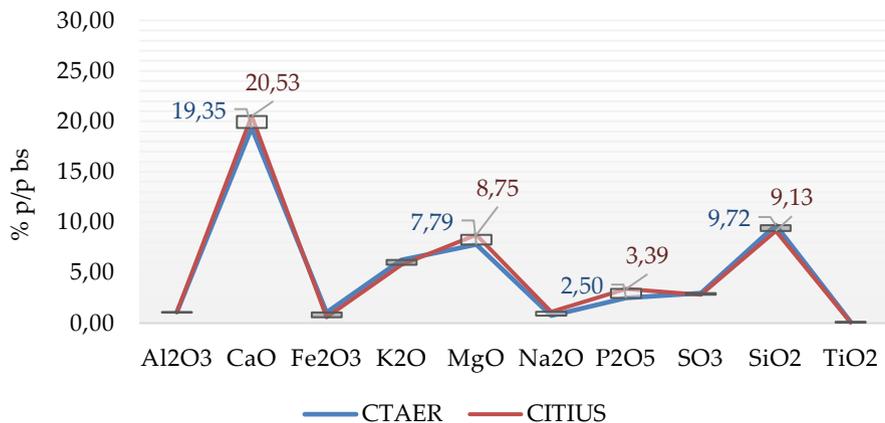


Fig. 2.22. Composición elemental de las cenizas de la muestra M-01 medidas en CTAER y CITIUS.

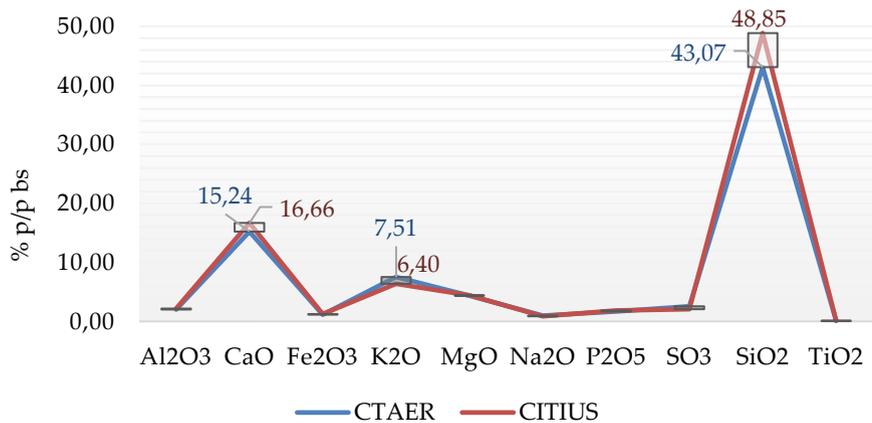


Fig. 2.23. Composición elemental de las cenizas de la muestra M-03 medidas en CTAER y CITIUS.

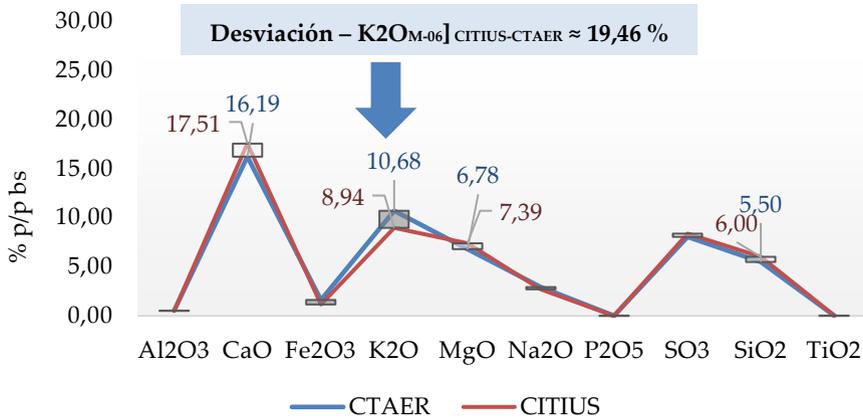


Fig. 2.24. Composición elemental de las cenizas de la muestra M-06 medidas en CTAER y CITIUS.

Si se analizan los resultados obtenidos por ambos laboratorios, se observa que entre los valores proporcionados por CITIUS y CTAER, no existen grandes desviaciones. Las diferencias más apreciables se dan en parámetros como el CaO, MgO, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y el Si<sub>2</sub>O, si bien dichas desviaciones no superan el  $\pm 10\%$  de discrepancia entre los resultados medidos para estos parámetros.

En el caso de la muestra M-06, esta diferencia se hace más acusada para los valores medidos de K<sub>2</sub>O. En este caso, CTAER arroja valores de K<sub>2</sub>O un 19,5% superior a los proporcionados por CITIUS. Con el fin de buscar una explicación a esta diferencia, y con objeto de validar la repetitividad en esta medida, se volvió a enviar a CTAER una porción de cenizas de la muestra M-06. La Fig. 2.25 presenta dicha validación.

Con el nombre de "CTAER-Envío 1 – Cz – M-06" y "CTAER-Envío 2 – Cz – M-06", se define a la primera y segunda muestra de cenizas enviada a los laboratorios de CTAER, respectivamente, para el análisis de sus elementos mayoritarios. Centrándonos en esta comparativa, se comprueba que incluso siendo la misma muestra la analizada, el mismo laboratorio, y el mismo método de determinación el que se emplea para llevar a cabo las medidas, existe una diferencia apreciable entre los resultados obtenidos. La desviación de los resultados asociados al envío 2, respecto a los asociados al envío 1, superan el 24 % en varios de los parámetros medidos. En el caso particular del K<sub>2</sub>O, esta desviación es mayor al 100 %.

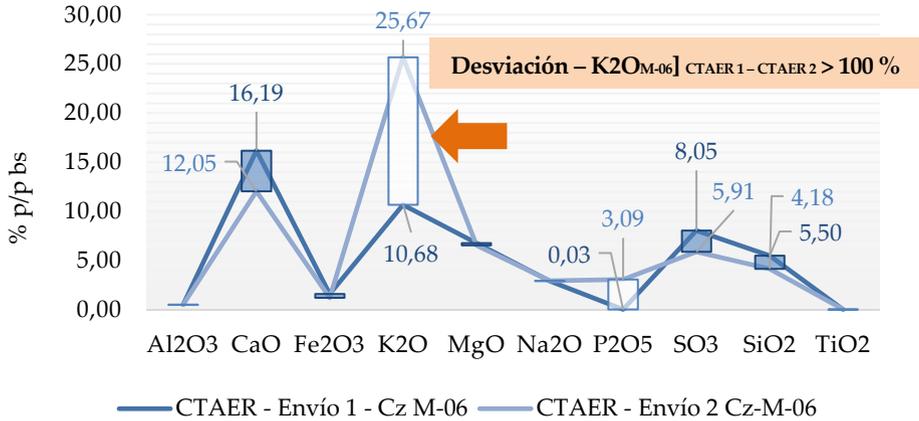


Fig. 2.25. Repetitividad de las medidas realizadas por CTAER sobre las cenizas de la muestra M-06.

Con este análisis se asumen como válidos y representativos, los resultados proporcionados por CITIUS, ya que la desviación en el resultado de K<sub>2</sub>O existente entre ambos laboratorios para las cenizas de la muestra M-06, puede deberse a errores de medida por parte de CTAER ( $\text{Desviación} - \text{K}_2\text{O}_{\text{M06}}]_{\text{CITIUS-CTAER}} < \text{Desviación} - \text{K}_2\text{O}_{\text{M06}}]_{\text{CTAER 1-CTAER 2}}$ ).

La **capacidad energética** asociada a las muestras de RAI, se presenta en la Tabla 2.17.

Tabla 2.17. Poder calorífico superior de los RAI en MJ/kg, expresado en base seca.

Muestras RAI	PCS bs (MJ/kg)
M-01-T-02	17,45
M-02-T-02	13,06
M-03-T-02	12,06
M-04-T-02	15,15
M-05-T-02	15,38
M-06-T-02	16,72
M-07-T-02	10,58
M-08-T-02	15,89

El poder calorífico de los RAI se obtiene realizando al menos ocho determinaciones por muestra, y calculando su valor medio una vez eliminado los valores máximo y mínimo obtenidos tras finalizar el análisis. Esta determinación se realiza en los laboratorios de la ETSI, haciendo uso de la norma UNE-EN 14918:2011 de Biocombustibles Sólidos.

Las muestras de RAI presentan un PCS<sub>bs</sub> de entre 10,0 y 17,5 MJ/kg expresado en base libre de humedad, si bien las muestras con capacidad energética inferior, son las que presentan un contenido de cenizas más elevado (M-03 y M-07). Estos valores, sin embargo, resultan aceptables si se comparan con el PCS<sub>bs</sub> de otros residuos o biomásas más conocidas, como por ejemplo, el orujillo, la paja de trigo o la de arroz (Fig. 2.26).

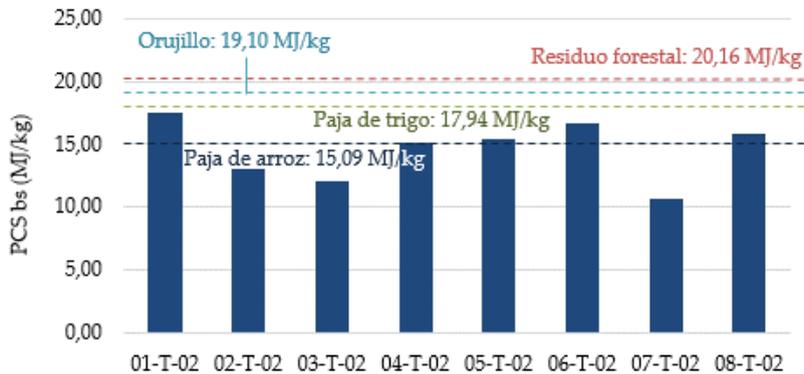


Fig. 2.26. Poder calorífico superior de los RAI y otros residuos biomásicos, en MJ/kg expresado en base libre de humedad.

El poder calorífico inferior (PCI) se calcula a partir del PCS, y considerando la fracción másica de Hidrógeno presente en las muestras de residuo. Este parámetro es una medida real de la energía útil contenida en los residuos, por lo que su resultado proporciona una idea más efectiva de la capacidad energética de los RAI (Tabla 2.18).

Considerando los valores del PCI asociado a cada una de las muestras de RAI, y descartando los valores registrados para las muestras M-03 y M-07, los residuos agrícolas de invernadero presentan una capacidad energética media de 14,6 MJ/kg expresado en base seca, o lo que es lo mismo, 3.493 kcal/kg.

Tabla 2.18. Poder calorífico inferior de los RAI en MJ/kg, expresado en base seca.

<b>Muestras RAI</b>	<b>PCI bs (MJ/kg)</b>
M-01-T-02	16,51
M-02-T-02	12,27
M-03-T-02	11,34
M-04-T-02	14,19
M-05-T-02	14,45
M-06-T-02	15,71
M-07-T-02	9,96
M-08-T-02	14,66

La muestra M-03 es descartada por no considerarse representativa del mes en el que fue tomada (sustituida por la M-04), y la muestra M-07 por no ser atractiva para su combustión o gasificación debido a la baja capacidad energética de los residuos a los que representa.

A pesar de las diferencias que a simple vista presentan cada una de las muestras de RAI recibidas en el laboratorio, la composición elemental asociada a cada una de ellas, es similar (Fig. 2.27). El contenido de humedad, presenta diferencias más apreciables, si bien el valor de este parámetro depende de diversos factores, como, por ejemplo, el tiempo que pasen los residuos en los invernaderos antes de ser trasladados a la planta de tratamiento, el tiempo que hayan pasado los residuos en dicha planta previo a su recogida, las condiciones ambientales dadas en los días previos a su toma de muestra, etc. Éstos y otros factores pueden afectar de la misma manera, al contenido de carbono fijo, volátiles y cenizas asociados a cada una de las muestras de residuo, que, aunque presentan ciertas diferencias, son más acusadas sobre el contenido de cenizas y materia volátil (Fig. 2.28).

El contenido de cenizas depende del método de recolección empleado para acopiar los residuos, e incluso de cómo se haya llevado a cabo la toma de muestra de éstos. El establecimiento de un protocolo de toma de muestra permite descartar este último factor, por lo que estas diferencias se asocian al método de recogida empleado, e incluso al tipo de cultivo llevado a cabo en los invernaderos (cultivo hidropónico o cultivo convencional).

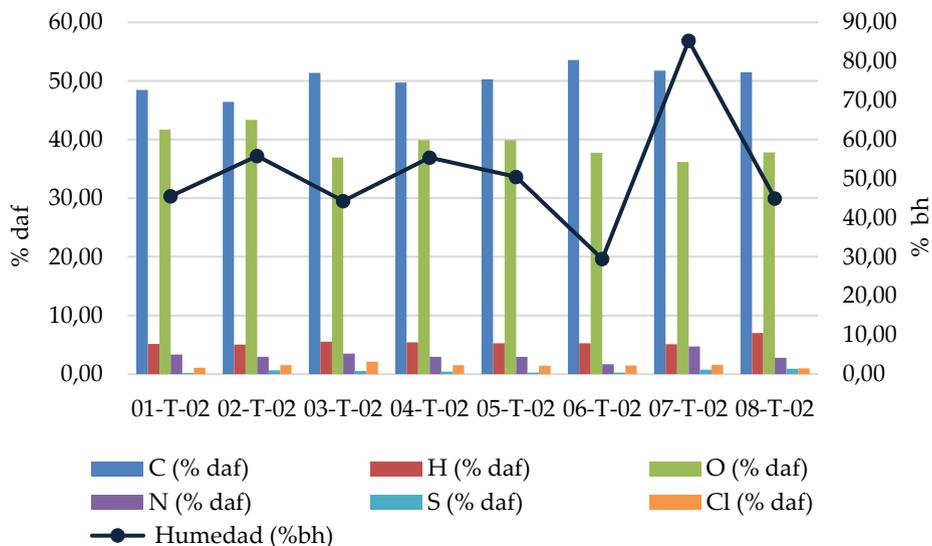


Fig. 2.27. Composición elemental (% daf) y contenido en humedad (% bh), de las muestras de RAI recepcionadas.

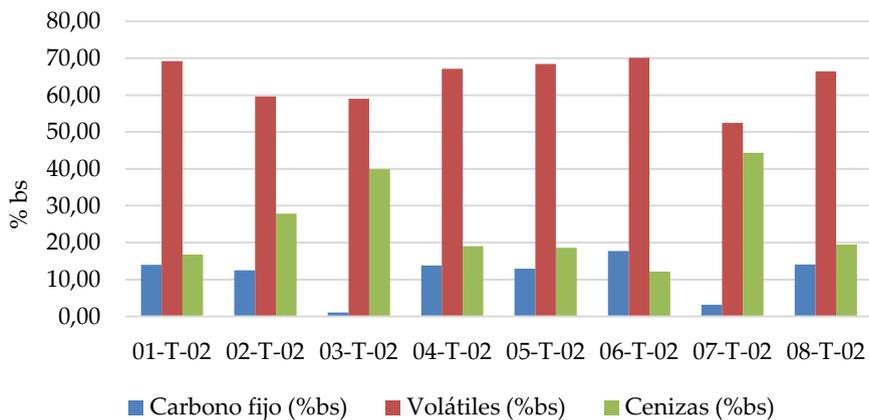


Fig. 2.28. Análisis inmediato de las muestras de RAI recepcionadas.

En cuanto a la materia volátil, el periodo que haya estado el residuo acopiado en el lugar de origen o en la planta de tratamiento de residuo, hace que el valor de este parámetro pueda variar. La posible fermentación de los residuos agrícolas provoca la disminución de la materia volátil, al alcanzarse temperaturas elevadas a partir de las cuales los compuestos más volátiles abandonan la matriz de los residuos.

Las diferencias existentes en estos parámetros se pueden controlar, pues no son parámetros intrínsecos del propio residuo, sino que dependen de factores externos. Llevar a cabo un acondicionamiento de los residuos previo a su aprovechamiento energético, bien a través de la combustión de los mismos, bien mediante su gasificación térmica o digestión anaerobia, hace que la eficiencia del proceso de valorización aumente, al poder obtenerse unos residuos con una mayor capacidad energética.

## 2.4. Conclusiones

España genera más de 6 millones de toneladas de residuos agrícolas al año, y la Comunidad andaluza es la responsable de la producción del 50% de los mismos. El **potencial energético asociado a estos residuos frescos se estima en 1 millón de toneladas equivalentes de petróleo al año**, lo cual abastecería el consumo de energía primaria renovable del 22% de la población andaluza. **Almería registra más del 60% de la producción de residuos generados en Andalucía**, y es, por este motivo, por el que este estudio se desarrolla en los alrededores de esta provincia.

La generación de RAI es continua a lo largo de todo el año, aunque en ciertos periodos se registran picos en la producción de estos residuos. Un análisis de los datos de entrada mensual de residuos agrícolas de invernadero en la planta de tratamiento de residuos, permite evaluar el carácter estacional de los mismos. En la Fig. 2.29 se observa que el mayor pico de producción se genera en los meses de mayo – julio, coincidiendo con la finalización de los cultivos de primavera y de ciclo largo. También se registra un incremento en la producción de residuos a partir del mes de febrero, cuando finalizan los cultivos de otoño [35]. **El 85% de la producción de RAI se concentra en el periodo que abarca desde el mes de febrero hasta el mes de julio**, distribuyéndose el 15% de los residuos restantes entre el resto de meses del año.

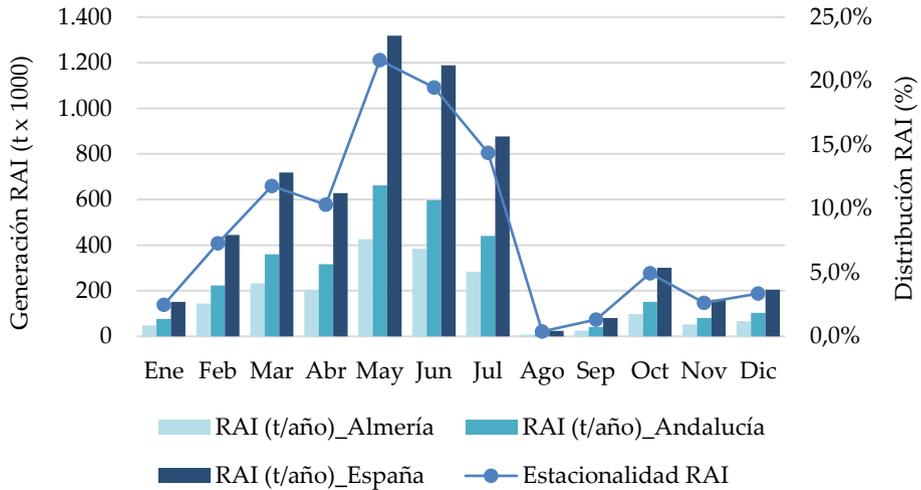


Fig. 2.29. Evaluación del carácter estacional de los RAI.

Tras la caracterización energética en laboratorio de diferentes muestras representativas de residuo agrícola de invernadero, se observa que el 85% de los RAI están representados por las muestras de residuos M-01, M-02, M-04 y M-08, evaluadas en este capítulo. Estas muestras presentan una **caracterización energética** muy **similar**, y semejantes a las obtenidas para otros residuos o biomásas más comunes (residuos forestales, orujillo, paja de arroz, etc.).

La representatividad asociada a las muestras de residuo es un aspecto digno de mencionar. De ahí la definición y establecimiento de un protocolo de toma de muestra que asegure que la recolección de éstas se lleva a cabo bajo un mismo patrón común. El acopio de estos residuos, tanto en el punto de origen, como en la planta de tratamiento de residuos, es un factor que debe ser controlado, al influir directamente sobre las características físicas, químicas y energéticas de los RAI, y afectar negativamente al proceso de valorización energética de los mismos.

Orientado a llevar los residuos frescos originales a un estado más apropiado para ser valorizados, **se necesita llevar a cabo un acondicionamiento o pretratamiento** de los mismos. Este acondicionamiento se realiza con el propósito de homogeneizar los residuos para convertirlos en biocombustibles más atractivos para el sector industrial,

alterando las propiedades físicas, químicas y energéticas originales de estos residuos. Este aspecto se tratará en capítulos posteriores.

Si los residuos agrícolas se plantean como un combustible alternativo al convencionalmente utilizado en la industria (carbón, fuel, etc.), hay que tener en cuenta que la presencia de  $\text{Si}_2\text{O}$  y  $\text{CaO}$  en sus cenizas, junto con la de metales alcalinos, como el sodio (Na) y el potasio (K), y el cloro (Cl), pueden ocasionar problemas de abrasión y corrosión en el interior de los equipos en los que se introduzcan, además de ineficiencias en el proceso productivo, debido, principalmente, a la formación de depósitos sobre las superficies de intercambio de calor [48].

El uso de este tipo de residuos en particular, como combustible alternativo en el horno de clínker de una planta de cemento, está sujeto a las condiciones de operación del proceso en sí, y a las restricciones establecidas para el uso de combustibles alternativos dentro de la instalación (Autorización Ambiental Integrada - AAI). En este sentido, el acondicionamiento de los residuos agrícolas previo a su valorización como combustible, es fundamental, **especialmente para conseguir reducir la cantidad de cloro (Cl)** contenida en la matriz de estos residuos. El cloro es uno de los parámetros más contralados en este tipo de instalaciones, pues una entrada excesiva de éste, junto con otros elementos volátiles (álcalis o azufre), dan lugar a deposiciones sobre las superficies intercambiadoras de calor, formándose pegaduras y provocando bloqueos en aquellos equipos que influyen directamente en la eficiencia de la planta, y en la producción diaria de la misma.

En los próximos capítulos, se evalúan diferentes tecnologías para convertir el residuo fresco, en un combustible adecuado para ser aprovechado energéticamente en una planta de cemento situada en la provincia de Almería. El análisis de cada una de ellas, se centra, principalmente, en la evaluación del biocombustible generado tras la transformación del residuo original mediante las distintas alternativas de conversión (combustión, gasificación y digestión anaerobia) propuestas en esta Tesis Doctoral.

El efecto que provoca la integración del biocombustible generado sobre la operación de una planta de cemento, se estudia mediante el desarrollo de modelos estadísticos basados en históricos de planta. Para ello, se desarrolla una metodología de análisis de la información contenida en las bases de datos de planta, haciendo uso de las técnicas de minería de datos.

## 3. COMBUSTIÓN DE LOS RESIDUOS AGRÍCOLAS DE INVERNADERO

---

### 3.1. Introducción

La combustión es un método termoquímico de conversión a partir del cual, un combustible (carbón, biomasa, residuos, etc.), es quemado en presencia de aire u oxígeno en exceso, para generar un calor recuperable con fines diversos. De la combustión se obtienen dos tipos de productos: los gaseosos, comúnmente denominados humos o gases de combustión; y los sólidos o cenizas, formados por componentes incombustibles del material, y por aquellos que, debido a ineficiencias del propio proceso, no se han quemado por completo.

La combustión es uno de los procesos más conocidos y empleados en el campo de la recuperación energética de los residuos y/o biomasa. A pesar de que durante el último medio siglo se han desarrollado otras tecnologías de conversión de residuos en energía, el método termoquímico líder en este sector sigue siendo la combustión, proceso que dentro del ámbito de la valorización de los residuos, es conocido como waste to energy (WTE) o energy-from-waste (EfW) [49].

A nivel mundial, más de 250 millones de toneladas de residuos, principalmente RSU, son tratadas en aproximadamente 2.000 plantas, con una capacidad anual de, al menos, 70.000 t/año. Entre las diferentes tecnologías disponibles, la combustión en horno de parrilla es la más empleada para el aprovechamiento de los RSU, seguida de la combustión en lecho fluido, utilizada para la valorización de residuos más especiales como pueden ser los lodos de depuradora o los residuos de granjas avícolas [50], o para residuos con un bajo poder calorífico [50].

Países como Alemania, Bélgica, Dinamarca, Suiza y Holanda, utilizan este tipo de tecnologías como base para la gestión adecuada de sus residuos. Estos países han

conseguido reducir la cantidad de RSU depositados en vertederos, mediante la recuperación de más del 50% de los RSU generados a través de tecnologías convencionales de WTE [49].

Sin embargo, a pesar de la robustez y flexibilidad que presenta esta tecnología de conversión, numerosos son los esfuerzos que se siguen llevando a cabo para hacerlas cada vez más eficientes y económicamente más competitivas. Dichos esfuerzos están centrados en mejorar la producción de electricidad [51], aumentar la recuperación de la energía [52], estudiar el reciclado y reutilización de las cenizas generadas durante el proceso de combustión [53], limpiar la corriente de gases producida [54], y aumentar la capacidad de estas unidades (35 MWth y 100.000 t/año en 1990; 70 MWth y 200.000 t/año en 2017) [55].

En general, la inversión necesaria para el diseño, puesta en marcha y operación de una planta de valorización mediante conversión termoquímica de residuos, es muy elevada en comparación con el bajo coste asociado a la materia prima de la que se alimenta. Por este motivo, para el desarrollo de este tipo de instalaciones, es necesario garantizar previamente, la existencia de una materia prima adecuada y a un precio aceptable durante al menos 20 años [49]. Esto, obviamente, debe de ir acompañado de una estabilidad política y económica, que avale el mantenimiento de los precios ante un posible aumento en la demanda de dicha materia.

Este hecho hace que se ponga de manifiesto una de las principales ventajas asociadas al empleo de la combustión como tecnología de aprovechamiento de los residuos, frente al empleo de otras tecnologías termoquímicas, como es la gasificación térmica. La garantía de suministro de material no representa un problema para este tipo de plantas, pues éstas al presentar un funcionamiento adaptable, pueden operar con una amplia diversidad de residuos [49].

La co-combustión de residuos o biomasa es una tecnología muy extendida para la generación de electricidad con una producción de CO<sub>2</sub> neutra. En muchos países, entre los que se encuentran los anteriormente mencionados, este tipo de tecnología se considera uno de los métodos más económicos para ahorrar emisiones de CO<sub>2</sub>, impulsando su desarrollo con diferentes esquemas de subsidios gubernamentales y otros instrumentos financieros, que brindan incentivos nacionales para el progreso de la co-combustión de biomasa dentro de la Unión Europea [56].

La co-combustión consiste en sustituir una parte de los combustibles fósiles

tradicionales utilizados en un sistema térmico (caldera, horno, etc.), por biomasa y/o algún residuo adecuado para ello.

Una de las ventajas de este tipo de instalaciones frente a las plantas de biomasa convencionales, es que la inversión necesaria por unidad de potencia instalada es mucho más reducida, pues se aprovecha gran parte de la infraestructura de la instalación ya existente para la integración del nuevo combustible (biomasa y/o residuos).

Por otro lado, el rendimiento asociado a la generación de energía a través de la co-combustión de los residuos, es muy superior al alcanzado en las plantas de combustión de biomasa. Por ejemplo, mientras que en una planta de producción eléctrica con biomasa, generalmente inferiores a 20MW eléctricos, la eficiencia es del 20-30%; en una planta de 100-500 MW de producción eléctrica mediante co-combustión de biomasa y carbón, el rendimiento es del 32-40% [34].

Sin embargo, la co-combustión de los residuos lleva asociado un gran inconveniente referente a la utilización de los recursos. Previo a su uso, éstos deben ser pretratados con el objetivo de adecuar las características de los residuos, a las condiciones requeridas para su correcta integración en la instalación sobre la cual se van a valorizar. Los costes asociados a estos pretratamientos pueden ser demasiado altos, por lo que la optimización de los mismos, es fundamental para hacer viable este tipo de tecnología de aprovechamiento.

En este capítulo, se describen y analizan una serie de operaciones de pretratamientos encaminadas a acondicionar los residuos agrícolas de invernadero (RAI), para su co-combustión directa en el horno rotatorio de una planta de cemento. La severidad que presentan las condiciones de operación en este tipo de instalaciones ( $T_{\text{operación}} > 1.000^{\circ}\text{C}$ ), hacen que la necesidad de pretratar estos residuos se centre principalmente, en la reducción de su contenido en cloro ( $[\% \text{Cl}]_{\text{RAI}} > 1,00\%$ ), al ser este parámetro, junto el azufre y otros elementos alcalinos volátiles, los responsables de la aparición de ineficiencias operativas conducentes a la reducción de la producción diaria de la planta, e incluso de la inoperatividad de la misma.

### **3.2. Desarrollo experimental**

Con el propósito de adecuar las características energéticas de los RAI, a los requisitos especificados para incorporar un nuevo combustible alternativo en la planta de

cemento objeto de estudio, se definen un conjunto de operaciones a ensayar en los laboratorios de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Sevilla (ETSI).

Tabla 3.1. Especificaciones de aceptación de combustibles alternativos sólidos para la valorización energética en la planta de cemento objeto de estudio [57].

Parámetros	Quemador principal	Cámara	Quemador principal
Cantidad máxima residuos (t/año)	65.000	15.000	15.000
PCI (kcal/kg)	≥ 1.500	≥ 1.500	< 1.500
Cloro (% p/p)	< 2%	< 1%	< 2%
Azufre (% p/p)	< 5 %	< 3%	< 3%

En la Tabla 3.1 se presentan las especificaciones que deben de cumplir los combustibles alternativos sólidos, para ser aceptados como sustitutos de los combustibles fósiles actualmente utilizados (valorización energética) en la planta de cemento objeto de estudio. Estos requerimientos se establecen en la denominada Autorización Ambiental Integrada (AAI), y deben ser de obligado cumplimiento. En dicho documento, además de quedar especificados estos valores límites, se definen, entre otros vectores ambientales (atmósfera, agua, ruido, etc.), los requisitos que deben de cumplir los residuos para la mejora ambiental del proceso. Así, los residuos con un PCI inferior a 1.500 kcal/kg, siempre que su contenido en cloro no supere el 2% p/p, y el de azufre sea inferior al 3% p/p, podrán ser introducidos por el quemador principal en cantidades que no superen los 15.000 t/año [57].

Todo proceso de combustión lleva asociado una limitación en el contenido de humedad de los combustibles alimentados. Para este caso en particular, y considerando las recomendaciones del personal experto en planta, este límite se establece en un 8,00 % p/p<sup>6</sup>, bien para ser alimentado por el quemador principal, bien

---

<sup>6</sup> Este límite de humedad se corresponde a la humedad presente en el residuo una vez haya sido pretratado. El valor de este parámetro es obtenido en laboratorio a partir de las normas Norma UNE-EN ISO 18134-1:2016 y UNE-EN ISO 18134-3:2016 de Biocombustible sólidos, para la determinación de la humedad total y de la muestra para análisis general, respectivamente.

para ser introducido a través de la cámara.

A continuación, se describe el procedimiento de trabajo desarrollado para llevar a cabo los diferentes estudios de pretratamiento o ensayos de acondicionamiento, orientados al cumplimiento de las exigencias especificadas para el uso de los RAI como combustible sustituto al coque de petróleo en el horno de clínker.

### **3.2.1. Ensayos de pretratamiento de los RAI**

En un primer momento, partiendo de las características energéticas presentadas por el residuo fresco, y con objeto de mejorar en la medida de lo posible sus propiedades iniciales, un total de ocho ensayos de pretratamiento fueron definidos (Tabla 3.2).

A la secuencia inicial de operaciones que constituyen cada uno de los ensayos definidos (operaciones de lavado, prensado y secado), se le suma durante el desarrollo de dichas pruebas, ciertas modificaciones en alguno de sus parámetros, como, por ejemplo, en la temperatura del agua de lavado, en la temperatura del aire de secado, etc. (Tabla 3.2), con el propósito de encontrar, no sólo las operaciones más adecuadas para acondicionar los residuos, sino también aquellas que supongan un menor consumo de recursos, como puede ser el caso del agua, para llevar a cabo el lavado de los RAI, y de la energía, para calentar o no el aire de secado. La evaluación del efecto de estas variaciones sobre el contenido de cloro y humedad final en el residuo dará lugar al establecimiento de un sistema de pretratamiento eficiente tanto desde el punto de vista medio ambiental, como desde la perspectiva económica.

Como se mencionaba en el *apartado 2.3.2 Obtención de los residuos* del capítulo 2 de este documento, estos residuos proceden de una instalación de tratamiento que incorpora en su línea de proceso, y previo al punto de toma de muestra establecido sobre el mismo, las operaciones de triaje y triturado de los residuos. Por este motivo, y dado que todas las muestras recibidas en los laboratorios ya han sido sometidas a estas operaciones en campo, los residuos recepcionados, únicamente son tratados con los procesos que, tras el triaje y la trituración, definen el ensayo correspondiente.

Tabla 3.2. Propuesta inicial de ensayos de pretratamientos para el acondicionamiento de los RAI de cara a su combustión en horno de clínker.

Ensayos	Operaciones de pretratamiento	Descripción simplificada
T-02	Triaje/Triturado/Cribado/Secado	Tj/T/Cr/S
T-04	Triaje/Triturado/Cribado/Lavado (RL=1/1; $t_{\text{lavado}} = 30''-5'$ ; $T_{\text{Agua lavada}} = T_{\text{ambiente}}$ ) /Prensado/Secado	Tj/T/Cr/L (1/1,0,5-5) /P/S
T-05	Triaje/Triturado/Cribado/Lavado (RL=1/2; $t_{\text{lavado}} = 30''-5'$ ; $T_{\text{Agua lavada}} = T_{\text{ambiente}}$ ) /Prensado/Secado	Tj/T/Cr/L (1,2,0,5-5) /P/S
T-06	Triaje/Triturado/Cribado/Lavado (RL=1/3; $t_{\text{lavado}} = 30''-5'$ ; $T_{\text{Agua lavada}} = T_{\text{ambiente}}$ ) /Prensado/Secado	Tj/T/Cr/L (1,3,0,5-5) /P/S
T-07	Triaje/Triturado/Cribado/Lavado (RL=1/5; $t_{\text{lavado}} = 30''-5'$ ; $T_{\text{Agua lavada}} = T_{\text{ambiente}}$ ) /Prensado/Secado	Tj/T/Cr/L (1,5,0,5-5) /P/S
T-08	Triaje/Triturado/Cribado/Lavado (RL $_{\text{Opima}}$ ; $t_{\text{lavado}}$ Opima; $T_{\text{Agua lavada}} = 39^{\circ}\text{C}$ ) /Prensado/Secado	Tj/T/Cr/L (RL $_{\text{Op}}/ t_{\text{lavado}}$ Op / $t_{\text{lavado}}$ Op) (35) /P/S
T-08'	Triaje/Triturado/Cribado/Lavado (RL $_{\text{Opima}}$ ; $t_{\text{lavado}}$ Opima; $T_{\text{Agua lavada}} = 49^{\circ}\text{C}$ ) /Prensado/Secado	Tj/T/Cr/L (RL $_{\text{Op}}/ t_{\text{lavado}}$ Op / $t_{\text{lavado}}$ Op) (45) /P/S
T-09	Triaje/Triturado/Cribado/Lavado (RL $_{\text{Opima}}$ ; $t_{\text{lavado}}$ Opima; $T_{\text{Agua lavada}}$ Opima) / Prensado/Triturado2 /Secado	Tj/T/Cr/L (RL $_{\text{Op}}/ t_{\text{lavado}}$ Op / $t_{\text{lavado}}$ Op) / P/T2/S

Tabla 3.3. Modificaciones sobre los ensayos de pretratamientos de los RAI seleccionados para la búsqueda de un método de acondicionamiento óptimo de los residuos.

Ensayos	"Variantes" en las operaciones de pretratamiento	Descripción simplificada
T-05-5A	Triaje/Triturado/Cribado/Lavado (RL $_{\text{Opima}}$ ; $t_{\text{lavado}}$ Opima; $T_{\text{Agua lavada}}$ Opima) /Prensado/Secado atmósfera aire caliente	Tj/T/Cr/L (RL $_{\text{Op}}/ t_{\text{lavado}}$ Op / $t_{\text{lavado}}$ Op) / $T_{\text{Agua lavada}}$ Op) /P/SA
T-05-SC	Triaje/Triturado/Cribado/Lavado ((RL $_{\text{Opima}}$ ; $t_{\text{lavado}}$ Opima; $T_{\text{Agua lavada}}$ Opima) /Prensado/Secado atmósfera	Tj/T/Cr/L (RL $_{\text{Op}}/ t_{\text{lavado}}$ Op / $t_{\text{lavado}}$ Op) / $T_{\text{Agua lavada}}$ Op) /P/SC
T-05'-5A	Triaje/Triturado/Cribado/Lavado _ agua sucia (RL $_{\text{Opima}}$ ; $t_{\text{lavado}}$ Opima; $T_{\text{Agua lavada}}$ Opima) /Prensado/Secado atmósfera	Tj/T/Cr/L_AS (RL $_{\text{Op}}/ t_{\text{lavado}}$ Op / $T_{\text{Agua lavada}}$ Op) /P/SA
T-05'-5C	Triaje/Triturado/Cribado/Lavado _ agua sucia (RL $_{\text{Opima}}$ ; $t_{\text{lavado}}$ Opima; $T_{\text{Agua lavada}}$ Opima) /Prensado/Secado atmósfera	Tj/T/Cr/L_AS (RL $_{\text{Op}}/ t_{\text{lavado}}$ Op / $T_{\text{Agua lavada}}$ Op) /P/SC
T-09-5A	Triaje/Triturado/Cribado/Lavado (RL $_{\text{Opima}}$ ; $t_{\text{lavado}}$ Opima; $T_{\text{Agua lavada}}$ Opima) /Prensado/Triturado2/Secado atmósfera	Tj/T/Cr/L (RL $_{\text{Op}}/ t_{\text{lavado}}$ Op / $T_{\text{Agua lavada}}$ Op) /P/T2/SA
T-09-5C	Triaje/Triturado/Cribado/Lavado (RL $_{\text{Opima}}$ ; $t_{\text{lavado}}$ Opima; $T_{\text{Agua lavada}}$ Opima) /Prensado/Triturado2/Secado caliente	Tj/T/Cr/L (RL $_{\text{Op}}/ t_{\text{lavado}}$ Op / $T_{\text{Agua lavada}}$ Op) /P/T2/SA

El **ensayo T-02** incluye las operaciones de triaje (Tj), triturado (T), cribado (Cr) y secado (S) de los residuos. Para el desarrollo de esta secuencia de operaciones, de cada una de las muestras de RAI recibidas en laboratorio, se toma una división de aproximadamente 500 gramos, ya inspeccionada y acondicionada según lo descrito en el apartado 2.2.3 de *Caracterización físico-química*. Esta porción de muestra es secada en estufa a una temperatura aproximada de 35°C, simulando, en un primer momento, lo que pudiera ser un secado al aire del residuo. Las características físico-químicas y energéticas asociadas a las muestras resultantes de este ensayo (Muestra testigo), servirán de referencia para analizar los resultados derivados del resto de ensayos propuestos y evaluados en los laboratorios.

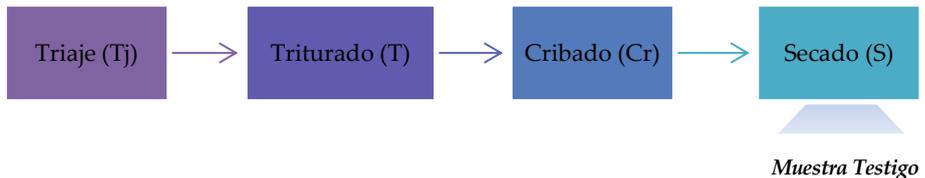


Fig. 3.1. Procedimiento experimental para el desarrollo del ensayo T-02 (Muestra Testigo).

Finalizado este ensayo, se llevan a cabo las **pruebas T-04, T-05, T-06, T-07**, las cuales incluyen una operación de lavado (L) y prensado (P) de los residuos previo a su secado. Éstos se plantean con el objetivo principal de reducir la máxima cantidad posible del cloro presente en las muestras de residuo fresco (residuo sin tratar), modificando la relación de lavado empleada (RL), es decir, los kg de residuo fresco por litro de agua de lavado, y el tiempo necesario para ello ( $t_{\text{lavado}}$ ). De estos ensayos cabe destacar que, el agua usada durante la operación de lavado es un agua desmineralizada, obtenida de un sistema de purificación de agua instalado en los propios laboratorios de la ETSI; y que el lavado se lleva a cabo con agitación de los residuos. Esta agitación se realiza de forma manual, en recipientes de 5 L de capacidad como el mostrado en la Fig. 3.3.



Fig. 3.2. (Izda.) Recipiente lavado de los RAI. (Drcha.) Detalle del residuo lavado.

Tras la realización de estos ensayos sobre diferentes muestras de residuos, y tras el análisis de los resultados obtenidos de cada uno de ellos, se selecciona la relación y el tiempo de lavado más adecuado para llevar a cabo la eliminación del cloro contenido en los RAI, con el mínimo consumo de recursos (agua y tiempo). A cada uno de estos valores se les denominará *relación de lavado óptima* ( $RL]_{\text{Óptimo}}$ ) y *tiempo de lavado óptimo* ( $t_{\text{lavado}}]_{\text{Óptimo}}$ ), respectivamente.

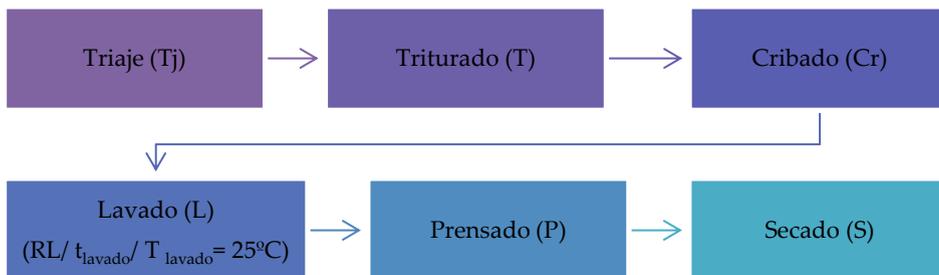


Fig. 3.3. Procedimiento experimental para el desarrollo de los ensayos T-04, T-05, T-06 y T-07. Determinación  $RL]_{\text{Óptimo}}$  (kg RAI/L agua) y  $t_{\text{lavado}}]_{\text{Óptimo}}$  (min).

La selección de los valores óptimos de  $RL$  y  $t_{\text{lavado}}$ , se realiza siguiendo los pasos que se detallan a continuación:

- a) Se lava la muestra de RAI con una cantidad de agua desmineralizada tal, que se cumpla la relación de lavado establecida en el ensayo que se vaya a evaluar ( $RL_{T-04} = 1:1$ ;  $RL_{T-05} = 1:2$ ;  $RL_{T-06} = 1:3$ ;  $RL_{T-07} = 1:5$ ).
- b) Teniendo en cuenta el intervalo de tiempo establecido para llevar a cabo el lavado de los RAI - 0,5; 1; 2; 3 y 5 minutos -, y para cada espacio de tiempo definido, se toma una muestra del agua de lavado con el objeto de medir la cantidad de cloro disuelto en ella ( $[Cl^-]_{AGUA\ LAVADO}$ , expresado en mg/L).
- c) Este contenido de cloro disuelto procederá del propio residuo lavado, pues el agua, junto con la agitación y el tiempo, hacen que el cloro sea arrastrado desde la muestra de RAI al agua de lavado.

El nivel de  $Cl^-$  presente en el agua debe ir incrementándose con el paso del tiempo, pues aumenta el tiempo de contacto agua – residuo y, por tanto, la posibilidad de acrecentar la cantidad de cloro arrastrado por el agua. Cuando dicha cantidad se mantenga constante con el paso del tiempo, se entenderá que el agua ha alcanzado su máxima capacidad de arrastre de cloro, y que, por tanto, no admitirá más cantidad de éste, aunque se aumente el tiempo empleado para llevar a cabo el lavado de los residuos. A partir de momento, quedará definido el tiempo de lavado óptimo ( $t_{lavado} \text{ Óptimo}$ ) (Fig. 3.4).

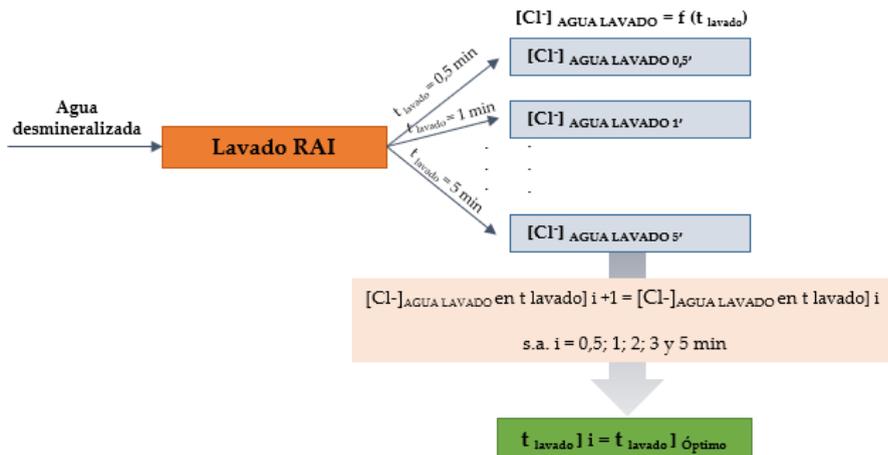


Fig. 3.4. Procedimiento de trabajo para el cálculo del tiempo de lavado óptimo ( $t_{lavado} \text{ Óptimo}$ ).

Por otro lado, y finalizados los correspondientes ensayos de lavado, la cantidad de cloro presente en el residuo seco obtenido de cada uno de ellos ( $[\% \text{ Cl}]_{\text{RAI T-04}}$ ;  $[\% \text{ Cl}]_{\text{RAI T-05}}$ ;  $[\% \text{ Cl}]_{\text{RAI T-06}}$ ; y  $[\% \text{ Cl}]_{\text{RAI T-07}}$ ), es analizada para estimar la relación de lavado óptima ( $\text{RL}]_{\text{Óptimo}}$ ). Comparando los  $[\% \text{ Cl}]_{\text{RAI}}$  obtenidos para cada uno de los ensayos de lavado realizados, se podrá analizar el efecto que tiene el uso de un volumen de agua de lavado mayor, sobre la cantidad de cloro final en los residuos. Esto permitirá definir la cantidad de agua más adecuada para realizar esta operación, o lo que es lo mismo, permitirá establecer una relación residuo – agua apropiada para llevar a cabo el lavado eficiente de los residuos (Fig. 3.5).

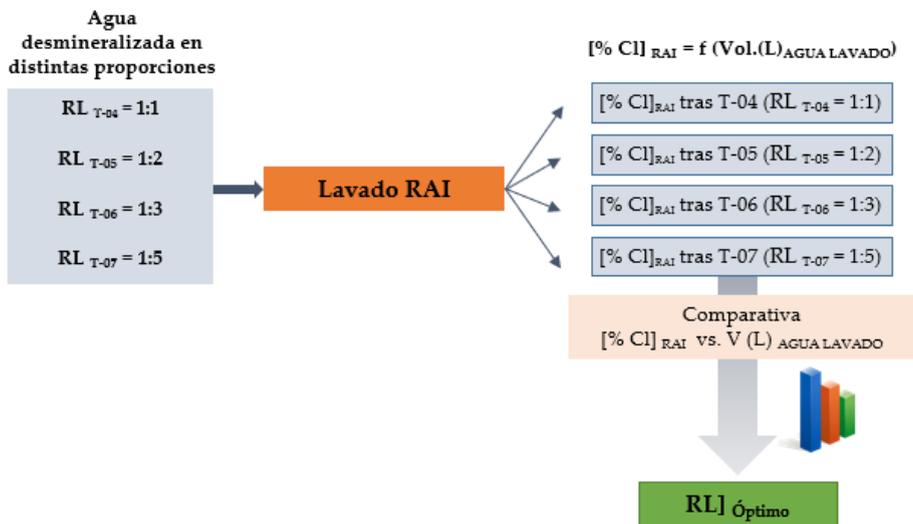


Fig. 3.5. Procedimiento de trabajo para el cálculo de la relación de lavado óptima ( $\text{RL}]_{\text{Óptimo}}$ ).

A continuación, y una vez definida la  $\text{RL}]_{\text{Óptima}}$  y el  $t_{\text{lavado}}]_{\text{Óptimo}}$ , se propone analizar el efecto asociado al uso de una temperatura de agua de lavado más elevada, sobre el arrastre de cloro procedente del residuo. Para ello, se plantean los ensayos T-08 y T-08'.

El procedimiento experimental seguido para el desarrollo de estos ensayos, es semejante al llevado a cabo en los ensayos descritos anteriormente, salvo que la temperatura del agua de lavado en este caso, varía entre 35°C, para el ensayo T-08, y 45°C, para el T-08'.

El calentamiento del agua se realiza en los laboratorios de la ETSI, empleando, para ello, una olla metálica convencional, una placa calefactora, y un termómetro para controlar la temperatura del líquido en todo momento. Cuando el agua alcanza la temperatura deseada, ésta es bombeada de forma manual hacia un recipiente de plástico, para llevar a cabo el correspondiente lavado del residuo.

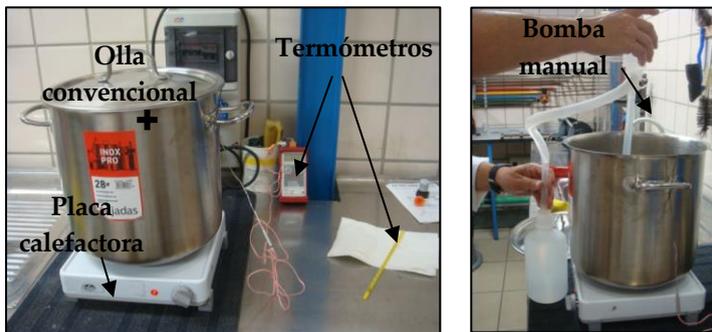


Fig. 3.6. Material utilizado para el calentamiento y bombeo del agua de lavado.

La Tabla 3.4 presenta las condiciones de operación de los ensayos que incluyen el lavado de los residuos, dentro de la secuencia de operaciones que los definen.

La temperatura del agua de lavado óptima ( $T_{\text{agua lavado}} \text{ óptima}$ ) se determina, al igual que se hizo para la estimación del RL] óptimo, comparando, los valores de cloro presente en los residuos tras finalizar los ensayos T-08 y T-08' ( $[\% \text{ Cl}]_{\text{RAI T-08}}$ ;  $[\% \text{ Cl}]_{\text{RAI T-08'}}$ ), con los obtenidos de los ensayos de lavado a 25 °C. Cuanto menor sea este valor, más atractivo será el tratamiento de cara a acondicionar los RAI para su uso como combustible.

Para facilitar el secado de los residuos y, para evitar un exceso de consumo de energía en esta etapa del proceso de pretratamiento, se decide incorporar una operación de prensado para eliminar el exceso de agua incorporada en el residuo durante el lavado de los mismos. Para ello, se diseña el recipiente que se muestra en la (Fig. 3.7).

Tabla 3.4. Condiciones de operación para los ensayos de pre-tratamiento que incluyen el lavado de los RAI.

Ensayos	RL (kg RAI/ L agua lavado)	t lavado (min)	T agua lavado (°C)
T-04	1:1	0,5-5	25
T-05	1:2	0,5-5	25
T-06	1:3	0,5-5	25
T-07	1:5	0,5-5	25
T-08	RL]Óptimo	tlavado] Óptimo	35
T-08'	RL]Óptimo	tlavado] Óptimo	45

Este recipiente permite que, durante el prensado de los residuos, el agua vaya fluyendo hacia el exterior a través de una serie de perforaciones presentes en sus paredes. Esta agua se acumula sobre una bandeja metálica para ser, posteriormente, recogida y debidamente etiquetada, para su envío a las instalaciones de Fundación Cajamar<sup>7</sup> (Almería).

La prensa utilizada fue adquirida expresamente para el desarrollo de estos trabajos y, actualmente, se encuentra disponible en los laboratorios de la ETSI. Es una prensa de sobremesa de 12 t de capacidad y recorrido de 170 mm.



Fig. 3.7. (Izda.) Recipiente diseñado para el prensado de los RAI. (Drcha.) Prensa adquirida para el desarrollo de los trabajos en laboratorio.

<sup>7</sup> Los lixiviados recogidos tras los ensayos de lavado serán analizados por Fundación Cajamar, con el fin de evaluar su uso como fertilizante líquido. Los resultados obtenidos de este estudio no son contemplados en esta Tesis Doctoral, pues no se consideran dentro del alcance de este trabajo.

El **ensayo T-09** incorpora, tras el lavado y el prensado del residuo, un triturado secundario (T2) (Fig. 3.9). Este ensayo se plantea con el propósito de analizar el impacto que tiene una reducción adicional del tamaño de las partículas, sobre el contenido de cloro final presente en el residuo y sobre el tiempo empleado en el secado posterior de los mismos. Este triturado se lleva a cabo en un biotriturador BOSCH 2500 HP AXT, disponible en las instalaciones de la ETSI.



Fig. 3.8. Triturado secundario de los RAI tras su lavado y prensado.

La posibilidad de prensar los residuos sin llevar a cabo un lavado previo de éstos, se evaluó en un experimento anterior al ensayo T-04 – **Ensayo T-03**. Este ensayo consistió en prensar (P) y secar (S) los residuos tras su recepción en los laboratorios de la ETSI, sin someterlos a ningún proceso de lavado previo (Tj/T/Cr/P/S). El resultado obtenido de esta experiencia permite confirmar que esta secuencia de operaciones de acondicionamiento sólo tendría sentido, si los RAI presentan un contenido de humedad superior al 80 %, como lo hacen, por ejemplo, en los meses más húmedos del año (Muestra M-07, representativa de los meses de noviembre, diciembre y enero).

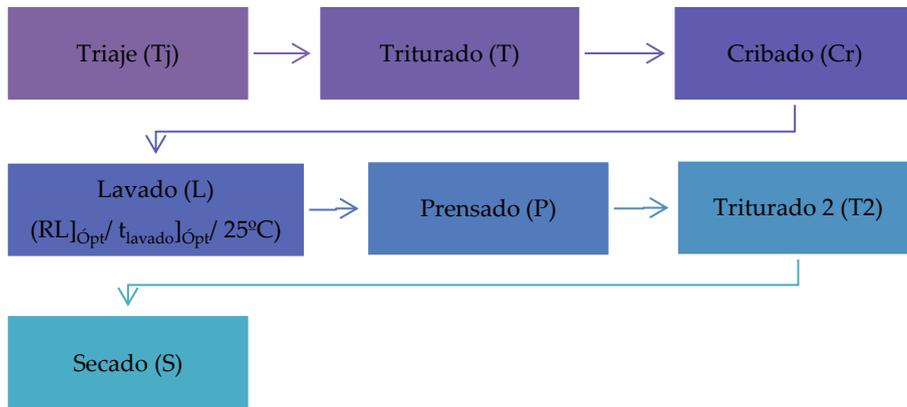


Fig. 3.9. Procedimiento experimental para el desarrollo del ensayo T-09. Evaluación de un triturado adicional de los RAI.

### 3.2.2. Modificaciones de los pretratamientos seleccionados

Finalizados los ensayos inicialmente planteados, y tras el análisis de los resultados obtenidos, se seleccionan aquellos que presentan una mayor eficiencia para alcanzar los principales objetivos perseguidos: minimizar el contenido de humedad y la cantidad de cloro presente en los residuos, para no superar los límites establecidos para la aceptación de un residuo como combustible alternativo en la planta de cemento objeto de estudio (Tabla 3.1).

Para ello, se plantea el análisis de las siguientes propuestas de modificación:

- Reutilizar el agua de lavado* para llevar a cabo la limpieza de los residuos con el menor consumo de agua posible (Ensayo T-05’).
- Secar los residuos empleando un aire a diferente temperatura*. Para ello, se propone un secado a la atmósfera (SA), donde la temperatura del aire de secado será igual a la temperatura ambiente; y un secado con aire caliente (SC), en que la temperatura del aire empleado alcanzará los 85 °C. Para ello se hace uso de los recursos disponibles en los laboratorios de la ETSI (Ensayos T-05-SA; T-05-SC; T-05’-SA; T-05’-SC; T-09-SA y T-09-SC).

Para llevar a cabo la primera de las propuestas, se procede como se muestra a continuación:



Fig. 3.10. Procedimiento experimental seguido para la evaluación de la reutilización agua de lavado.

La reutilización del agua de lavado será posible, si el contenido de cloro presente en el residuo tras ser lavado con el agua recirculada es inferior al obtenido cuando el residuo es lavado con agua limpia, es decir, cuando se cumpla que  $[\%Cl]_{RAI-AGUA\ RECIRCULADA} \leq [\%Cl]_{RAI-AGUA\ LIMPIA}$ .

Para el desarrollo de la segunda propuesta, es necesario fabricar un sistema que permita secar los residuos de forma natural y con aire caliente. Con los recursos disponibles en los laboratorios de la ETSI en el momento de realizar estos ensayos, se diseñan los equipos mostrados en la Fig. 3.11.

La humedad final presente en el residuo seco ( $[\% W]_{RAI}$ ), el tiempo de secado ( $t_{secado}$ ) empleado para alcanzar un grado de humedad aceptable, y el contenido final de cloro presente en el residuo ( $[\% Cl]_{RAI}$ ) tras ser secado a la atmósfera y mediante una corriente de aire caliente, son los parámetros analizados para evaluar el grado de mejora asociado a estas propuestas, frente a las inicialmente seleccionadas.



Fig. 3.11. Sistemas diseñados para llevar a cabo las pruebas (a) Secado atmósfera (SA); y (b) Secado aire caliente (SC) de los RAI.

### 3.2.3. Análisis de integración de los pretratamientos en el proceso industrial

En la práctica, el **lavado de los residuos** se llevaría a cabo **con un agua de características diferentes a la** utilizada en cada uno de los **ensayos de lavado realizados en laboratorio**.

Por este motivo, y considerando que la calidad del agua empleada podría influir sobre el contenido final de cloro presente en los residuos<sup>8</sup>, se establece un conjunto de pruebas adicionales en los que el grado de salinidad del agua utilizada varía dentro de un rango previamente definido.

Para establecer los distintos niveles de calidad del agua de lavado, se plantea un

<sup>8</sup> Un agua desmineralizada ( $[Cl^-] = 0 \text{ mg/L}$ ) arrastrará un contenido de cloro superior al que arrastraría un agua con un alto grado de salinidad (saturación del agua de lavado por alta concentración de  $Cl^-$ ).

análisis del contenido mínimo y máximo de cloruros presentes en el agua de la zona donde se sitúa la planta de tratamiento de residuos, y donde se plantea, en un primer momento, establecer el acondicionamiento de los RAI.

De manera adicional, y para poder valorar la opción de realizar el pretratamiento de los residuos en el mismo lugar en el que éstos van a ser valorizados, se evalúa, igualmente, la calidad del agua del entorno donde se ubica la planta de cementos.

A través del ‘Visualizador de datos de calidad de las aguas’ [58] disponible en la web de la Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio, y una vez realizadas las búsquedas necesarias, se fija el rango de salinidad en el que se encontrará en la práctica el agua a utilizar para el lavado de los RAI. Este rango resulta estar comprendido entre 38 – 190 mg Cl<sup>-</sup>/L.

Por este motivo, y para simular el lavado de los residuos con agua que contenga dichos niveles de cloruros, se establece una serie de ensayos para los cuales, se necesita preparar previamente el agua de lavado en las concentraciones establecidas (Tabla 3.5).

Tabla 3.5. Condiciones definidas para los ensayos de lavado de los RAI con agua de salinidad variable.

<b>Ensayos</b>	<b>Salinidad agua lavado (mg Cl<sup>-</sup> /L)</b>
L01	0
L02	25
L03	50
L04	100
L05	200

Para ello, se parte de una cantidad de agua desmineralizada sobre la cual se añade la cantidad de NaCl (s) al 99,5% de pureza necesaria, para conseguir el grado de salinidad deseado. Para cada uno de los 5 ensayos de lavado definidos, se preparan 2 L de agua de lavado (Fig. 3.12).

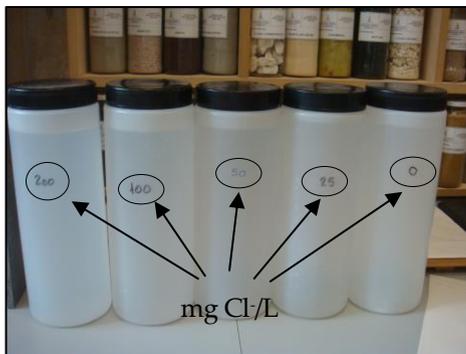


Fig. 3.12. Agua de lavado preparada en los laboratorios de la ETSI, con concentración variable en cloruros disueltos.

La evaluación del efecto provocado por el empleo de un agua con una concentración de cloro más elevada, para el lavado de los residuos, se evalúa a partir de los valores de cloro medidos sobre el residuo lavado.

La posibilidad de **integrar el secado de los RAI en la planta de cemento** objeto de estudio, mediante el aprovechamiento del calor residual contenido en alguna de las corrientes de gases de salida del proceso, también es una de las propuestas que se pretende analizar.

Para ello, es necesario conocer la temperatura a partir de la cual, los residuos podrían prender de forma espontánea al contactar con la corriente de gases caliente utilizada para dicho secado ( $T_{\text{gases secado}} < T_{\text{ignición RAI}}$ ). A partir de los recursos disponibles en los laboratorios de la ETSI, y con objeto de poder estimar el valor de dicha temperatura, se lleva a cabo un conjunto de pruebas y medidas, haciendo uso de un equipo diseñado para otras labores investigadoras [59].

Para realizar este ensayo, es preciso compactar una cierta cantidad de residuo, con el propósito de obtener una pastilla de RAI prensada. Esta pastilla es introducida en un horno, de tal manera que, durante el incremento progresivo de la temperatura interna del equipo, se pueda registrar tanto la temperatura alcanzada en su interior, como las modificaciones de su aspecto físico. La temperatura se mide con un termopar que sirve de soporte a la pastilla de residuo, así como las modificaciones de su aspecto exterior, a través de un conjunto de fotogramas tomados por una

cámara digital, situada frente a una ventana disponible en la cara frontal del horno.



Fig. 3.13. Equipo utilizado para la estimación de la temperatura de ignición de los residuos agrícolas de invernadero.

Cada segundo, la temperatura alcanzada en el interior de la pastilla es registrada y almacenada en una base de datos, para su posterior análisis y determinación de la temperatura de ignición.

Este ensayo se realiza con distintas muestras de RAI, para comprobar si la aparente heterogeneidad de éstas, o su carácter estacional, influyen sobre el valor de dicha temperatura.

Determinado este parámetro, se analizan las posibles corrientes de gases disponibles en la instalación objeto de estudio, más susceptibles a ser utilizadas para el secado de los RAI. Tras esto, se propone el sistema de secado más adecuado para realizar esta integración, al menor coste posible.

### 3.2.3.1. Medida del cloro sobre los RAI

Uno de los principales problemas que nos encontramos a la hora de cuantificar el contenido de cloro presente en las muestras de residuos agrícolas de invernadero, es la variabilidad de los valores obtenidos entre laboratorios, en función del método de digestión empleado para llevar a cabo la disgregación de las muestras sólidas previo a la cuantificación de dicho parámetro.

La norma UNE-EN ISO 16994:2015 de Biocombustibles sólidos, referencia la digestión de una muestra en recipiente cerrado, como la forma de disgregación más adecuada para llevar a cabo la cuantificación de elementos volátiles presentes en una

muestra sólida. Entre estos elementos, destaca el cloro.

Con carácter general, esta digestión se lleva a cabo en un microondas, utilizando una combinación de reactivos más o menos agresivos en función del parámetro que se desee cuantificar. De esta forma si, por ejemplo, se desea conocer la cantidad de sílice presente en un residuo, durante el proceso de digestión será necesario utilizar reactivos fuertes, como HF y  $H_3BO_3$ , capaces de disolver la sílice presente en el seno de la muestra sólida, para poder cuantificarla posteriormente, y obtener un valor representativo de su contenido real en el residuo.

El cloro, en función de como se combine con el resto de los elementos presentes en una muestra (en forma de sales o compuestos más complejos), puede ser fácilmente digerido a partir de reactivos poco agresivos. Un cloro inorgánico, por ejemplo, puede ser retirado usando agua a temperatura ambiente, evitando así posibles pérdidas de éste, durante la etapa de digestión. Sin embargo, un cloro combinado orgánicamente, no es tan fácilmente digerible, por lo que el uso de agua como agente disgregante para llevar a cabo la cuantificación del cloro total de un sólido, puede provocar desviaciones importantes sobre el valor real presente en el mismo.

Al inicio de este trabajo, el [% Cl]<sub>RAI</sub> fue medido en los laboratorios de la planta de producción de clínker objeto de estudio. Posteriormente, ante la imposibilidad de poder continuar con la medida de este parámetro en los laboratorios de esta planta; la importancia de cuantificar dicho elemento dentro de este trabajo; la gran cantidad de muestras a cuantificar; y la escasez de recursos disponibles en el momento de llevar a cabo las medidas, se consideró necesaria la puesta en marcha de un *método de determinación de cloro sobre residuos sólidos* en los laboratorios de la ETSI.

Hasta el momento, y en otros trabajos de investigación anteriormente realizados, este análisis era llevado a cabo en los laboratorios de CITIUS, asumiendo un posible error en las medidas proporcionadas, derivado del método de disgregación y determinación empleado en estos laboratorios. Durante el desarrollo de este trabajo, y hasta hoy, CITIUS no realiza la cuantificación de cloro sobre muestras sólidas, al considerar que sus resultados podrían ser subestimaciones del contenido real de cloro presente en las muestras que se analizan.

Para determinar el contenido de cloro de las distintas muestras de RAI en los laboratorios de la ETSI, se plantean diferentes formas de disgregar los residuos, previo a la cuantificación del cloro presente en la muestra digerida. Teniendo en

cuenta que el contenido de cloro en las biomásas y/o biocombustibles sólidos se presenta fundamentalmente en forma de sales inorgánicas solubles en agua o en otras formas de iones intercambiables [60], los métodos de disgregación planteados abarcan tanto la posibilidad de digerir las muestras sólidas utilizando  $\text{HNO}_3$  [61], como haciendo uso de agua a distintas temperaturas.

Para poder valorar la eficiencia de los métodos de disgregación probados, se adquirieron dos patrones biomásicos (IPE-900 Spinach; IPE-132 Brocoli), con concentraciones de cloro conocidas. Estos patrones fueron sometidos a los mismos métodos de disgregación ensayados sobre las muestras de RAI, comparando posteriormente, los valores de cloro obtenidos de estos ensayos, con los detallados en la hoja de especificaciones de cada uno de los patrones.

Los métodos de disgregación planteados para llevar a cabo la disgestión de las muestras de RAI en los laboratorios de la ETSI, fueron:

1. Digestión del residuo con  $\text{HNO}_3$ .
2. Digestión del residuo con una mezcla de  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ .
3. Digestión del residuo con agua pura.
4. Digestión del residuo en bomba de combustión, para lo cual se tuvo que adecuar la bomba de combustión disponible en los laboratorios de la ETSI. Esta bomba es empleada para la medida del poder calorífico.

La cuantificación de la cantidad de cloro presente en las muestras digeridas a través de los métodos anteriores se realizó mediante valoración potenciométrica con electrodo de ión selectivo. Según la norma UNE-EN ISO 16995:2015, este método de medida es el más acertado para la cuantificación de cloro soluble en muestras líquidas.

En paralelo, y para contrastar las medidas obtenidas en los laboratorios de la ETSI, varias muestras de los RAI analizados fueron enviadas a dos laboratorios externos (CTAER – Centro Tecnológico Avanzado de Energías Renovables, y AGQ Labs.).

Resultado de este estudio, se elaboró un procedimiento de carácter interno, para llevar a cabo la determinación del cloro presente en muestras de residuo sólido de carácter biomásico.

A continuación, y para facilitar la comprensión de la totalidad de ensayos realizados en los laboratorios de la ETSI, la Fig. 3.14 presenta el procedimiento experimental

desarrollado para la definición del sistema de pretratamiento óptimo para el acondicionamiento de los RAI, de cara a su uso como combustible alternativo en la planta de cementos objeto de estudio.

### **3.1. Resultados y discusión**

Todas las muestras recibidas en los laboratorios de la ETSI durante el periodo de trabajo son sometidas al ensayo T-02 para obtener una caracterización química, física y energética de referencia, para la evaluación de la eficiencia de cada uno de los tratamientos de acondicionamiento evaluados.

Todos los ensayos definidos anteriormente podrían agruparse en 3 bloques de trabajo, relacionados entre sí (Fig. 3.14).

Un primer bloque comprendería la evaluación de los ensayos desde el T-04 hasta el T-09, a partir de los cuales, se pueden seleccionar aquellos más interesantes para llevar a cabo el acondicionamiento de los RAI de manera adecuada.

El segundo de los bloques estará formado por aquellos ensayos que engloben el estudio de las modificaciones propuestas sobre ciertos parámetros que constituyen la secuencia de operaciones de los ensayos previamente seleccionados (Lavado con agua reutilizada; Secado de los residuos a diferente temperatura).

El tercer bloque, lo comprenderían las pruebas realizadas con objeto de evaluar la adecuación del sistema de pretratamiento seleccionado a la realidad (Ensayos con agua de diferente grado de salinidad; Integración del secado en la planta de cementos).

Dado que las muestras son recibidas según el calendario de toma de muestras establecido para el periodo de trabajo definido (Fig. 2.11), y que durante el análisis de los resultados derivados de cada uno de los ensayos realizados (Bloque 1), se van seleccionando y proponiendo nuevas pruebas (Bloque 2 y 3), no todas las muestras que constituyen este estudio, son sometidas al mismo conjunto de ensayos.

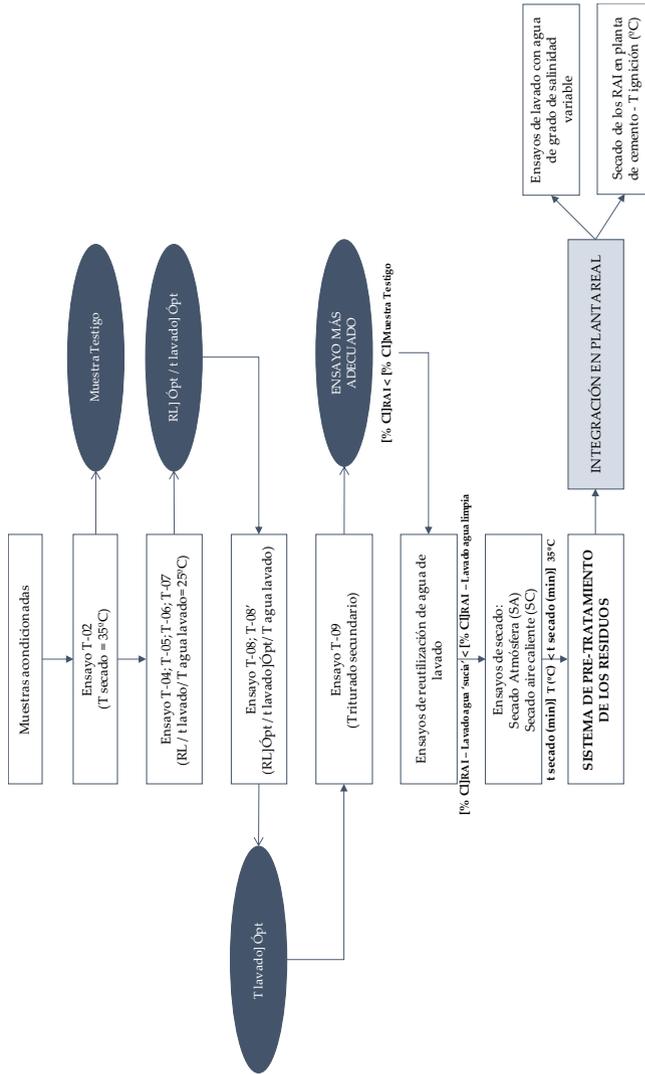


Fig. 3.14. Procedimiento experimental desarrollado para la definición de un sistema de pretratamiento óptimo para el acondicionamiento de los RAJ, de cara a su uso como combustible alternativo en una planta de cementos.

La Tabla 3.6 presenta el tipo de ensayo evaluado sobre cada una de las muestras recibidas a lo largo del presente estudio.

Tabla 3.6. Ensayos evaluados sobre cada una de las muestras recibidas a lo largo del periodo de trabajo.

Ensayos Muestras	Bloque 1								Bloque 2	Bloque 3		
	T-02	T-04	T-05	T-06	T-07	T-08	T-08'	T-09	T-05'	Ensayos secado aire a T variable	Ensayos lavado con salinidad variable	Integración secado en planta de cemento
M-01												
M-02												
M-03												
M-04												
M-05												
M-06												
M-07												
M-08												

En ella se observa que, el primer bloque de análisis se evalúa sobre las cinco primeras muestras de residuo recibidas. Resultado del análisis de estas pruebas, se seleccionan las más interesantes, para realizar nuevos estudios sobre la muestra posteriormente recepcionada. Dicha evaluación concluye con la selección del sistema de acondicionamiento más eficiente para adecuar los residuos agrícolas de invernadero, como combustible sustituto al coque de petróleo en el horno de clínker de la planta de cemento objeto de estudio.

La muestra M-07, por el elevado grado de humedad que presenta, se somete a un ensayo en el que el prensado del residuo se realiza antes del lavado de la muestra (Ensayo T-03). De esta prueba se concluye que la integración de un prensado previo al lavado de los RAI, únicamente tiene sentido cuando éstos presentan un alto grado de humedad (%W > 80% p/p). Por esta razón, este pretratamiento no se ha incluido

en las tablas anteriormente presentadas.

Los ensayos de lavado con agua de salinidad variable tienen sentido, una vez se ha determinado que, con una operación de lavado con agua, el contenido de cloro final presente en el residuo es el adecuado para poder considerarlo como un combustible apto para su uso. Junto con el interés de analizar cómo afecta el grado de salinidad del agua de lavado sobre la capacidad de ésta para eliminar el cloro del residuo, dichas pruebas se plantean al final del calendario de toma de muestras. Por ello, únicamente la muestra M-08 es sometida a estos ensayos.

La integración del secado en la planta de cemento se propone durante la realización de los trabajos de laboratorio y tras analizar los datos operativos de la planta de cemento en la que se pretenden valorizar estos residuos. Una vez recibidas todas las muestras, se decide seleccionar un conjunto de ellas, para llevar a cabo el análisis de la temperatura a partir de la cual, los residuos prenderían en contacto con una corriente de gas caliente procedente del propio proceso productivo. Esto servirá para determinar la temperatura máxima que pueden alcanzar los gases de secado, para no provocar el deterioro de las propiedades de los RAI antes de su entrada como combustible en el horno de clínker. El hecho de seleccionar un conjunto de muestras para llevar a cabo estos ensayos, se justifica si se considera que la heterogeneidad o estacionalidad asociada a estos residuos, puede influir en la temperatura de ignición de los mismos, afectando, por tanto, a la temperatura máxima que puede alcanzar el gas de secado empleado para ello.

A continuación, se presentan y analizan los resultados obtenidos de los ensayos realizados sobre cada una de las muestras recibidas.

### **3.1.1. Resultados de los ensayos T-04 a T-09**

Los resultados que aquí se presentan, son los obtenidos tras someter a las primeras cinco muestras de residuos recibidas en los laboratorios, a los tratamientos descritos en la Tabla 3.3, del apartado 3.2.1 *Ensayos de pretratamientos de los RAI*.

Para ello, cada una de las muestras de RAI recibida es inspeccionada y acondicionada como se describió en el *aptdo. 2.2.3. Caracterización físico – química*, previa a ser dividida en tantas porciones como ensayos vayan a ser analizados (Tabla 3.7).

Tabla 3.7. Cantidades de muestra de RAI acondicionadas (trituradas y cribadas) correspondientes a cada uno de los ensayos a evaluar.

Divisiones muestras RAI (g)	M-01	M-02	M-03	M-04	M-05
m DIVISIÓN T-02 - Testigo	559,2	801,3	686,8	804,2	631,6
m DIVISIÓN T-04	561,5	800,1	670,9	787,9	647,2
m DIVISIÓN T-05	562,1	800,1	667,4	780,8	630,9
m DIVISIÓN T-06	564,6	800,1	667,4	778,8	630,4
m DIVISIÓN T-07	550,6	800,2	667,3	777,3	630,4
m DIVISIÓN T-08	560,4	800,1	667,3	782,0	631,7
m DIVISIÓN T-08'	457,6	681,4	667,0	776,2	647,0
m DIVISIÓN T-09	562,5	800,1	673,1	767,9	646,3

Una vez la muestra ha sido dividida en las porciones deseadas, éstas son ensayadas en los laboratorios de la ETSI, como se muestra a continuación:

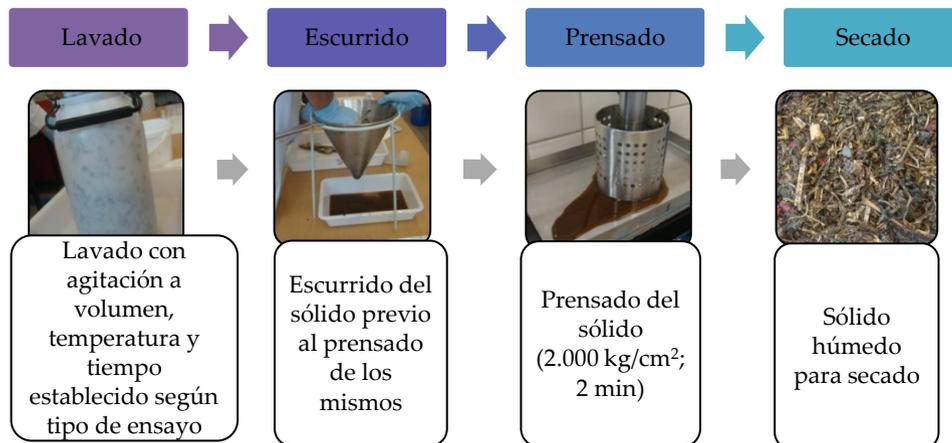


Fig. 3.15. Desarrollo de los ensayos T-04 al T-08' en los laboratorios de la ETSI.

La Fig. 3.15 presenta el desarrollo de cada una de las fases que comprenden a los ensayos T-04, T-05, T-06, T-07, T-08 y T-08'. Cada una de las divisiones correspondientes es introducida en un recipiente de plástico de 5 L de capacidad, al que se le añade el volumen de agua necesario a la temperatura que le corresponda (25°C, 35°C y 45°C, según tipo de ensayo evaluado), para cumplir con las relaciones de lavado que definen a cada uno de los ensayos anteriores. A continuación, y con el recipiente cerrado, se comienza a lavar la muestra, agitando el recipiente durante el tiempo de lavado que previamente se haya establecido (0,5; 1; 2; 3 y 5 min). Para cada intervalo de tiempo, el proceso de lavado es interrumpido para medir la cantidad de cloro presente en el agua de lavado ( $[Cl^-]$  en mg/L). Ésto se realiza haciendo uso de un conjunto de tiras reactivas adquiridas para llevar a cabo estas medidas en particular.

Transcurridos los 5 minutos de lavado, el residuo se vierte en un colador metálico como el que se muestra en la figura anterior. Ejerciendo presión, se escurre el exceso de agua de lavado contenida en los RAI previo a introducirlos en el equipo de prensado, lo cual facilitará esta última operación.

Seguidamente, el residuo se coloca en el recipiente de prensado diseñado para ello, y a continuación se somete a una presión de aproximadamente 2.000 kg/cm<sup>2</sup>. De aquí, éste sale prácticamente seco y dispuesto para su secado en estufa. Las características físicas y químicas resultantes del residuo lavado y prensado serán comparadas con las presentes en la muestra testigo (T- 02).

El ensayo T-09, se desarrolla siguiendo el procedimiento mostrado en la Fig. 3.16. Una vez es determinado el volumen, tiempo y temperatura óptima para llevar a cabo el lavado de los residuos, se procede con el desarrollo de este pretratamiento. Al igual que en los ensayos anteriores, el residuo es lavado y prensado siguiendo el mismo esquema de trabajo, con la salvedad de que se incluye un triturado adicional (T2) previo al secado de este en estufa.

Los parámetros seleccionados para evaluar el método de tratamiento más adecuado para llevar a cabo el acondicionamiento de los RAI, previo a su uso como combustible son:

- El **porcentaje de cloro presente en el residuo** tratado,  $[\% Cl^-]_{RAI}$ . Cuanto menor sea su valor, mayor cantidad de RAI podrán ser introducidos en el horno de clínker sin incrementar la probabilidad de provocar ineficiencias en el proceso (pegaduras y bloqueos del sistema).

- El **contenido final de humedad** presente en los mismos [% W]<sub>RAI</sub>. Cuanto menor sea este valor, mayor calidad presentará el combustible finalmente obtenido.
- La **cantidad final de cenizas** sobre la muestra ensayada [% Cz]<sub>RAI</sub>. La medida de este parámetro resulta útil para medir el grado de limpieza que experimentan los residuos tras ser sometidos a cada uno de los ensayos definidos. Igualmente, cuanto menor sea la cantidad de materia inorgánica presente en los mismos, mejor será la aptitud del combustible derivado de los RAI.

Las Fig. 3.17, Fig. 3.18 y Fig. 3.19, muestran la evolución del porcentaje de cloro, humedad y cenizas, respectivamente, presente en el residuo tras ser sometido a los distintos ensayos de pre-tratamiento. Éstos se presentan como valor medio  $\pm$  desviación estándar de los resultados obtenidos para las cinco primeras muestras de residuo analizadas.

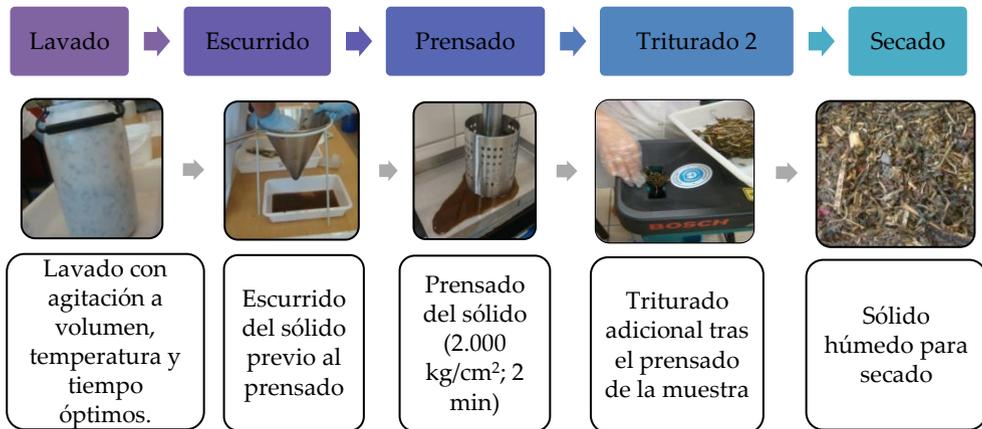


Fig. 3.16. Desarrollo del ensayo T-09 en los laboratorios de la ETSI.

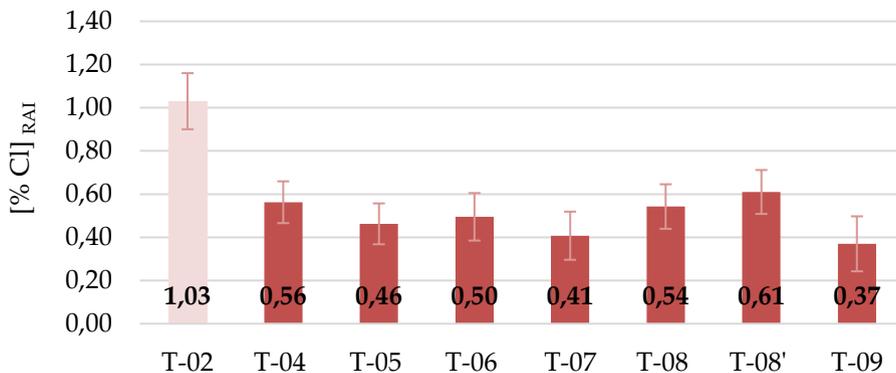


Fig. 3.17. Valores medios del contenido final de cloro en las muestras de RAI tras cada uno de los ensayos realizados, expresado en base seca.

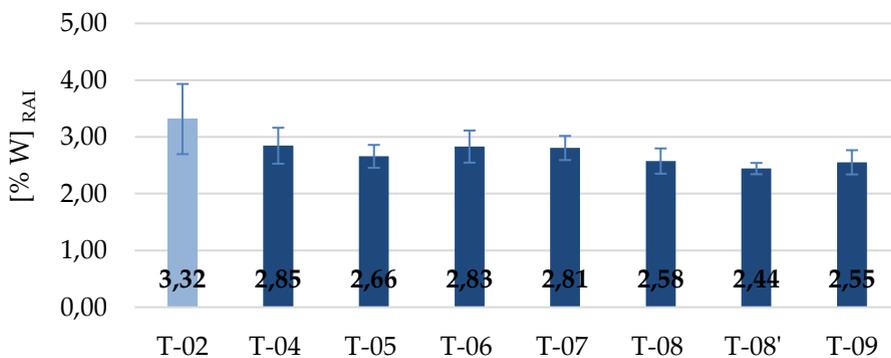


Fig. 3.18. Valores medios del contenido final de humedad en las muestras de RAI tras cada uno de los ensayos realizados.

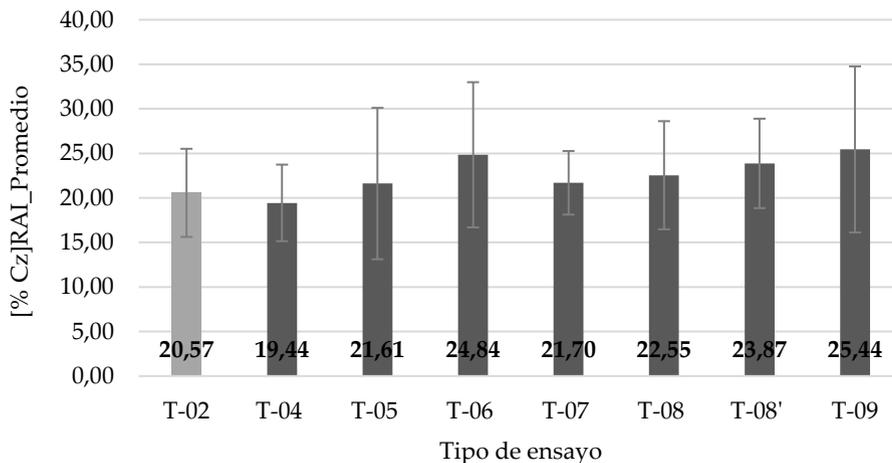


Fig. 3.19. Valores medios del contenido final de cenizas en las muestras de RAI tras cada uno de los ensayos realizados, expresado en base seca.

En la Fig. 3.17 se observa cómo, la cantidad de cloro presente en los residuos agrícolas ( $[\% \text{Cl}]_{\text{RAI}}$ ) tras ser sometidos a cualquier ensayo de pretratamiento, es inferior al valor que presenta el residuo si no fuese tratado (T-02-Testigo). Por este motivo, en un primer momento, cualquier secuencia de operaciones que se propusiese para reducir el porcentaje de cloro, sería aceptable. Sin embargo, y considerando la viabilidad económica de los mismos de cara a su desarrollo a escala industrial, el ensayo T-05, con una relación de lavado de 1 kg de RAI: 2 L de agua, parece ser el más adecuado para ello. En este tratamiento se emplearía una cantidad de agua del doble de la masa de residuo lavado, para eliminar aproximadamente el 55% del cloro presente en el residuo fresco. Cabe señalar que, el tratamiento T-07, puede alcanzar un grado de arrastre superior (60% aprox.) al dado en el caso anterior, pero las necesidades de agua para conseguirlo ( $[\text{RL}]_{\text{T-07}} = 1\text{kg RAI}:5\text{L agua}$ ), no compensarían la diferencia de arrastre de cloro dada cuando se emplea un volumen de agua inferior. Por otro lado, el emplear un agua a diferente temperatura (T-08 y T-08'), no supondría una mejora sustancial en la cantidad de cloro eliminado. Por ello, estas opciones quedan descartadas.

Si se observa la evolución de la humedad residual ( $[\% \text{W}]_{\text{RAI}}$ ) presente en los residuos

(Fig.3.18), se puede comprobar que, emplear un mayor volumen de agua para llevar a cabo el lavado de éstos, no conlleva que la cantidad de agua final presente en los residuos sea igualmente superior, siempre y cuando el sólido sea sometido a un prensado posterior, con o sin un triturado adicional (T-09). En esta misma figura, se aprecia que un lavado con agua caliente podría favorecer el proceso de secado los residuos, pues en estos casos, los valores de humedad presentes en los mismos son inferiores a los dados en el resto de los ensayos. Sin embargo, y dado que éstas pequeñas diferencias no justificarían el uso de una energía adicional para calentar un agua de lavado hasta los 35°C o 45°C, estas opciones quedan descartadas.

En cualquier caso, el valor de este parámetro puede variar con las condiciones de operación que se fijen para el prensado de los residuos y para el secado de éstos.

Tabla 3.8. Condiciones de operación establecidas para el prensado y secado de los RAI durante el desarrollo de los pretratamientos T-04 a T-08'.

<b>PRENSADO</b>	<b>Presión (kg/cm<sup>2</sup>)</b>	2.000
	<b>Tiempo (min)</b>	2
<b>SECADO (en estufa)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	35
	<b>Humedad aire (%)</b>	30-50
	<b>Tiempo aprox. (días)</b>	3-4

En cuanto al contenido de cenizas presentes en los RAI (Fig. 3.19), su evolución no parece ser coherente con la física del proceso. Es razonable que cuanto mayor sea el volumen de agua empleado para llevar a cabo el lavado de los residuos, más cantidad de impurezas deberían ser eliminadas de los mismos y, por tanto, menor porcentaje de cenizas debería resultar. Por ello, y dado que el contenido de cenizas procedentes de este residuo no supone un problema para el proceso de producción de clínker, se decide no considerar esta variable como parámetro influyente en la elección de los pretratamientos finales. Si cabe resaltar que estas variaciones pueden deberse al uso ineficiente de sistemas de recolección de los residuos desde el origen, los cuales incorporan una gran cantidad de arena y piedras de pequeño tamaño junto a los residuos recolectados.

Adicionalmente a la determinación de cloro, humedad y cenizas, otros parámetros de interés fueron analizados. Los resultados se presentan en las Tabla 3.10, Tabla 3.11 y Tabla 3.12.

La muestra M-03, a pesar de haber sido igualmente caracterizada, no se ha tenido en cuenta para el cálculo de los valores medios de dichos parámetros. Esto se debe a que, como ya se comentó en un apartado anterior (*Ver apartado 2.2.3 del Capítulo 2*), esta muestra no se considera representativa del periodo para la que fue tomada.

De estas primeras experiencias de laboratorio se concluye que la secuencia de tratamientos que conforman los **ensayos T-05 y T-09**, son a priori, los **métodos más adecuados para acondicionar los residuos**, previo a su uso como combustible alternativo en el horno de clínker (Tabla 3.9).

Tabla 3.9. Ensayos seleccionados y condiciones de operación óptimas para llevar a cabo el acondicionamiento de los RAI de cara a su combustión.

Ensayos seleccionados	Descripción ensayos	Condiciones óptimas de operación
T-05	T <sub>j</sub> /T/Cr/L/P/S	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ RL = 1:2</li> <li>▪ t lavado = 1 min</li> <li>▪ T lavado = 25°C</li> </ul>
T-09	T <sub>j</sub> /T/Cr/L/P/T2/S	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ RL = 1:2</li> <li>▪ t lavado = 1 min</li> <li>▪ T lavado = 25°C</li> <li>▪ Presión = 2.000 kg/cm<sup>2</sup></li> <li>▪ t prensado = 2 min</li> </ul>

### 3.1.2. Resultados del ensayo T-05' y de las pruebas de secado con aire a temperatura variable

Tras seleccionar los ensayos más eficientes para transformar los RAI en un combustible adecuado, se propone un conjunto de ensayos adicionales, en base a los seleccionados, con los que se pretende valorar el efecto que produce la modificación de algunos de sus parámetros sobre la eliminación del contenido de cloro del residuo, y sobre la humedad residual final presente en los mismos. Estas propuestas son las que se detallan en la Tabla 3.2 del apartado 3.2.1 *Ensayos de pretratamientos de los RAI*.

Tabla 3.10. Resultados de la caracterización físico, química y energética de la muestra M-01 tras someterla a los ensayos T-04 a T-09.

Parámetros	Unidades	Tipo de ensayos								
		T-02	T-04	T-05	T-06	T-07	T-08	T-08'	T-09	
PCS	MJ/kg	17,50	18,70	16,50	19,50	19,10	18,80	18,30	16,30	
HUMEDAD TOTAL*	%	45,53	58,04	64,77	56,88	58,86	56,59	55,44	56,56	
HUMEDAD RESIDUAL*	%	4,14	2,39	2,40	2,86	2,94	2,33	2,46	2,87	
CENIZAS (Cz)	%	16,82	16,81	12,58	31,43	25,76	22,13	23,59	13,71	
Cloro (Cl)	%	0,85	0,50	0,54	0,47	0,53	0,53	0,59	0,59	
Azufre (S)	%	0,34	0,50	0,22	0,51	0,61	0,56	0,45	0,77	
Flúor (F)	%	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	
Mercurio (Hg)	ppm	0,02	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	
Cadmio (Cd)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Talio (Tl)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
PCBs	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Antimonio (Sb)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Arsénico (As)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Cromo (Cr)	ppm	46,00	40,00	60,40	42,30	31,30	46,30	34,30	60,20	
Cobre (Cu)	ppm	65,20	59,00	80,20	52,10	41,60	51,60	45,50	74,30	
Cobalto (Co)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Estaño (Sn)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Manganeso (Mn)	ppm	65,50	52,80	75,30	77,60	58,20	60,50	56,60	79,20	
Níquel (Ni)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Plomo (Pb)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Vanadio (V)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Zinc (Zn)	ppm	45,90	83,20	40,40	62,30	51,40	58,80	60,10	66,90	

Tabla 3.11. Resultados de la caracterización físico, química y energética de la muestra M-02 tras someterla a los ensayos T-04 a T-09.

Parámetros	Unidades	Tipo de ensayos							
		T-02	T-04	T-05	T-06	T-07	T-08	T-08'	T-09
PCS	MJ/kg	13,10	14,70	11,90	11,90	14,60	14,10	14,60	12,30
HUMEDAD TOTAL*	%	55,82	56,17	55,81	52,56	53,42	57,07	53,49	55,31
HUMEDAD RESIDUAL*	%	2,71	3,08	2,87	3,09	2,98	2,57	2,48	2,41
CENIZAS (Cz)	%	27,85	25,85	41,08	32,13	23,62	31,26	30,80	36,28
Cloro (Cl)	%	1,05	0,46	0,33	0,65	0,26	0,53	0,65	0,45
Azufre (S)	%	0,12	0,53	0,51	0,10	0,08	0,16	0,13	0,06
Flúor (F)	%	0,03	0,06	0,05	0,07	0,04	0,10	0,04	0,02
Mercurio (Hg)	ppm	0,02	0,04	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03
Cadmio (Cd)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Talio (Tl)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PCBs	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Antimonio (Sb)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Arsénico (As)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cromo (Cr)	ppm	50,10	45,30	63,20	89,50	61,10	63,70	28,00	72,60
Cobre (Cu)	ppm	64,30	81,80	75,80	71,90	64,90	84,30	16,80	60,50
Cobalto (Co)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Estaño (Sn)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Manganeso (Mn)	ppm	74,80	81,10	78,10	105,00	83,60	103,00	29,00	82,60
Níquel (Ni)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Plomo (Pb)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Vanadio (V)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Zinc (Zn)	ppm	59,60	73,00	56,50	64,00	48,10	78,20	34,20	59,80

Tabla 3.12. Resultados de la caracterización físico, química y energética de la muestra M-04 tras someterla a los ensayos T-04 a T-09.

Parámetros	Unidades	Tipo de ensayos							
		T-02	T-04	T-05	T-06	T-07	T-08	T-08'	T-09
PCS	MJ/kg	15,20	16,80	16,60	13,80	16,40	15,90	16,80	16,10
HUMEDAD TOTAL*	%	55,37	59,91	61,99	59,15	59,73	59,10	58,65	59,43
HUMEDAD RESIDUAL*	%	3,01	2,87	2,61	2,43	2,51	2,53	2,30	2,45
CENIZAS (Cz)	%	19,00	17,90	17,25	16,10	18,50	18,50	22,20	27,50
Cloro (Cl)	%	1,16	0,65	0,46	0,47	0,43	0,68	0,72	0,74
Azufre (S)	%	0,06	0,08	0,07	0,06	0,07	0,07	0,08	0,07
Ftlor (F)	%	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	0,01
Mercurio (Hg)	ppm	0,01	0,02	0,03	0,03	0,01	0,02	0,03	0,02
Cadmio (Cd)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Talio (Tl)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PCBs	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Antimonio (Sb)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Arsénico (As)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cromo (Cr)	ppm	41,20	111,00	65,00	63,00	25,30	34,40	34,40	28,40
Cobre (Cu)	ppm	29,90	50,30	49,00	38,70	17,70	30,20	30,20	22,60
Cobalto (Co)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Estaño (Sn)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Manganeso (Mn)	ppm	135,00	207,00	26,10	174,00	106,00	124,00	125,00	108,00
Níquel (Ni)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Plomo (Pb)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Vanadio (V)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Zinc (Zn)	ppm	48,40	84,10	23,80	73,70	33,90	55,40	55,40	40,10

Tabla 3.13. Resultados de la caracterización físico, química y energética de la muestra M-05 tras someterla a los ensayos T-04 a T-09.

Parámetros	Unidades	Tipo de ensayos								
		T-02	T-04	T-05	T-06	T-07	T-08	T-08'	T-09	
PCS	MJ/kg	15,40	16,30	16,40	16,80	16,50	16,40	16,90	16,20	
HUMEDAD TOTAL*	%	50,43	58,62	61,73	58,98	57,19	58,60	57,08	57,29	
HUMEDAD RESIDUAL*	%	3,40	3,04	2,75	2,94	2,79	2,87	2,53	2,48	
CENIZAS (Cz)	%	18,60	17,20	15,54	19,70	18,90	18,30	18,90	24,29	
Cloro (Cl)	%	1,06	0,64	0,52	0,39	0,41	0,43	0,48	0,50	
Azufre (S)	%	0,07	0,07	0,07	0,08	0,07	0,07	0,08	0,07	
Fluor (F)	%	0,02	0,03	0,03	0,03	0,01	0,02	0,02	0,02	
Mercurio (Hg)	ppm	0,01	0,04	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	
Cadmio (Cd)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Talio (Tl)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
PCBs	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Antimonio (Sb)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Arsénico (As)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Cromo (Cr)	ppm	36,00	20,80	38,90	51,20	21,90	32,00	44,90	60,10	
Cobre (Cu)	ppm	21,60	18,10	22,00	25,00	17,00	25,10	23,60	31,30	
Cobalto (Co)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Estaño (Sn)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Manganeso (Mn)	ppm	125,00	80,90	126,00	131,00	68,60	114,00	85,50	109,00	
Níquel (Ni)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Plomo (Pb)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Vanadio (V)	ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Zinc (Zn)	ppm	46,30	30,50	49,30	51,30	43,30	51,30	51,20	48,20	

Para valorar la opción de reutilizar el agua de lavado, en primer lugar, se llevan a cabo los ensayos T-05 y T-09 sobre la muestra de residuos M-06. Cabe destacar que tanto el ensayo T-05' como las distintas pruebas de secado, son realizadas sobre esta última muestra, al ser ésta la que se recibe en los laboratorios tras seleccionar los pretratamientos más adecuados para el acondicionar los RAI de cara a su combustión. El agua de lavado procedente de los ensayos T-05 y T-09, es recogida en un recipiente, para ser usada posteriormente, como agua de lavado en el tratamiento T-05'. Este ensayo se lleva a cabo siguiendo el mismo esquema de trabajo descrito en la Fig. 3.15, y considerando los valores óptimos de relación de lavado, tiempo y temperatura, previamente establecidos (Tabla 3.14).

Tabla 3.14. Condiciones de operación de los ensayos T-05, T-09 y T-05' sobre la muestra de residuos M-06.

<b>Condiciones operación</b>	<b>T-05</b>	<b>T-09</b>	<b>T-05'</b>
m DIVISIÓN M-06 (g)	923,9	918,7	917,6
m AGUA LAVADO (g)	1.848,2	1.837,8	1.842,0
T AGUA LAVADO (°C)	23,5	23,5	23,5
pH AGUA LAVADO	7,0	7,0	7,0
Cl <sup>-</sup> AGUA LAVADO (mg/L)	0,0	0,0	2.500
t <sub>lavado</sub> (min)	1	1	1-5

A pesar de que el tiempo de lavado óptimo se establece en 1 minuto, para el ensayo T-05' se estima oportuno ampliar este valor y llevarlo a cabo en un intervalo de tiempos que abarque hasta los 5 minutos. Con esto se pretende analizar si, al utilizar un agua procedente de un lavado anterior de los RAI ( $[Cl^-]_{AGUA\ LAVADO} = 2.500\text{ mg/L}$ ), es necesario aumentar el tiempo de contacto residuo – agua de lavado para alcanzar un nivel de eliminación de cloro tal, que pueda considerarse la posibilidad de reutilizar el agua de lavado para llevar a cabo esta operación con el mínimo consumo de este recurso.

Para evaluar este aspecto, por cada minuto de lavado transcurrido, se lleva a cabo una medida de la concentración de cloro sobre el agua utilizada, haciendo uso de las ya mencionadas, tiras reactivas. Los resultados de estas medidas se presentan en la Tabla 3.15.

Como puede apreciarse, a partir del primer minuto de lavado, el nivel de cloruros en el agua se mantiene constante, y superior a 3.000 mg/L, por lo que dilatar esta operación más haya de este periodo de tiempo, no aportaría a priori, un beneficio adicional que lo justificase.

Tabla 3.15. Medida de la concentración de cloruros en el agua de lavado procedente del ensayo T-05' a distintos intervalos de tiempo.

t lavado (min)	1	2	3	4	5
pH <sub>AGUA LAVADO</sub>	9	9	9	9	9
Cl <sup>-</sup> <sub>AGUA LAVADO</sub> (mg/L)	> 3.000	> 3.000	> 3.000	> 3.000	> 3.000

El residuo lavado procedente de los pretratamientos T-05, T-09 y T-05', es dividido en dos porciones, cada una de las cuales es secada empleando las alternativas que se describen a continuación:

- a) Secado atmósfera (SA). Donde el secado se lleva a cabo en los exteriores de los laboratorios de la ETSI, en una zona cubierta habilitada para ello, favoreciendo el secado natural de los residuos y evitando que se humedezcan en caso de lluvia.
- b) Secado con aire caliente (SC). Haciendo uso de un aire caliente procedente de un sistema, que proporciona dicha corriente a una temperatura de aproximadamente 85°C.

El desarrollo de cada uno de los ensayos mencionados, junto con las alternativas de secado descritas y evaluadas sobre el residuo resultante, se presentan en las Fig. 3.20 y Fig. 3.21.

Durante el desarrollo de las pruebas de secado natural de los residuos (secado atmósfera), las condiciones ambientales dadas en el lugar del ensayo fueron registradas. La Tabla 3.16 muestra el valor máximo y mínimo de humedad relativa, y la temperatura, medidos durante la realización de dicho ensayo. Los resultados obtenidos al finalizar el mismo son los mostrados en la Tabla 3.17.

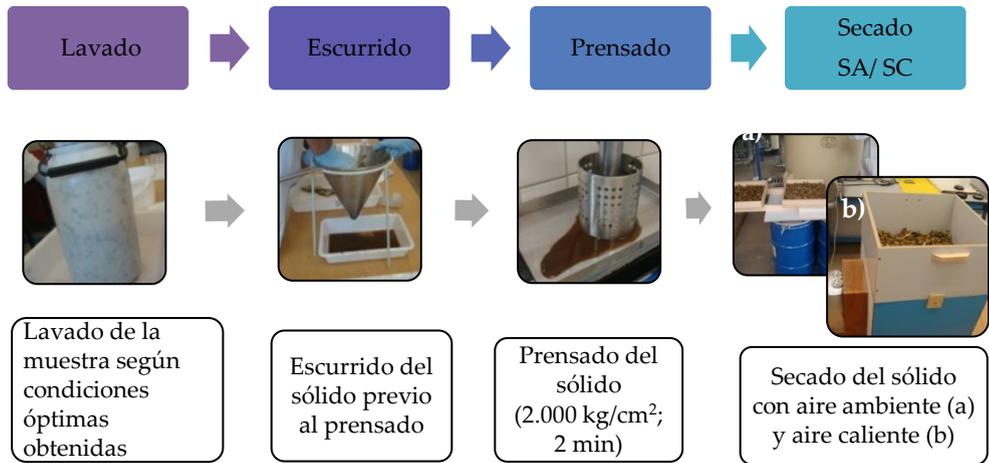


Fig. 3.20. Desarrollo de los ensayos de secado en los laboratorios de la ETSI, de los RAI procedentes de los pretratamientos T-05 y T-05'.

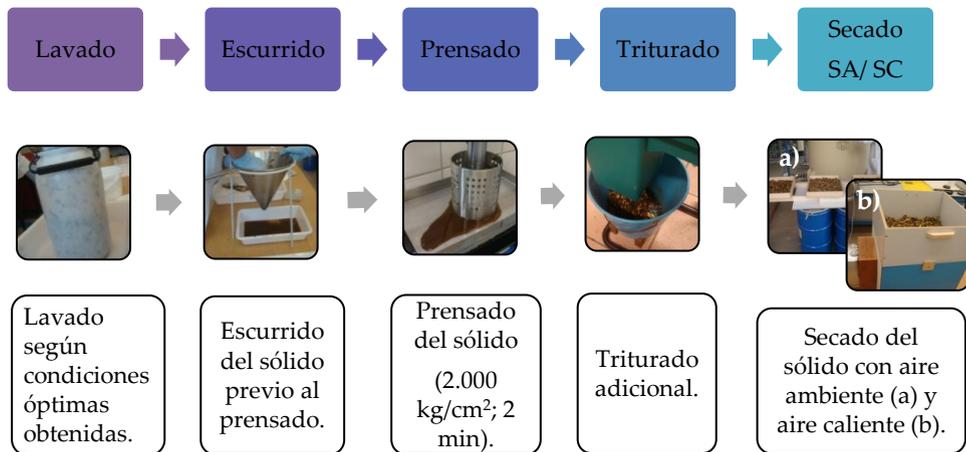


Fig. 3.21. Desarrollo de los ensayos de secado en los laboratorios de la ETSI, de los RAI procedentes del pretratamiento T-09.

Tabla 3.16. Condiciones psicrométricas del aire ambiente durante el ensayo de secado atmósfera.

<b>Parámetros psicrométricos</b>	<b>Valor</b>
Humedad relativa (HR)] <sup>Máxima</sup> (%)	84,50
Humedad relativa (HR)] <sup>Mínima</sup> (%)	36,50
Temperatura seca] <sup>Máxima</sup> (°C)	30,5
Temperatura seca] <sup>Mínima</sup> (°C)	17,5

Tabla 3.17. Principales resultados obtenidos del ensayo de secado atmósfera, sobre las porciones de muestra procedentes de los pretratamientos T-05, T-09 y T-05'.

<b>Parámetros</b>	<b>Muestra T-05</b>	<b>Muestra T-09</b>	<b>Muestra T-05'</b>
m <sub>M-06</sub> ] Inicio ensayo (g)	692,1	631,4	630,6
m <sub>M-06</sub> ] Fin ensayo (g)	357,3	354,8	361,8
t <sub>secado</sub> (h)	46,3	44,7	44,3
Pérdidas peso (%)	48,4	43,8	42,6
Ritmo medio secado (g/min)	0,17	0,16	0,16
Humedad Ambiente] Final ensayo (%)	49,30	44,70	43,60
Humedad RAI] Final ensayo (%)	6,35	6,80	7,00

El ensayo de secado se da por concluido, cuando la diferencia entre las pesadas de una misma muestra es inferior al 0,1 % p/p.

Como se observa en la Tabla 3.17, la humedad residual presente en cada una de las muestras de residuo ensayadas resulta ser de 6,35% para el tratamiento T-05, 6,80 % para el T-09, y 7,00 % para el T-05'. Para ello, se emplea un tiempo de secado no inferior a 48 horas.

Los **ensayos de secado con aire caliente** se realizan en una de las habitaciones de los laboratorios de la ETSI, debidamente ventilada y con las siguientes condiciones psicrométricas:

Tabla 3.18. Condiciones psicrométricas del aire ambiente durante el ensayo de secado aire caliente.

<b>Parámetros psicrométricos</b>	<b>Valor</b>
Humedad relativa (HR)] Máxima (%)	58,00
Humedad relativa (HR)] Mínima (%)	47,50
Temperatura seca] Máxima (°C)	27,5
Temperatura seca] Mínima (°C)	25,5

Al igual que se procedía para realizar los ensayos de secado natural, una porción de muestra de residuo procedente de los ensayos T-05, T-09 y T-05', se toma y se coloca sobre un soporte cuya base perforada permite la entrada del aire caliente. Este aire procede de un sistema de calefacción portátil que aumenta la temperatura del aire ambiente hasta los 85°C. El aire caliente es conducido y distribuido de forma uniforme a través de los residuos. Dicho reparto es comprobado haciendo uso de un anemómetro, a partir del cual se mide la velocidad del aire a la salida del sistema de secado diseñado. De esta forma, se verifica que esta corriente mantiene en todos los puntos del sistema la misma velocidad y, por tanto, la uniformidad en su reparto a su paso por el estrato de residuos a secar. Los principales resultados obtenidos de este ensayo, se detallan en la siguiente tabla:

Tabla 3.19. Principales resultados obtenidos del ensayo de secado con aire caliente, sobre las porciones de muestra procedentes de los pretratamientos T-05, T-09 y T-05'.

<b>Parámetros</b>	<b>Muestra T-05</b>	<b>Muestra T-09</b>	<b>Muestra T-05'</b>
m M-06] Inicio ensayo (g)	755,3	625,3	627,1
m M-06] Fin ensayo (g)	328,8	285,8	294,6
T media secado (°C)	78,3	77,6	77,3
t secado (h)	27,9	22,8	23,9
Pérdidas peso (%)	56,5	54,3	53,1
Ritmo medio secado (g/min)	1,20	1,34	1,21
Humedad Ambiente] Final ensayo (%)	56,30	54,30	52,80
Humedad RA] Final ensayo (%)	0,87	0,99	0,77

Un secado con aire caliente hace que, la humedad final presente en el residuo sea inferior al 1%, lo que otorga a los RAI una mejor calidad como combustible; y que los tiempos empleados para ello sean relativamente bajos.

Cada tipo de secado hace que el residuo experimente un ritmo de secado diferente. Estas diferencias pueden observarse y evaluarse sobre las denominadas curvas de secado del residuo.

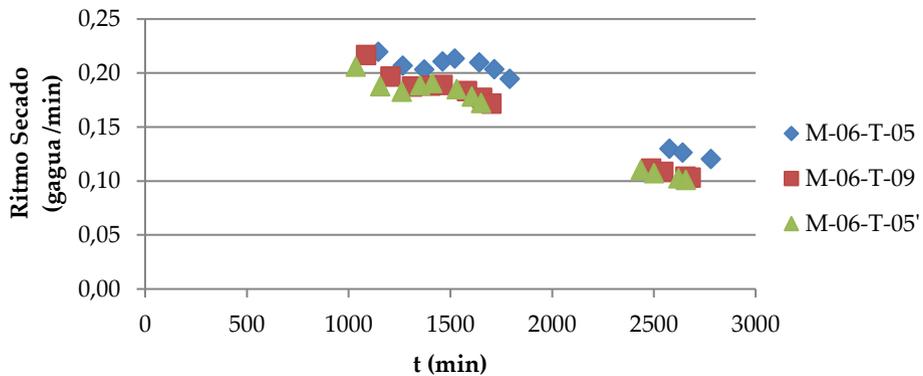


Fig. 3.22. Curva de secado experimentada por el residuo durante los ensayos de secado natural (SA).

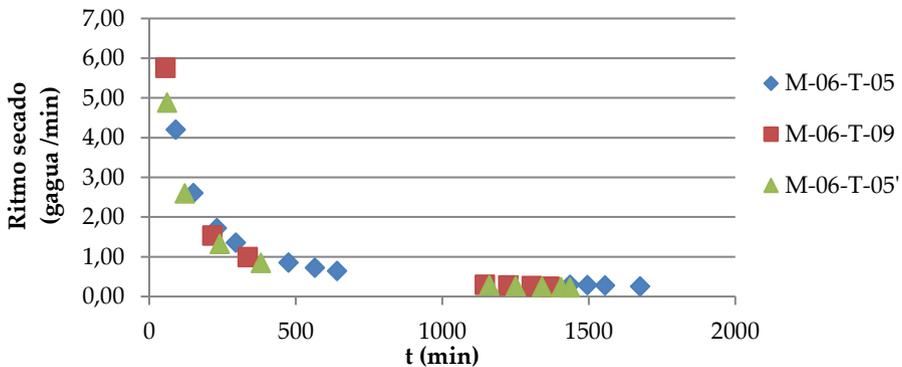


Fig. 3.23. Curva de secado experimentada por el residuo durante los ensayos de secado con aire caliente (SC).

Mientras que, con un secado natural con aire ambiente, los residuos siguen una polinómica de sexto grado para completar su secado, con aire caliente éstos responden de acuerdo con una potencial de exponente negativo, disminuyendo el ritmo de secado de forma apreciable tras 10 horas de operación.

Respecto al contenido final de cloro presente en el residuo, sobre la Fig. 3.24 se observa la influencia de las modificaciones analizadas sobre los ensayos de pretratamientos inicialmente planteados.

Todos los ensayos realizados sobre la muestra de residuo M-06, presentan un contenido de cloro final inferior al de la muestra testigo (T-02 – Testigo). Sin embargo, para un mismo conjunto de operaciones (Tj/T/Cr/L/P/S o Tj/T/Cr/L/T2/S), existen ciertas diferencias entre las inicialmente definidas (T-05 y T-09), y las nuevas propuestas planteadas (T-05', SA y SC). Estas diferencias se hacen más acusadas en el caso del tratamiento T-05 (T-05 – Original). Las operaciones originales que definen este tratamiento (Tj/T/Cr/L/S), arrojan valores de cloro inferiores a los registrados en el ensayo T-05', independientemente del modo de secado utilizado.

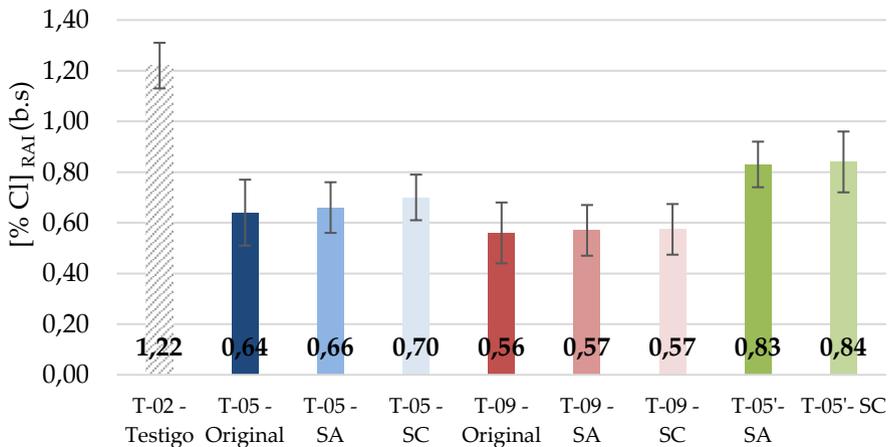


Fig. 3.24. Contenido de cloro presente en las muestras de M-06 procedentes de los pretratamientos T-05, T-09 y T-05' y de los ensayos de secado (SA: Secado natural; SC: Secado aire caliente).

Por este motivo, se puede asegurar que la reutilización del agua de lavado para llevar a cabo la limpieza del residuo no resulta beneficiosa para eliminar el cloro presente en el mismo, dado que su concentración es más elevada de la que presenta el residuo si se lavase con agua limpia ( $[\%Cl]_{RAI - T-05} < [\%Cl]_{RAI - T-05'}$ ).

En cuanto al tipo de secado empleado, se puede asegurar que no afecta al contenido de cloro final de los residuos. La elección de un modo de operación u otro dependerá de las exigencias del proceso (humedad final de los residuos), y de la disponibilidad de recursos para poder llevar a cabo un tipo u otro de secado (energía térmica residual en el proceso, superficie disponible para el secado natural de los residuos, etc.).

La figura anterior pone de manifiesto igualmente, que el tratamiento T-09 aparentemente, resulta ser más eficiente para la reducción del cloro, que el T-05, aunque dichas diferencias no son muy acusadas.

Los resultados obtenidos de las modificaciones de ensayos propuestas abren la puerta a la selección tanto de un secado natural de los residuos, como de un secado con aire caliente, pues para ambas alternativas los valores de humedad residual en los residuos son adecuados. De la misma forma, se desacarta la posibilidad de reutilizar el agua de lavado para llevar a cabo dicha operación, pues el contenido de cloro presente en el residuo lavado con esta agua es superior al determinado sobre los RAI lavados con un agua limpia.

### **3.1.3. Resultados del análisis de integración de los pretratamientos en el proceso industrial**

Llegados a este punto, se conoce que los procedimientos de limpieza de los residuos más adecuados conllevan el lavado de estos con un agua a temperatura ambiente, y en una relación de 1 kg de residuo - 2 L de agua limpia. El tiempo de lavado empleado no debe superar el minuto, pues la cantidad de cloro eliminado de los residuos se mantiene constante a partir de este momento.

El secado de los RAI puede llevarse a cabo al natural o con aire caliente, ya que con ambas alternativas obtenemos una humedad final en el residuo inferior al límite máximo impuesto, para poder aceptar al residuo como combustible sustituto en el horno de cemento.

En este sentido, y considerando la posibilidad de integrar el secado de los RAI en la planta de cementos en cuestión, se analiza en laboratorio la temperatura máxima que podrían soportar los RAI durante su secado sin alterar sus propiedades, y evitando que ardan de forma espontánea.

Para ello se hace uso del equipo mostrado en la Fig. 3.13 del apartado 3.2.1 *Ensayos de los pretratamientos de los RAI*.

El ensayo se realiza con un total de cinco muestras de RAI (M-01; M-04; M-05; M-06; M-07). Con ello se pretende evaluar la influencia de la heterogeneidad y de la estacionalidad que presentan dichos residuos, sobre la temperatura de ignición asociada a éstos.

Llegados a este punto y antes de proseguir con la descripción del ensayo, *es preciso realizar un pequeño inciso*. Como se indica anteriormente, y si se observa la Tabla 3.6 presentada en el apartado anterior, la *muestra M-07*, recibida posteriormente a la M-06, es considerada durante el desarrollo de estas pruebas.

Sobre dicha muestra, además de realizarse el ensayo T-05 bajo las condiciones óptimas establecidas (Ver Tabla 3.6), se lleva a cabo una serie de pruebas englobadas dentro del pre-tratamiento T-03, mencionado en apartados anteriores, y del T-03', variante del anterior, y cuya modificación recae en la inserción de un lavado de los residuos tras un prensado previo de los mismos. Estas dos nuevas variantes se plantean al inspeccionar la muestra M-07 una vez recibida en los laboratorios, y comprobar que ésta presenta una gran cantidad de agua segregada (Fig. 3.25).



Fig. 3.25. (Dcha.) Recepción de la muestra M-07 en los laboratorios de la ETSI. (Izda.) Lixiviados procedente de la muestra M-07 tras su prensado sin lavado previo (Ensayo T-03).

Dada la particularidad de esta muestra y, puesto que hasta entonces no se recibió ninguna otra con características similares, dichos pretratamientos no han sido considerados dentro del abanico de tratamientos evaluados hasta el momento.

El *ensayo T-03* es un pretratamiento particularmente aplicado sobre muestras que presentan un alto contenido en humedad, como es el caso que nos concierne. Este pretratamiento consiste en un prensado de los residuos sin un lavado previo de los mismos, con el cual se pretende eliminar la máxima cantidad de humedad contenida en ellos, para minimizar el consumo de energía en la etapa posterior de secado (Tj/T/Cr/P/S).

Sobre el lixiviado obtenido, se analiza el nivel de cloro disuelto presente en los mismos. Una primera medida de dicha concentración arrojó valores superiores a los comprendidos dentro del rango de medida utilizado por las tiras reactivas ( $> 5.000$  mg Cl/L), por lo que fue necesaria la dilución de los lixiviados (1:5) para poder contabilizarlos de manera adecuada. El resultado obtenido arrojó un valor de  $8.450$  mg Cl/L. De la misma forma como se procedió con el resto de los ensayos realizados, la cantidad de cloro presente en el residuo fue determinada una vez finalizada dicha prueba ( $[\% \text{Cl}]_{\text{RAI}}$ ).

Seguidamente, y sobre una división de muestra M-07 diferente, se evaluó el *pretratamiento T-05* siguiendo el procedimiento ya descrito con anterioridad para el resto de las muestras analizadas.

Tras él, se realizó el *ensayo T-03'*, el cual contempla los dos procedimientos anteriores, es decir, un prensado, previo al lavado de los residuos (P1) y, un prensado adicional tras el lavado de los mismos (P2). Con este procedimiento, la cantidad total de cloro presente en los lixiviados obtenidos (Lixiviados 1 + Lixiviados 2) asciende a  $12.070$  mg Cl/L (Fig. 3.26).

El  $[\% \text{Cl}]_{\text{RAI}}$ , junto con la cantidad de cenizas presente en la M-07 tras realizar cada uno de los ensayos anteriores, se muestra en la Tabla 3.20. A partir de los resultados obtenidos, se puede deducir que un pretratamiento como el representado por el ensayo T-03', parece ser el más adecuado para eliminar el contenido de cloro presente en residuos con características semejantes a la muestra M-07, es decir, residuos con un grado de humedad igual o superior al 80%.

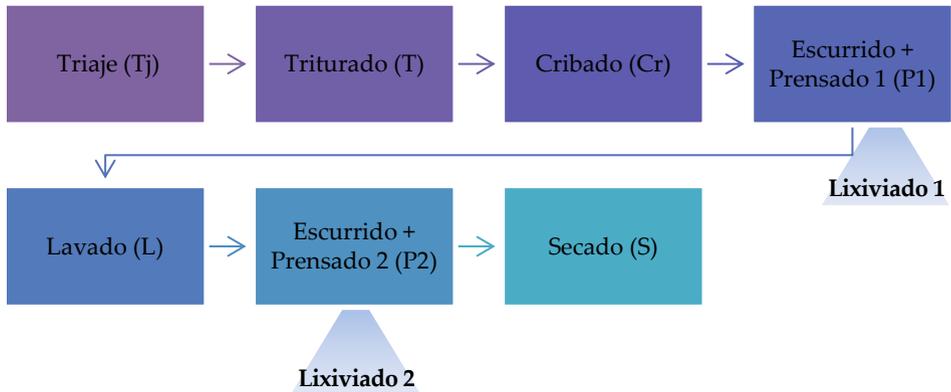


Fig. 3.26. Desarrollo en laboratorio del ensayo T-03' sobre la muestra de residuos M-07.

Tabla 3.20. Contenido de cloro ([% Cl]<sub>RAI</sub>) y cenizas ([% Cz]) de la muestra M-07, tras los ensayos T-03, T-05 y T-03', expresados en base seca.

Parámetros	T-02	T-03	T-05	T-03'
[% Cl] <sub>RAI</sub>	0,88 ± 0,1	0,51 ± 0,13	0,44 ± 0,1	0,29 ± 0,05
[% Cz]	44,38 ± 0,44	41,70 ± 0,60	35,98 ± 0,51	36,07 ± 0,23

El que este tratamiento conlleve un prensado previo al lavado de los residuos, hace que su aplicación tenga sentido, únicamente cuando el residuo contenga una cantidad de agua segregada importante, como ocurriría, según el calendario de toma de muestra establecido (Fig. 2.11), en los meses más húmedos del año (25% del tiempo), donde los residuos generados son representados por la muestra M-07. Por tanto, para el acondicionamiento de estos residuos, sería necesario instalar una línea de tratamiento alternativa, a la establecida para los residuos presentes durante el resto del año.

Cabe señalar que, a pesar de que el contenido de cenizas registrado en los residuos pretratados es elevado (> 35,00% p/p), este hecho no supone un problema adicional para considerar adecuado su uso como combustible alternativo en el horno de cemento, ya que dicha cantidad, a priori, no supondría alteración alguna de las

características del clínker producido.

En cuanto a la humedad final presente en los RAI tras su acondicionamiento (Fig. 3.27), hay que destacar que, aunque el tratamiento T-03' se considera el método más adecuado para eliminar cloro de los RAI con alto grado de humedad, dicho resultado no es inferior al obtenido para el resto de los tratamientos evaluados (T-03 y T-05). Sin embargo, su valor sigue estando por debajo del valor límite establecido.

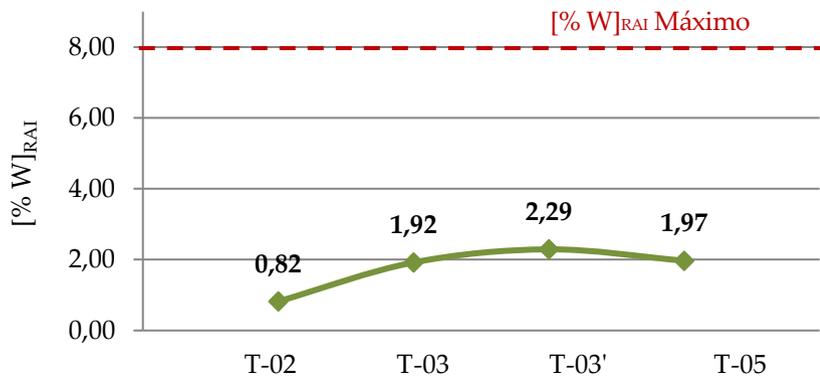


Fig. 3.27. Humedad final presente en la muestra M-07 al finalizar cada tipo de ensayo.

A continuación, y con objeto de evaluar la posibilidad de secar los residuos en la propia planta de cementos, se detallan los resultados obtenidos de los **ensayos de determinación de la Tª de ignición** de los RAI, siguiendo el procedimiento experimental descrito en el apartado anterior.

La Fig. 3.28 presenta la temperatura alcanzada por las muestras de residuo seleccionadas ( $T_{RAI}$  (°C)), a lo largo del tiempo de ensayo transcurrido. Como se observa, para las muestras M-04 y M-07, la temperatura de ignición es inferior a las registradas en las muestras M-01, M-05 y M-06 ( $T_{RAI} M-04; M-07 = 320-350^{\circ}C$  vs.  $T_{RAI} M-01; M-05; M-06 = 630 - 690^{\circ}C$ ).

Esto hace pensar que la heterogeneidad, junto con la estacionalidad de los mismos, puede afectar a dicha variable, y que, por tanto, llevar a cabo un secado de los

residuos, manteniendo la temperatura del gas de secado por encima de las determinadas para las muestras que exijan temperaturas inferiores, no sería del todo acertado, puesto que el residuo prendería durante dicha etapa de acondicionamiento. Por este motivo, y dado que en la planta de clínker se dispone de energía residual para su recuperación, se asume que el secado en caliente podría integrarse dentro del proceso industrial, aprovechando la energía contenida en una corriente de gases que no supere los  $220^{\circ}\text{C}$ , temperatura definida desde el lado de la seguridad, para llevar a cabo el secado de los RAI.

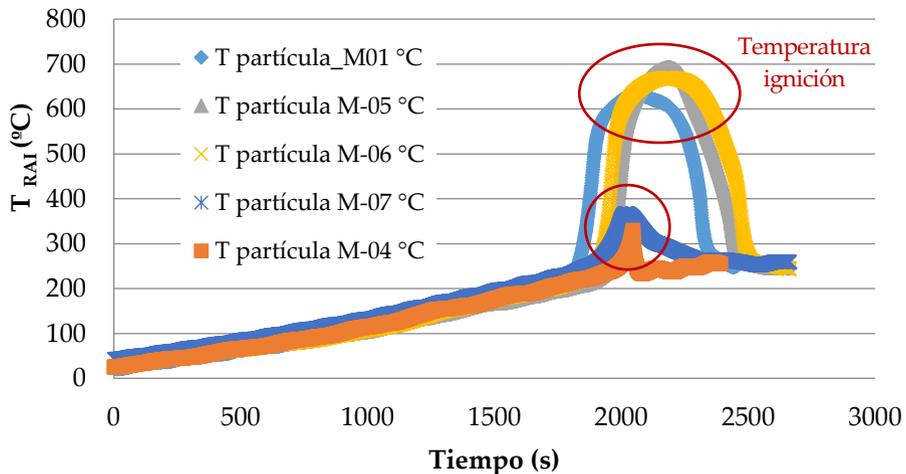


Fig. 3.28. Evolución de la  $T^{\text{a}}$  de los residuos ( $T_{\text{RAI}} (^{\circ}\text{C})$ ) durante el desarrollo del ensayo de determinación de la temperatura de ignición.

Bajo estas condiciones, y conociendo que la composición de gases calientes disponible en la planta de cementos es semejante a la del aire, se realiza un estudio de viabilidad económica, para valorar la posibilidad de implantar un *secadero rotativo en contracorriente* para el secado de los RAI en planta.

Las características asociadas tanto a la operación de secado como al equipo empleado para ello, junto con el coste total asociado a la adquisición de éste, se resumen en la Tabla 3.21.

Tabla 3.21. Viabilidad económica de la instalación de un secadero rotativo para el secado natural de los RAI, mediante aprovechamiento energético en la planta de cemento.

<b>Características de la operación de secado</b>	
<b>Materia prima</b>	Residuos agrícolas de invernadero
<b>Humedad inicial - [% W]<sub>0</sub></b>	60 - 70%
<b>Humedad final - [% W]<sub>f</sub></b>	< 8%
<b>Capacidad secado (t/día)</b>	100
<b>T<sub>GAS PROCESO</sub> (°C)</b>	180
<b>Características del equipo</b>	
<b>Secador rotativo</b>	68.263 €
Diámetro (m)	2,2
Longitud (m)	20
Inclinación (%)	3-5
Velocidad de rotación (r.p.m)	1,5 -6
Potencia(kW)	45
Auxiliares incluidos	Cuerpo, alimentación final y salida final, motor, reductor, engranaje, engranaje de la rueda, anillo de rodadura, grupo de rodillos del portador.
<b>Colector de polvo (ciclones)</b>	4.895 €
Nº ciclones	1
Diámetro (m)	0,8
Potencia(kW)	22
<b>Cintas transportadoras</b>	2.973 €
Modelo	B500
Longitud (m)	10
Nº cintas	2
<b>COSTE TOTAL</b>	<b>76.131 €</b>

Para el secado de los RAI se propone instalar un secador rotativo como el descrito en la tabla anterior, junto al horno de clínker de la planta objeto de análisis en esta Tesis Doctoral. De esta forma, la corriente de gases de chimenea procedente del enfriador de parrilla situado aguas abajo del horno de clínker ( $T_{\text{GASES PROCESO}} = 180^{\circ}\text{C}$ ), se introduciría directamente en el secadero, en contracorriente con los residuos agrícolas previamente triturados, cribados, lavados y prensados. Para la estimación anterior, se ha considerado que la cantidad de agua añadida al residuo durante su lavado, es retirada con el prensado de éstos. Por esta razón, se ha considerado un rango medio de humedad de los RAI a la entrada del secadero de entre el 60-70%, asumiendo la situación más desfavorable para realizar dichos cálculos.

Igualmente, se considera tratar aproximadamente 100 toneladas de RAI fresco al día, lo que supondría introducir en el horno rotativo entre 38 y 48 t/día de residuos seco (11.875 – 15.000 t/año RAI seco). Esta cantidad se estableció en un primer momento, tras varias conversaciones con el personal de planta, al considerar como caso desfavorable la introducción de los residuos sin un tratamiento previo para la reducción de su contenido en cloro. Sin embargo, hay que resaltar que, el horno es capaz de aceptar una mayor cantidad de este residuo, sin afectar a las condiciones de operación de éste, cuando la cantidad de cloro se reduce previamente; y que los gases de salida de chimenea presentan una capacidad energética suficiente como para llevar a cabo el secado de una mayor cantidad de RAI.

Cabe selañar que la valorización de este residuo se pretende llevar a cabo a través del quemador principal del horno, lo que supondría, respetando las especificaciones detalladas en la Autorización Ambiental Integrada de la planta, no incorporar más de 15.000 t/año de residuo, cumpliendo con las exigencias de calidad definidas en dicho documento. Este límite coincide con las cantidades de RAI seco especificados para realizar este estudio de viabilidad. No obstante, es importante destacar que el objetivo perseguido por la AAI, es minimizar el impacto ambiental asociado a una modificación en las instalaciones. Por tanto, siempre que se cumpla dicho objetivo, se considerará factible la posibilidad de valorizar una mayor cantidad de residuos dentro de esta instalación, siempre y cuando el propio proceso de producción no sufriera las consecuencias de esta propuesta, es decir, no viese mermada su eficiencia por el hecho de introducir una mayor cantidad de residuos.

El coste asociado a la compra de un secadero rotativo, como el descrito en esta sección (secador + auxiliares), ascendería a unos 76.150 €, lo cual parece un coste razonable de considerar la implantación de la operación de secado en la planta de

producción. Mencionar que esta propuesta tendría un mayor sentido si se llevase a cabo todo el sistema de acondicionamiento de los RAI en la propia instalación de producción, pues carecería de sentido, triturar, cribar y lavar los RAI en la planta de tratamiento de residuos, y transportar posteriormente estos residuos a la planta de producción de clínker, para llevar a cabo su secado.



Fig. 3.29. Sistema de secado de los RAI propuesto: a) Secador rotativo; b) Colector de polvo; c) Cintas transportadoras.

Una alternativa al secado en caliente, y como se analizó en laboratorio, podría ser un secado natural de los residuos, haciendo uso de un aire a temperatura ambiente. A través de esta opción, los RAI podrían alcanzar un nivel de humedad final adecuado para ser considerados aptos para su combustión en el horno. Sin embargo, el tiempo empleado para ello resulta ser demasiado elevado, más considerando que las condiciones ambientales en el lugar de origen de los residuos, son menos favorecedoras para este tipo de secado, que las dadas durante los ensayos en los laboratorios de la ETSI. Por esta razón, y para evaluar esta elección, se plantea la posibilidad de secar los RAI de forma natural, en un *secador solar de tipo invernadero*.



Fig. 3.30. Modelo de secado solar tipo invernadero. Propuesta para el secado de los RAI.

Esta opción se valora considerando una serie de datos proporcionados para una planta de secado solar de este tipo, situada en Palma de Mallorca [62], [63].

En dicha planta se tratan unas 30.000 t/año de lodos de depuradoras y se evaporan aproximadamente 18.000 t/año de agua. Este tratamiento se lleva a cabo en un total de 17.280 m<sup>2</sup> de superficie de invernadero, repartidos en 12 cámaras de secado de unos 1.440 m<sup>2</sup>/ud. Sobre toda la superficie trabajan un total de 24 topes eléctricos, capaces de voltear automáticamente los lodos para favorecer el secado de éstos. Los costes de operación asociados a esta planta se encuentran entre los 8 y 12 € por tonelada de residuo tratado, los costes de amortización se estiman de unos 15 €/t, y los costes de inversión total (obra civil, instalaciones eléctricas, auxiliares, etc.), se tasan entre los 200 y 300 €/m<sup>2</sup> de superficie construida.

Considerando estos valores, se realiza un análisis de viabilidad para valorar la posibilidad de secar los residuos agrícolas de invernadero a través de un sistema similar al de la planta de referencia considerada. La Tabla 3.22 presenta los resultados obtenidos de este análisis.

Las necesidades de superficie (20.000 m<sup>2</sup> aprox.) hacen que esta alternativa sea poco atractiva de cara a la puesta en marcha de un secado natural de los residuos tanto en la planta de tratamiento de los RAI, como en la propia instalación de producción de clínker. Los costes totales asociados a la implantación de un secadero solar tipo invernadero, se estiman en más de 6,8 millones de euros, lo cual, lo hace de partida, prácticamente inviable, teniendo en cuenta que existen otros métodos de secado para los RAI más efectivos y económicos, como es el secado con aire caliente. Por este motivo, esta opción queda descartada.

Tabla 3.22. Viabilidad económica de la instalación de un secado solar tipo invernadero para el secado natural de los RAI.

	<b>Planta de referencia</b>	<b>Planta propuesta</b>
<b>Materia a secar</b>	Lodos depuradora	RAI
<b>Cantidad (t/año)</b>	30.000	31.250
<b>Agua evaporada (t/año)</b>	18.000	15.625
<b>Horas de operación (h/año)</b>	—	7.500
<b>Superficie construida (m<sup>2</sup>)</b>	20.000	20.000
<b>Superficie invernadero (m<sup>2</sup>/ud.)</b>	1.440	1.440
<b>Nº Cámaras de secado</b>	12	12
<b>Nº topes eléctricos</b>	24	24
<b>Costes de operación (€)</b>	360.000	375.000
<b>Costes de amortización (€)</b>	450.000	468.750
<b>Costes de inversión (obra civil, cámara de secado, instalaciones de secado, auxiliares, etc.)</b>	6.000.000	6.000.000
<b>COSTE TOTAL (€)</b>	<b>6.810.000</b>	<b>6.843.750</b>

Una vez han sido evaluadas las distintas alternativas de secado de los RAI, se plantea la necesidad de evaluar el lavado de los residuos con un agua de características similares a las dadas en la zona donde se ubica la planta de tratamiento de residuos, o en el área donde se sitúa la planta de cementos.

Como se observa en la Fig. 3.31 y Fig. 3.32, obtenidas haciendo uso del visor de calidad del agua de la Junta de Andalucía, los valores de cloruros registrados por las correspondientes estaciones de muestreo, situadas en zonas cercanas a la planta de tratamiento de residuos y a la instalación de producción de clínker objeto de estudio, están comprendidos entre 38-40 mg Cl/L y 143 – 190 mg Cl/L, respectivamente.



Fig. 3.31. Localización de la estación de muestreo cercana a la planta de tratamiento de residuos. Medida de cloruros (mg/L) para el año 2.015.



Fig. 3.32. Localización de la estación de muestreo cercana a la instalación de producción de clínker. Medida de cloruros (mg/L) para el año 2.015.

Considerando estos valores, y para evaluar la capacidad de eliminación de cloro del residuo, que presenta un agua con tales concentraciones de cloruros, se prepara en los laboratorios de la ETSI, un total de cinco disoluciones de NaCl en las siguientes concentraciones: 0, 25, 50, 100 y 200 mg/L Cl-. Una vez éstas han sido preparadas, la

muestra de residuos M-08 es dividida en tantas porciones como ensayos de lavado hay que realizar, y lavada siguiendo el procedimiento experimental establecido para el ensayo T-05.

El tiempo de lavado empleado en este caso, se eleva a 2 minutos en lugar del minuto definido como tiempo óptimo para llevar esta operación.

Los resultados derivados de los ensayos de lavado con agua a diferente grado de salinidad, se presentan a continuación:

Tabla 3.23. Resultados obtenidos de los ensayos de lavado de la muestra M-08 con agua a diferente grado de salinidad.

Tipo de ensayo	[Cl] <sub>AGUA LAVADO</sub> (mg /L)	M DIVISIÓN M-08 (g)	V AGUA LAVADO (ml)	[Cl] <sub>RAI</sub> (% b.s)
T-02 - Testigo	—	1058,6	—	0,613
L01	0	721,1	1440,0	0,395
L02	25,0	721,0	1440,0	0,423
L03	50,0	739,9	1480,0	0,450
L04	100,0	735,3	1480,0	0,495
L05	200,0	713,3	1430,0	0,503

Evaluando los valores de cloro presente en las muestras de RAI ( $[\% \text{Cl}]_{\text{RAI}}$ ) analizadas tras finalizar cada uno de los ensayos de lavado anteriores, se observa que el grado de arrastre disminuye cuanto mayor sea la concentración de cloruros presente en el agua de lavado ( $[\% \text{Cl}]_{\text{RAI L-01}} < [\% \text{Cl}]_{\text{RAI L-02}} < \dots < [\% \text{Cl}]_{\text{RAI L-05}}$ ) (Fig. 3.33).

Si el lavado de los RAI se llevase a cabo en la planta de cementos objeto de estudio, la eliminación de cloro del residuo no alcanzaría a superar el 20% del cloro originalmente contenido en los mismos ( $[\% \text{Cl}]_{\text{RAI L-05}} \approx 0,8 \cdot [\% \text{Cl}]_{\text{RAI T-02}}$ ). Sin embargo, si dicha operación se realizase en la planta de tratamiento de residuos, el arrastre de cloro podría superar el 30% de la cantidad de cloro inicial presente en los RAI ( $[\% \text{Cl}]_{\text{RAI L-02/03}} \approx 0,7 \cdot [\% \text{Cl}]_{\text{RAI T-02}}$ ).

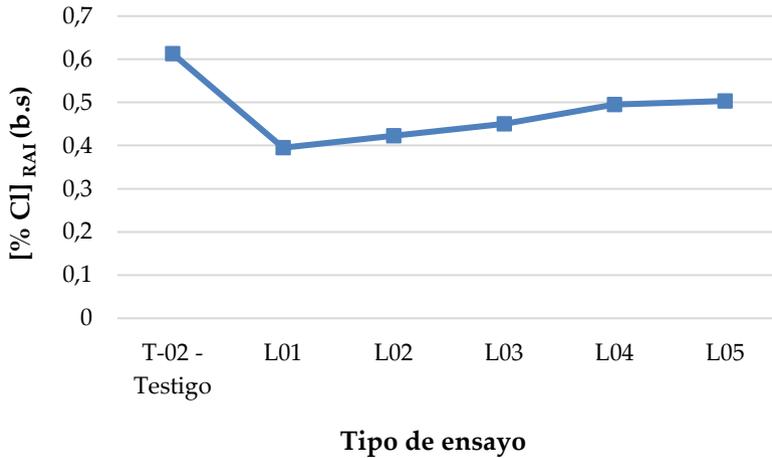


Fig. 3.33. Evolución del contenido de cloro en los RAI tras finalizar cada uno de los ensayos de lavado con agua a diferente grado de salinidad, expresado en base seca.

Por este motivo, y de cara a maximizar la eliminación de cloro de los residuos agrícolas, se propone llevar a cabo el acondicionamiento completo de los RAI en las instalaciones de la planta de tratamiento de residuos, haciendo uso del agua procedente de esta zona para el lavado de los residuos, y de una corriente de gases caliente ( $T_{\text{GASES}} < 220 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) derivada, por ejemplo, de la instalación de una caldera de biomasa<sup>9</sup>, cuyos gases fuesen utilizados para el secado de los residuos, en un secadero rotativo como el analizado en este apartado. En este sentido, el vapor procedente de dicha caldera podría alimentar a una pequeña turbina de vapor para, de esta forma, autoabastecer las necesidades eléctricas de la planta de tratamiento de residuos. El combustible consumido en este equipo podría ser, incluso, el propio residuo agrícola una vez acondicionado.

<sup>9</sup> El estudio de esta propuesta no se contempla dentro de esta Tesis Doctoral.

### 3.1.4. Evaluación de las medidas de cloro sobre los RAI

Como se describió en el apartado 3.2.3.1. *Medidas de cloro sobre los residuos agrícolas* incluido dentro del punto 3.2. *Desarrollo experimental* de este capítulo, varios son los métodos de digestión para las muestras sólidas de residuos que se han evaluado previo a establecer un procedimiento certero para la medida del cloro presente en las muestras de RAI. Esta necesidad surge, entre otros aspectos ya mencionados anteriormente, como respuesta ante la desvinculación del laboratorio que, hasta el momento, era el responsable de realizar dichas determinaciones.

La puesta en marcha de un método de medida de cloro en los laboratorios de la ETSI, parte, en un primer lugar, de considerar la disgregación de una muestra de residuos particular, haciendo uso de cuatro medios de digestión distintos ( $\text{HNO}_3$ ;  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ ; Agua pura; y Bomba de combustión). Ésta, para los tres primeros medios de digestión, se plantea como se describe a continuación:

- a) Se pesa 0,5 g de muestra análisis en un recipiente limpio y vacío.
- b) Se añaden 100 ml del reactivo considerado (en función del medio que se vaya a analizar), y se lleva a ebullición agitándolo continuamente durante 1 hora. Sobre el recipiente se colocará un vidrio de reloj para evitar posibles evaporaciones.
- c) Se deja enfriar el recipiente y se centrifuga durante 15 min para facilitar la deposición de los posibles sólidos en suspensión presentes en la disolución.
- d) Se procede al filtrado en vacío de la muestra.
- e) Este filtrado se reserva para su posterior medida de cloruros mediante el método de detección seleccionado.
- f) Los sólidos retenidos en el filtro, son lavados varias veces con agua caliente para asegurar el arrastre de cloro durante el proceso de disgregación de la muestra. El agua de lavado se añade al filtrado obtenido en la etapa e) y se lleva hasta un volumen de 200 mL.
- g) Con el fin de evaluar la calidad de la medida de los cloruros, se comprueba que el sólido retenido en el filtro está libre de cloro. Para ello, éste es lavado con agua nuevamente, añadiendo sobre el filtrado obtenido, unas gotas de  $\text{AgNO}_3$  0,01N. La aparición de un precipitado de color blancuzco indicará

la presencia de cloro. En ese caso, la concentración de cloruros obtenida al final del ensayo se tomará por defecto, al considerarse inadecuada la descomposición del residuo.

La digestión mediante bomba de combustión se lleva cabo según el procedimiento descrito en la Norma UNE-EN ISO 16994:2015 de Biocombustibles sólidos [64].

Los resultados obtenidos tras la disgregación de varias porciones de muestra M-06, se presenta en la Fig. 3.34.

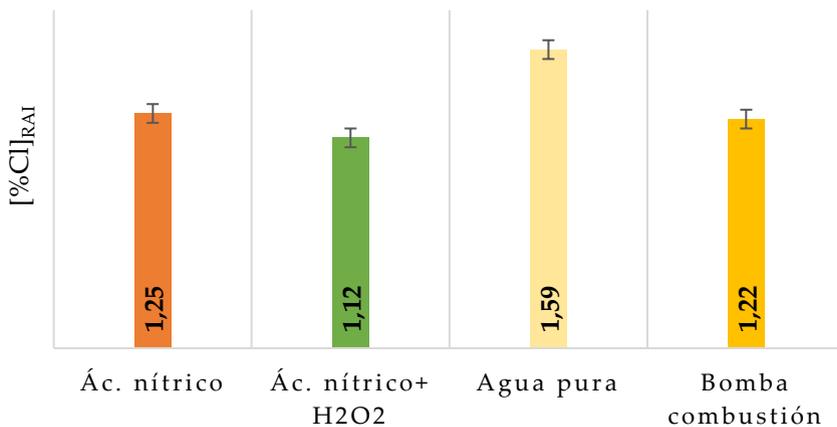


Fig. 3.34. Contenido de cloro medido tras la disgregación de la muestra M-06 en distintos medios de digestión, expresado en base seca.

Los resultados obtenidos dejan ver valores medios de cloro superiores, cuando la disgregación de la muestra se realiza en agua pura. En el caso de hacer uso de un medio más agresivo, como es el caso del ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) o del ácido nítrico con una cierta cantidad de peróxido (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), estos valores son inferiores, más en tanto en cuanto, la agresividad del medio aumenta ([% Cl]<sub>RAI\_HNO3+H2O2</sub> < [% Cl]<sub>RAI\_HNO3</sub>). Esto puede deberse a la pérdida de cloro, durante la digestión y manejo de las soluciones en el laboratorio.

La digestión en bomba de combustión es uno de los métodos recomendados dentro

de la normativa correspondiente, para llevar a cabo la descomposición de los biocombustibles sólidos previo a la determinación del contenido de S y Cl total en los mismos. Sin embargo, en este caso en particular, los valores de cloro obtenidos tras la descomposición la muestra ( $[\% \text{ Cl}]_{\text{RAI Bomba de combustión}} = 1,22$ ), son inferiores a los dados cuando el medio de digestión es agua pura ( $[\% \text{ Cl}]_{\text{RAI Agua pura}} = 1,59$ ). Probablemente, este hecho se deba, a la presencia de alguna fuga de los gases de combustión que se generan, durante el desarrollo de este método.

Dado que con agua pura los valores de cloro son más elevados que los alcanzados haciendo uso de otros medios ( $[\% \text{ Cl}]_{\text{RAI HNO}_3} = 1,25$ ;  $[\% \text{ Cl}]_{\text{RAI HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2} = 1,12$ ), y considerando que en la normativa específica se recomienda el uso de la bomba de combustión como método de disgregación más adecuado para digerir muestras de biomasa sólida, estos medios son seleccionados como los más adecuados para proceder con la determinación de cloro de los residuos agrícolas de invernadero.

Para asegurar la validez de estos dos métodos, se seleccionan un conjunto de tres muestras de RAI de concentración en cloro ya conocida (M-01, M-04 y M-06), y dos tipos de patrones con valores certificados en este parámetro (IPE 900 – Spinach; IPE 132 – Broccoli), para ser digeridas haciendo uso de las alternativas seleccionadas.

En paralelo, estas muestras y patrones son enviados a dos laboratorios externos (CTAER y AGQ), con objeto de comparar el valor de los resultados obtenidos. Es preciso mencionar, que ambos laboratorios realizan la digestión de los residuos en una bomba de combustión, y que la determinación del cloro sobre la muestra digerida la realizan mediante potenciometría y espectrometría UV-Visible, respectivamente. Este hecho se tendrá en cuenta para el análisis de los resultados obtenidos (Fig. 3.35 y Fig. 3.36).

En la Fig. 3.35 se presenta el contenido de cloro determinado en los laboratorios de la planta de producción de clínker objeto de estudio, CTAER, AGQ, y en las instalaciones de la ETSI. Para este último se expresan los valores obtenidos mediante los dos métodos de digestión descritos hasta el momento: digestión en agua pura, donde ésta se lleva a cabo en medio acuoso siguiendo los pasos descritos anteriormente; y digestión en bomba de combustión, donde la descomposición de las muestras se realiza en una bomba de combustión previamente preparada para ello. Los gases resultantes de esta combustión son recogidos en un recipiente con agua, sobre el que se determina la cantidad de cloro disuelto en ella mediante

potenciometría.

Los datos procedentes de los laboratorios de la planta de producción de clínker, de CTAER, y de AGQ, no tienen asociado ninguna desviación en su medida. Esto es así, pues estos valores no son proporcionados en el informe de resultados suministrado. Los laboratorios situados en la instalación de producción objeto de estudio, al igual que en el caso de CTAER y AGQ, realizan la digestión del residuo en bomba de combustión, y la medida de cloro sobre la muestra digerida mediante potenciometría.

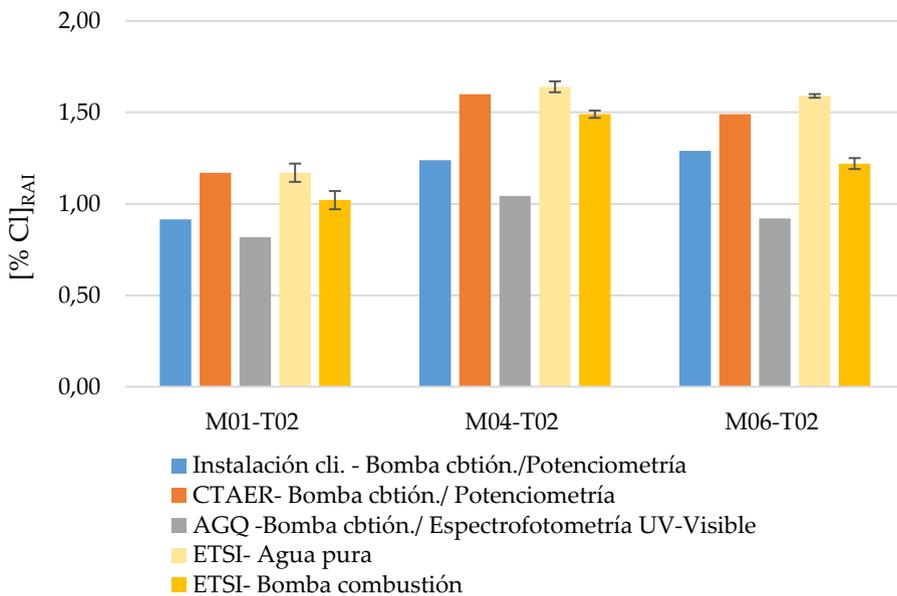


Fig. 3.35. Contenido de cloro medido tras la disgregación de la muestra M-06 en distintos medios de digestión, expresado en base seca.

La Fig. 3.36 muestra la misma información que la anterior, salvo que en este caso se valoran los dos patrones de biomasa adquiridos. Para este caso, los resultados son contrastados con el valor de cloro que acompaña al certificado de cada patrón. Una muestra de cada uno de estos patrones fue enviada a los laboratorios de CTAER.

Otra cantidad fue analizada en los laboratorios de la ETSI a través de la digestión en agua pura y en bomba de combustión.

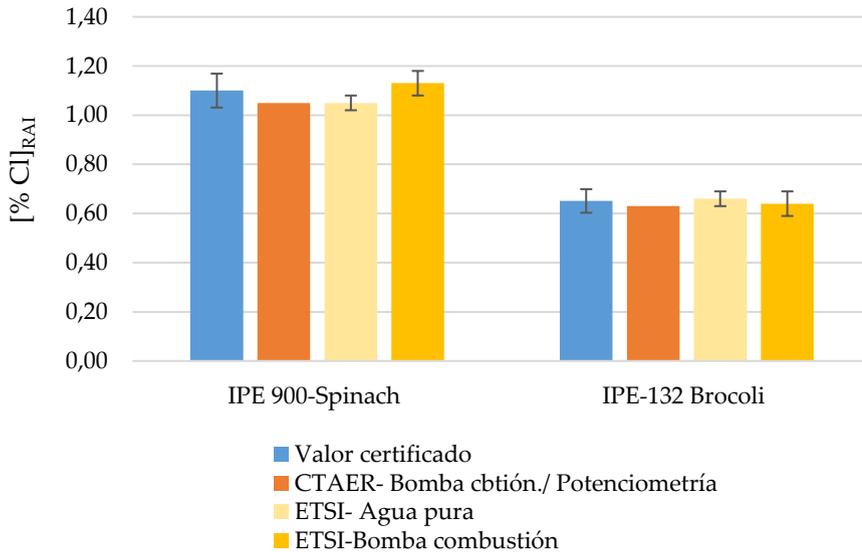


Fig. 3.36. Contenido de cloro medido tras la disgregación de la muestra M-06 en distintos medios de digestión, expresado en base seca.

Atendiendo a los resultados presentados en la Fig. 3.35, se observa como la digestión de los RAI en agua pura arroja valores de cloro superiores al resto de medidas mostradas, independientemente del laboratorio que las lleve a cabo. Los resultados proporcionados por CTAER son similares a los obtenidos en los laboratorios de la ETSI, y superiores a los dados por los laboratorios de la planta de producción. AGQ facilita valores por defecto, es decir, inferiores a los cuantificados por cualquier otro laboratorio. Este hecho puede venir asociado al método de medida utilizado para la cuantificación de la cantidad de cloruro disuelto en la muestra digerida. Mientras en los laboratorios de la planta de producción, CTAER y en la ETSI se usa el método potenciométrico para medir el cloro, AGQ hace uso de la espectrofotometría UV-

Visible para la determinación de este parámetro. Esta forma de medir el cloro en solución se considera útil cuando las muestras no presentan turbidez. Las experiencias realizadas en laboratorio mostraron cierto enturbiamiento en algunas de las digestiones obtenidas. Por ello, los datos suministrados por este último laboratorio, no se consideran representativos del cloro presente en las muestras de residuo.

Observando los resultados representados en la Fig. 3.36, los valores de CTAER se ajustan a los valores certificados de los patrones analizados. De igual forma lo hacen los obtenidos en los laboratorios de la ETSI mediante digestión en agua pura o en bomba de combustión. Ambos métodos de digestión pueden ser considerados como válidos para llevar a cabo la medida del cloro presente en muestras similares a las analizadas en este trabajo. Por este motivo, y por considerarse un método simple y barato para llevar a cabo la disgregación de las muestras de RAI, *la digestión con agua pura es el método seleccionado y puesto en marcha en los laboratorios de la ETSI*, para llevar a cabo la medida del porcentaje en cloro presente en los residuos agrícolas de invernadero. Hay que mencionar que la digestión en bomba de combustión puede ser igualmente desarrollada en dichas instalaciones, si se considera oportuno.

Fruto de este estudio surge el protocolo para la determinación del contenido de cloro total en residuos biomásicos [65], como alternativa eficaz y económica a los métodos de medida definidos en normas especializadas.

## 3.2. Conclusiones

La co-combustión de residuos o biomasa es una de las tecnologías más extendidas e incentivadas dentro de la Unión Europea [56]. Países como Dinamarca, Suiza, Bélgica, Holanda y Alemania, hacen uso de las tecnologías WtE (Waste-to-Energy) para gestionar, por ejemplo, la deposición de residuos sólidos urbanos en vertederos, alcanzando una cota de reducción del 50% de los RSU generados [49].

La eficiencia asociada a plantas de producción cuya tecnología principal sea la combustión de residuos junto a otros combustibles tradicionales, alcanza valores en el entorno al 32-40%, cifras superiores a las dadas en aquellos procesos cuya combustión se lleva a cabo haciendo uso único y exclusivo, de material biomásico o residuos [34].

Sin embargo, como toda tecnología, la co-combustión de residuos lleva asociada una

serie de inconvenientes, entre las que destaca principalmente, la necesidad de acondicionar los residuos a valorizar previo a su incorporación en el proceso, para, de esta forma, adaptarlos a los requerimientos impuestos por la propia instalación sobre la cual vayan a ser aprovechados.

Para el caso particular de los residuos agrícolas de invernadero (RAI), es importante diseñar un sistema de pretratamiento que permita reducir tanto la cantidad de humedad - [% W]<sub>RAI</sub>, como el contenido de cloro - [% Cl]<sub>RAI</sub> - y cenizas - [% Cz]<sub>RAI</sub> - asociadas a este tipo de residuos. El hecho de plantear la valorización de éstos en una planta de cemento hace prestar más atención al control de los dos primeros parámetros mencionados, pues la cantidad de **cenizas generadas tras la combustión** de dichos residuos, **debido a la calidad que presentan<sup>10</sup>, no supondría un problema de aptitud sobre el producto** producido en dicha instalación (**clínker de cemento**).

La autorización ambiental integrada (AAI) asociada a la planta de producción de clínker objeto de estudio, establece un conjunto de límites máximos en una serie de parámetros químicos (Cl y S) y energéticos (PCI), que debe de cumplir cualquier nuevo combustible alternativo que desee ser incorporado en el proceso. Estas especificaciones pueden variar ligeramente en función de la zona por la cual se desee introducir el residuo, bien por el quemador principal, donde las condiciones son menos exigentes ( $PCI \geq 6.270 \text{ kJ/kg}$ ; [% Cl] < 2,00; [% S] < 5,00), o bien por la propia cámara de combustión ( $PCI \geq 6.270 \text{ kJ/kg}$ ; [% Cl] < 1,00; [% S] < 3,00), por la cual un combustible con un bajo poder calorífico ( $PCI < 6.270 \text{ kJ/kg}$ ) podría ser igualmente incorporado, siempre y cuando se repeten las especificaciones de calidad exigidas en dicho documento ([% Cl] < 2,00; [% S] < 3,00).

En este capítulo, **un total de 14 ensayos de pretratamientos han sido evaluados** en los laboratorios de la ETSI, haciendo uso de los medios y recursos disponibles para ello en cada momento (Fig. 3.37).

---

<sup>10</sup> Las cenizas procedentes de la combustión de los residuos agrícolas de invernadero (RAI) bajo condiciones de operación establecidas en la Norma UNE-EN ISO 18122:2016 de Biocombustible sólidos. Determinación del contenido de cenizas [161], presentan un bajo contenido en metales pesados (< 0,01 ppm), un alto contenido en Sílice (máx. 43,1% SiO<sub>2</sub>) y en Ca (máx. 13,2% CaO), bajo contenido en Fe (máx. 1,6% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), y una elevada presencia de carbonatos (máx. 26,6 % CO<sub>3</sub>]<sup>2</sup>), lo que hace pensar que la adición de estas cenizas al clínker de cemento, podría aportar beneficios sobre la calidad del producto obtenido [162].



Estos ensayos **se plantean con el propósito de diseñar un sistema óptimo de acondicionamiento de los RAI**, que proporcione unos residuos cuyas características respeten los límites de aceptación establecidos tanto por la AAI como por el propio personal experto en planta, quienes señalan, desde el comienzo de las evaluaciones, la necesidad de alcanzar el contenido mínimo posible de cloro y de humedad en los residuos analizados ( $[\% \text{Cl}]_{\text{RAI}} < 1,00$ ;  $[\% \text{W}]_{\text{RAI}} < 8,00$ ).

Para analizar la **eliminación de la máxima cantidad de cloro** posible, se establece un conjunto de **ensayos** que contemplan el **lavado de los residuos** con un agua libre de cloro ( $[\text{Cl}]_{\text{AGUA LAVADO}} = 0 \text{ mg/L}$ ), a temperatura variable ( $T_{\text{AGUA}} = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}/35^{\circ}\text{C}/45^{\circ}\text{C}$ ), volumen modificable ( $\text{RL} = \text{kg}_{\text{RAI}} : \text{L}_{\text{AGUA}} = 1:1/2/3 \text{ y } 5$ ), y tiempo de contacto diferente (0,5; 1; 2; 3; 5 min). Por otro lado, y para alcanzar **niveles de humedad adecuados**, se incorpora una **operación de prensado previo o posterior al lavado** de los residuos en función del grado de humedad que presenten los mismos a su llegada a los laboratorios de la ETSI. Este prensado se lleva a cabo bajo una presión de 2.000 kg/cm<sup>2</sup> y un tiempo de 2 min (*Ver Fig. 3.37*).

Los valores de cloro, humedad y cenizas medidos sobre los residuos una vez tratados, son comparados con los resultados obtenidos de los residuos sin tratar (T-02), llevándose a cabo una **selección escalonada de aquellos ensayos que resulten más adecuados** para alcanzar los objetivos perseguidos, previo a su utilización como combustible alternativo en el horno de cemento.

Adicionalmente, y desde el punto de vista práctico, se analiza la **posibilidad de adaptar los sistemas de acondicionamiento seleccionados** a la planta de tratamiento de residuos situada en la provincia de Almería, o en las instalaciones de la planta de cementos objeto de estudio. Para ello, se realiza un conjunto de pruebas en laboratorio orientadas a: 1) **reproducir las condiciones reales** de operación que se darían en ambas instalaciones **para llevar a cabo el lavado de los residuos** (Ensayos de lavado con salinidad variable) haciendo uso del agua disponible en cada una de las zonas estudiadas ( $[\text{Cl}]_{\text{Zona planta residuos}} = 38\text{-}40 \text{ mg/L}$ ;  $[\text{Cl}]_{\text{Zona inst. clinker}} = 143\text{-}190 \text{ mg/L}$ ); y 2) obtener la **temperatura máxima** que podrían soportar los RAI durante su proceso de **secado** (Ensayo de integración secado en la planta de cemento – T<sup>a</sup> ignición RAI). Este último aspecto se valora para considerar el secado de 15.000 t/año de RAI seco, aprovechando la energía residual presente en la planta de producción de clínker objeto de estudio ( $T_{\text{GASES PROCESO}} < T^{\text{a}} \text{ ignición RAI} = 220^{\circ}\text{C}$ ).

Resultado de estos ensayos se observa que:

- 1) Atendiendo a la *calidad del agua empleada para el lavado* de los residuos, **cuánto mayor sea la concentración de cloro** disuelto en ella, **menor** es la capacidad de **eliminación del cloro** presente en los RAI. Dicha capacidad se puede ver incrementada hasta en un 10% si se hace uso de un agua de calidad semejante a la de la zona donde se localiza la planta de tratamiento de residuos, respecto de la que se eliminaría si se hiciese uso de un agua de características similares a la dada en el área donde se ubica la planta de cemento objeto de estudio. En cualquier caso, es necesario destacar que, en la práctica y considerando las calidades del agua de lavado anteriores, el *porcentaje de cloro asociado al residuo una vez lavado, no sería inferior al 70% del cloro medido sobre el residuo sin tratar*.
- 2) En cuanto a la *integración del secado en la planta de cemento*, podría resultar viable la **recuperación de la energía contenida en una de las corrientes de gases de salida del proceso**, pues dicha corriente no superaría el límite máximo de temperatura determinado durante los ensayos realizados ( $T_{\text{GASES PROCESO}} = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Además, los costes de compra asociado a la adquisición de un equipo completo para llevar a cabo dicho secado en planta (secadero rotativo + auxiliares), no alcanzarían los 76.200 € de inversión, cantidad asumible para instalaciones como la analizada en este trabajo.

La posibilidad de llevar a cabo el **secado natural de los residuos** es igualmente evaluada en este capítulo. Para ello, se plantea un *secado solar tipo invernadero*. El espacio necesario para llevar a cabo el secado de unas 100 t/día de residuo (20.000 m<sup>2</sup> aprox.), junto con los costes de operación, inversión y amortización asociados a esta alternativa, superior a los 6,8 millones de euros, hacen que esta **posibilidad sea inviable** y, por tanto, *descartada como opción recomendable* para llevar dicha esta operación.

De todos los ensayos y pruebas adicionales realizadas en los laboratorios de la ETSI, se obtienen **dos sistemas de pretratamiento eficientes** para llevar a cabo el acondicionamiento de los mismos, previo a su uso como combustible en la industria del cemento. El uso de una u otra alternativa será **función de las condiciones en las que se reciban los residuos** a tratar.

Dada la estacionalidad asociada a los residuos evaluados en este trabajo, la elección

de una línea u otra de tratamiento dependerá de la época del año en la que dichos residuos hagan su entrada en la planta de tratamiento de residuos (Tabla 3.24).

Tabla 3.24. Sistemas óptimos de acondicionamiento para los residuos agrícolas de invernaderos de la provincia de Almería, según el grado de humedad que presenten.

Grado humedad	Periodo recepción	Tipo ensayo	Condiciones de operación
Bajo – Medio (Sin agua segregada)	Febrero - Octubre	T-05	Lavado → 1:2/ 1 min/ 25°C <i>Calidad agua:</i> $0 < [Cl^-] < 43 \text{ mg/L}$ Prensado → 2.000 kg/cm <sup>2</sup> ; 2 min Secado → SC - T <sub>GASES SECADO</sub> < 220°C
Alto (Agua segregada)	Noviembre - Enero	T-03'	Prensado P1 → 2.000 kg/cm <sup>2</sup> ; 2 min Lavado → 1:2/ 1 min/ 25°C <i>Calidad agua:</i> $0 < [Cl^-] < 43 \text{ mg/L}$ Prensado P2 → 2.000 kg/cm <sup>2</sup> ; 2 min Secado → SC - T <sub>GASES SECADO</sub> < 220°C

De esta manera, **los residuos recibidos en los meses más húmedos del año** (Noviembre – Enero), podrán ser sometidos al **pretratamiento T-03'**, mientras que los recolectados en los **meses restantes** se someterán al conjunto de operaciones establecido por el **ensayo T-05**, siempre y cuando el grado de humedad se corresponda con el especificado en la tabla anterior.

El acondicionamiento de los RAI bajo los sistemas de pretratamiento establecidos permitiría obtener unos residuos con las calidades especificadas en la Tabla 3.25.

Los residuos tratados mediante la secuencia de **operaciones T-05**, presentarán un contenido de **cloro inferior al 50%** de la cantidad de cloro **del residuo sin tratar**, mientras que los resultantes de la línea **T-03'** contendrán **en torno al 35% del cloro original**. La humedad final, **contenido en cenizas y porcentaje de azufre** asociado a los mismos, será **semejante para ambos métodos** analizados. Por este motivo, el **poder calorífico inferior** medio asociado a cada uno de ellos, no se verá modificado, aunque sí **mejorado respecto al que presentaría el residuo fresco sin tratar** ( $\overline{PCI_{RAI}}]_{\text{acondic.}} = 1,08 \cdot \overline{PCI_{RAI}}]_{\text{sin tratar}}$ ).

Tabla 3.25. Calidad de los RAI obtenidos en función del sistema de pretratamiento empleado para el acondicionamiento de los mismos previo a su combustión.

Pretrat.	$[Cl]_{RAI}^{(1)}$ (% p/p)	$[W]_{RAI}$ (% p/p)	$[Cz]_{RAI}$ (% p/p)	$[S]_{RAI}$ (% p/p)	$\overline{PCI}_{RAI}$ (MJ/kg)
<b>T-05</b>	$< 0,50 \cdot [% Cl]_{RAI-T-02}$	$< 3,00$	$< 35,00$	$< 0,50$	15,8
<b>T-03'</b>	$< 0,35 \cdot [% Cl]_{RAI-T-02}$	$< 3,00$	$< 35,00$	$< 0,50$	15,8

<sup>(1)</sup> El  $[Cl]_{RAI}$  definido se podrá ver modificado en  $\pm 10\%$  de su valor, en función de la calidad del agua empleada para su lavado. Los valores especificados son considerando un lavado con 0 mg/L de cloro disuelto.

Un resultado añadido derivado de todos los estudios analizados hasta el momento ha sido la **puesta a punto de un método de medida de cloro sobre residuos** de características similares a los analizados en este trabajo, hasta entonces inexistente en los laboratorios de la ETSI. Este método, recogido en un *Procedimiento interno para la determinación del contenido de cloro total sobre residuos biomásicos*, tiene la particularidad de proporcionar valores de % Cl semejantes a los que se obtendrían empleando la normativa específica de biocombustibles sólidos, con un **alto nivel de simplicidad en la gestión de los residuos, y con un mínimo coste** asociado a la obtención de dicho parámetro.

En el Capítulo 4 se pondrá de manifiesto el interés de gasificar los residuos agrícolas de invernadero para dotarlos, al igual que se persigue con la defición de los pretratamientos anteriores, de unas características óptimas para ser utilizados, posteriormente como combustible alternativo en el horno de cemento. El contenido de cloro presente en el gas combustible producido, junto con poder calorífico asociado al mismo, serán los parámetros que determinen la idoneidad de esta alternativa de valorización frente a la ya analizada en este capítulo.

## 4. GASIFICACIÓN TÉRMICA DE LOS RESIDUOS AGRÍCOLAS DE INVERNADERO

---

### 4.1. Introducción

Se entiende por gasificación al proceso térmico a partir del cual un material carbonoso, como puede ser la biomasa o los residuos biomásicos, es convertido en una mezcla de gases con cierto contenido energético (gas de síntesis o “syngas”), por reacción de dicho material con uno o varios agentes gasificantes (aire, oxígeno o vapor de agua) a elevada temperatura y en un ambiente pobre en oxígeno.

Cuando una partícula de biomasa o residuo entra en un gasificador, ésta se somete a una secuencia de reacciones y procesos (Fig. 4.1) con el propósito de obtener como producto principal, un gas de gasificación en calidades adecuadas en función del uso final que se le pretenda dar (producción de energía térmica, producción de electricidad, gas de síntesis para la industria química, etc.).

La gasificación de biomasa es considerada un sistema de gran potencial y valor añadido para la generación de energía a partir de la utilización este tipo de recursos, ya que haciendo uso de tecnologías de bajo coste, como los gasificadores de lecho fijo (potencias medias-bajas), o de tecnologías más exigentes y con mayor capacidad de generación, como los gasificadores de lecho fluidizado, es posible obtener calor y electricidad [66]. Los residuos gasificados, bien sean de origen forestal, agrícolas o urbanos, hacen que estos sistemas se enmarquen dentro del desarrollo sostenible tanto de países desarrollados como emergentes, ya que se integran con los planes de manejo de residuos sólidos para la producción de energía, especialmente eléctrica, reduciendo las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera y disminuyendo la dependencia energética de combustibles fósiles [67].

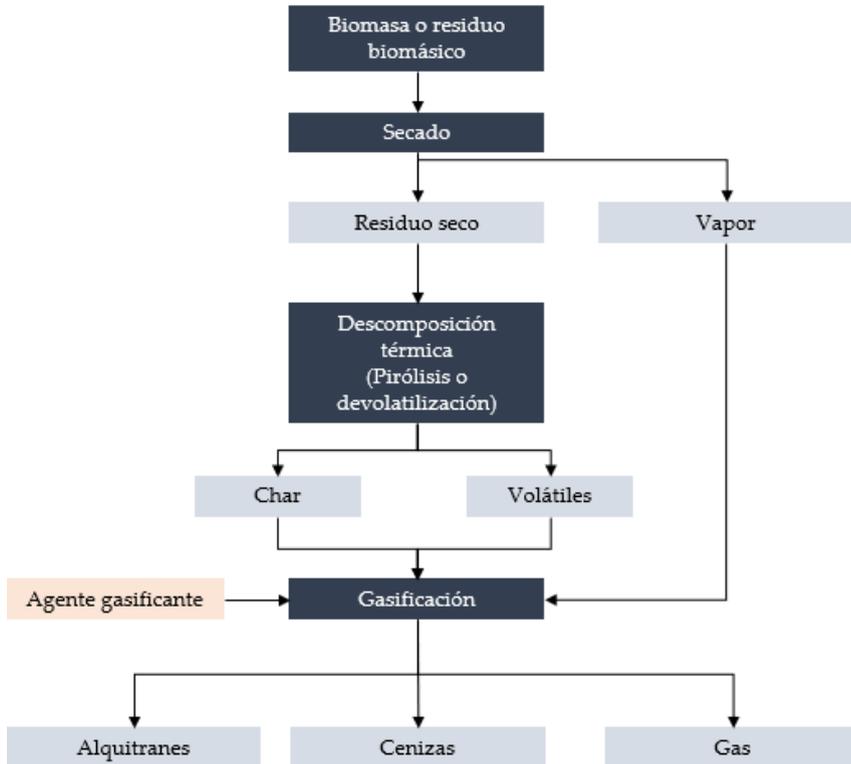


Fig. 4.1. Etapas de la gasificación térmica. Etapas (■); Productos y subproductos (■); y auxiliares (■). Adaptación de Ref. [68].

Existen distintos sistemas para llevar a cabo la gasificación de un material. En función de la cantidad de biomasa o residuos a tratar, y del aprovechamiento energético que se le pretenda dar al gas de síntesis obtenido, será más adecuado el uso de un tipo u otro de gasificador. Las Tabla 4.1 y Tabla 4.2 presentan algunos parámetros característicos de los distintos tipos de gasificadores más utilizados, destacando la calidad del gas obtenido ( $PCS_{\text{gas}}$ ) de cara a su valorización posterior.

Tabla 4.1. Características de los distintos sistemas de gasificación [69], [70].

Tipo de reactor		T <sub>operación</sub> máxima (°C)	Alimentación (t/h da <sup>(1)</sup> )	Eficiencia en gas frío - $\eta_{\text{frío}}$ (%)
Gasificadores de lecho móvil	Downdraft aire	1.000–1.200	0,01 - 0,75	70–90
	Downdraft oxígeno	1.000–1.200	0,03 - 5	80–90
	Updraft aire	900–1.200	0,2–10	60–86
	Updraft oxígeno	1.000–1.500	0,2–10	75–90
Gasificadores de lecho fluidizado	LFB aire	700 - 900	0,3–15	69–87
	LFB oxígeno	700 - 1.000	2–10	75–90
	LFC aire	700 - 1.000	2–27	75–90
	LFC oxígeno	800 - 1.300	0,25 - 20	75–90

<sup>(1)</sup>d.a.f. (dry ash free): en base seca y libre de cenizas.

Tabla 4.2. Características del gas producido en los distintos sistemas de gasificación [69], [70].

Tipo de reactor		T <sub>gas</sub> (°C)	PCS gas (MJ/Nm <sup>3</sup> )	Contenido alquitranes (tras)	Contenido partículas
Gasificador es de lecho móvil	Downdraft aire	400–1.000	4–6	Muy bajo	Moderado
	Downdraft oxígeno	700–1.100	9–11	Muy bajo	Moderado
	Updraft aire	100–400	4–6	Muy alto	Moderado
	Updraft oxígeno	100–700	8–14	Muy alto	Moderado
Gasificador es de lecho fluidizado	LFB aire	500 - 900	4–6	Moderado	Alto
	LFB oxígeno	700–1.100	8–14	Moderado	Alto
	LFC aire	700–1.100	5–6,5	Bajo	Muy alto
	LFC oxígeno	800 - 1.200	10–13	Bajo	Muy alto

Los gasificadores de lecho móvil se caracterizan porque el sólido alimentado y el gas producto se mueven dentro del lecho en sentidos opuestos (updraft) o en el mismo sentido (downdraft), dándose cada una de las etapas del proceso de gasificación (secado, pirólisis y gasificación o reducción), en zonas diferenciadas a su paso a través del reactor. En los gasificadores de lecho fluidizado o lecho fluido, estas zonas no están bien definidas, sino que todas ellas tienen lugar simultáneamente en todos los puntos del reactor. Estos reactores, a su vez, pueden ser de lecho fluido

burbujeante (*LFB*) o de lecho fluido circulante (*LFC*). En los primeros la fluidización se lleva a cabo mediante la aparición de burbujas en el lecho, mientras que, en los segundos, la velocidad de fluidificación es tan alta que el sólido es arrastrado con el gas producto, mejorando la transferencia de calor y materia y, por tanto, la velocidad del proceso de gasificación.

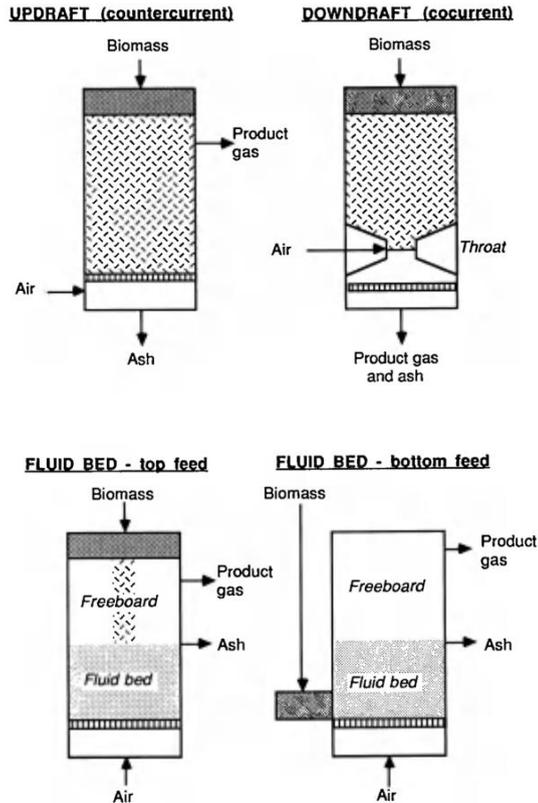


Fig. 4.2. Principales tipos de gasificadores [69].

Prestando atención a los valores presentados en las tablas anteriores, se observa cómo **los reactores de lecho fluidizado son más adecuados para tratar mayor volumen de materia** (mayor capacidad de procesamiento en t/h daf), siendo los de tipo downdraft los que trabajan a menor capacidad. La eficiencia energética del gas

en frío, definida como la relación entre la energía contenida en el gas producido frente a la contenida en la biomasa alimentada, puede alcanzar valores de hasta el 90%. El poder calorífico superior asociado al gas producto se aprecia superior cuando el agente gasificante utilizado es el oxígeno, lo cual se justifica porque no existiría en este caso, el efecto de dilución asociado a la presencia de N<sub>2</sub> en el sistema, dado si se hiciese uso de aire en su lugar. En cuanto a la presencia de alquitranes y partículas en el gas, se observa que es mínima para gasificadores tipo downdraft, no siendo así para los updraft, donde este contenido resulta apreciable. En el caso de los **sistemas fluidizados, el problema no recae tanto en el contenido de alquitranes como en el de partículas**, resultando su valor muy alto para el caso de los reactores LFC, y altos para los LFB.

A la hora de seleccionar como alternativa de valorización un proceso de gasificación, hay que tener en cuenta una serie de factores, de los cuales, parte son dependientes de la biomasa o residuo que se vaya a aprovechar, y otros del modo de operación y diseño de los diferentes equipos [71].

Tabla 4.3. Principales factores para la elección de la gasificación como tecnología de valorización, y para la selección del tipo de gasificador a utilizar.

<b>Factores dependientes de la biomasa o residuo</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Contenido en C, H, N, S y O.</li> <li>▪ Contenido en cenizas, materia volátil y carbono fijo.</li> <li>▪ T<sup>a</sup> fusibilidad de cenizas.</li> <li>▪ Poder calorífico.</li> <li>▪ Tamaño de partícula.</li> <li>▪ Dureza, forma, densidad de las partículas.</li> <li>▪ Humedad.</li> </ul>
<b>Factores dependientes de la operación</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Temperatura.</li> <li>▪ Presión.</li> <li>▪ Relación agente gasificante/biomasa o residuo.</li> </ul>
<b>Factores dependientes del diseño del equipo</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Geometría.</li> <li>▪ Sistema de alimentación y retirada de sólidos.</li> </ul>

La Tabla 4.3 presenta los **factores principales** a considerar **para analizar la adecuación de la gasificación como alternativa para el aprovechamiento de un residuo** en particular, **así como para seleccionar el tipo de gasificador** a emplear.

Las **propiedades de la biomasa o residuo** son de gran importancia, pues en ocasiones son determinantes para la elección del tipo de gasificador a emplear e incluso de la propia viabilidad del proceso. El contenido de C, H, N, S y O influye fundamentalmente en la elección óptima de la proporción agente gasificante/ biomasa o residuo a utilizar, y permite además estimar la cantidad de contaminantes (NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, etc.) derivados de dicho proceso.

Las cenizas determinarán la cantidad de sólido residual que habrá que retirar del equipo por unidad de materia procesada y, por tanto, la cantidad de materia que realmente se ha gasificado durante la operación. Sin embargo, las cenizas pueden actuar de catalizador para favorecer la conversión del char, lo cual le resta cierta importancia a la presencia de las mismas en el proceso [72]. El conocer la temperatura de fusión de éstas permitiría predecir la posibilidad de formación de escorias o deposiciones tanto en el equipo gasificador, como en el sistema de limpieza de partículas posterior.

El poder calorífico es el parámetro que determina la máxima energía aprovechable de la biomasa o residuo para ser utilizado como combustible. Este valor puede verse modificado por varios factores, entre los que destaca, un acondicionamiento previo del material, o las condiciones de almacenamiento de éste.

El tamaño de partícula puede ser decisivo para la selección del tipo de gasificador a emplear, al influir fundamentalmente en el tiempo de contacto necesario para que las distintas reacciones se completen y, por tanto, en el volumen del reactor. Para el caso de lechos fluidizados, este factor puede afectar además a la pérdida de carga, al perturbar la velocidad de fluidización y el arrastre dado en el interior del equipo. Otros aspectos como la densidad, dureza y forma de las partículas pueden influir de forma negativa en la marcha del proceso, alterándose la propia fluidización mediante la formación de caminos preferenciales, bóvedas en el lecho, etc. que modifiquen la operación y generen ineficiencias.

El contenido de humedad presente en la biomasa o residuo influye sobre la eficiencia del proceso. Es aconsejable hacer uso de una biomasa lo más seca posible, aunque - valores comprendidos entre el 7 – 20% pueden ser aceptados [71].

En cuanto a los **factores dependientes de la operación**, cabe citar principalmente la temperatura, la presión y la relación agente gasificante/ biomasa o residuo alimentado.

La temperatura es un parámetro fundamental que afecta directamente a la

proporción de alquitranes (tars), char y gas formado en los productos de pirólisis, influyendo, por tanto, en el rendimiento final del proceso. Ésta también afecta a la calidad del gas producido. En general, se puede indicar que temperaturas elevadas favorecen el aumento de la concentración de  $H_2$  y  $CO$  en el mismo, en detrimento del  $CH_4$  y del vapor de agua.

Un aumento de la presión favorece la aparición de alquitranes e hidrocarburos, e incrementa los costes de la operación, al derivarse ciertos problemas relacionados con la alimentación de un sólido cuando se trabaja con un reactor a presión.

La relación agente gasificante/ biomasa es probablemente el parámetro manipulable más influyente de la operación. Valores excesivamente bajos del mismo puede provocar una disminución del rendimiento de producción del gas, pues no se genera la energía suficiente para mantener el proceso en las condiciones adecuadas. Existe un valor óptimo para el proceso que depende de la composición del sólido alimentado. Para gasificadores de lecho fluido, este valor suele estar comprendido entre 0,5 - 1,6 en masa, mientras que para gasificadores de lecho móvil la proporción suele estar en el entorno del 1,5.

La **geometría y los sistemas de alimentación y retirada de sólidos** del sistema son los factores fundamentales de diseño que podrían llegar a afectar al proceso de gasificación. El tamaño del equipo determina la capacidad de procesamiento durante la operación, mientras que la altura y la disposición de la salida del gas y las dimensiones del freeboard, inciden sobre el arrastre de las partículas y, con ello, sobre la conversión del sólido.

El **gas producto** obtenido está constituido **principalmente** por  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  y  $H_2O$ , entre otros. Junto a ellos, existen una serie de contaminantes (partículas, compuestos orgánicos (tars),  $NH_3$ ,  $HCN$  y otras impurezas conteniendo  $N_2$ ;  $H_2S$  y otros gases con  $S$ ; y  $HCl$  y metales pesados y alcalinos en fase vapor), que hacen que esta corriente deba ser acondicionada para evitar problemas posteriores de corrosión, erosión o de emisiones al medioambiente. La cantidad de impurezas presentes en el gas dependerá de las condiciones de operación dadas durante el proceso de gasificación de la biomasa o residuos, y del grado de limpieza requerido para el uso que finalmente se le otorgue a este producto.

En el caso que nos ocupa, el gas obtenido de la gasificación de los residuos agrícolas de invernadero (RAI), se pretende utilizar como sustituto del combustible fósil

tradicionalmente utilizado en el horno de clínker de una planta de cemento. Concretamente, se persigue la **combustión directa del gas producido de la gasificación** de una cierta cantidad de RAI, junto al mix de combustibles alternativos utilizado en la planta de producción de clínker objeto de estudio, **para reducir la cantidad de coque de petróleo consumido en la operación diaria de la planta**. Sobre la Fig. 4.3, este aprovechamiento estaría representado mediante el proceso de *Oxidación en dos pasos (Two - step oxidation)*.

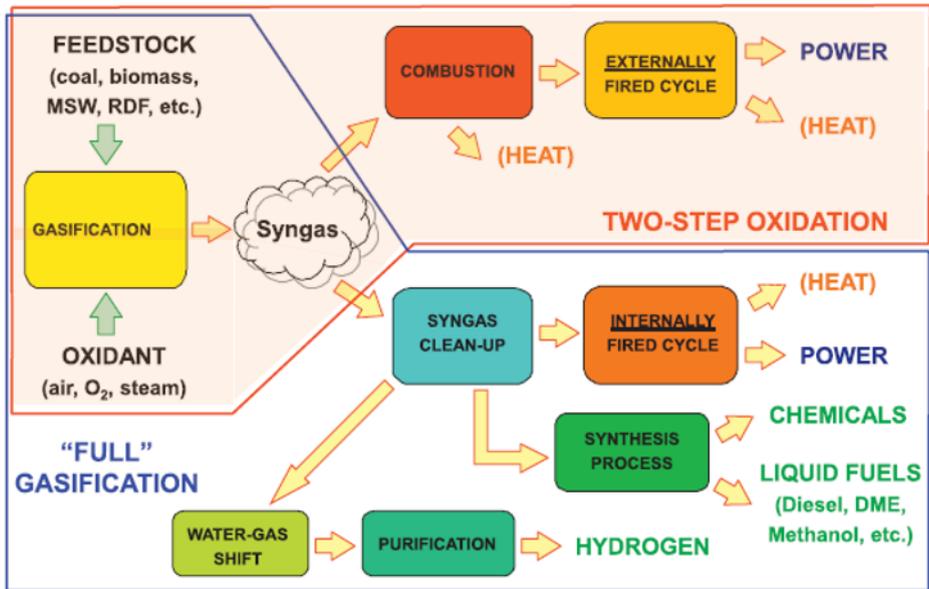


Fig. 4.3. Representación de los procesos básicos de una planta de gasificación. En la parte superior se representa la oxidación en dos pasos (Two- step oxidation), y en la parte inferior la gasificación completa ("Full" Gasification) [73].

En este caso, **la necesidad de acondicionar el gas producido (syngas) dependerá de la calidad que presente el gas frente a las exigencias definidas para la recuperación de éste como combustible alternativo en la planta de cemento**. Principalmente, estas exigencias van encaminadas a valores mínimos de Cl, S y H<sub>2</sub>O en el gas [57].

La Fig. 4.3 representa de forma esquemática, los procesos básicos de una planta de

gasificación<sup>11</sup> junto con la energía útil obtenida de cada uno de ellos (potencia, calor, combustible líquidos, sustancias químicas, etc.). Cuando el gas se obtiene con el propósito de ser introducido en una turbina de gas o en un motor de combustión para producir energía, éste debe de cumplir unas condiciones de calidad que minimicen el impacto sobre el funcionamiento de los mismos y eviten mermar la eficiencia de la operación (libre de alquitranes, partículas, gases ácidos, etc.), por lo que su limpieza es imprescindible (*Full gasification*). Sin embargo, si éste se introduce en una caldera para alimentar posteriormente a un ciclo externo de producción de energía, la planta de gasificación se asemejaría a una planta de combustión convencional, con la salvedad de que la oxidación se realizaría en dos pasos (*Two-step oxidation*), no siendo necesaria la limpieza del gas obtenido. En este sentido, este último proceso podría ser considerado como un tipo particular de planta de combustión, y no una planta de gasificación propiamente dicha.

La Tabla 4.4 presenta el **potencial asociado a la gasificación de los residuos frente a la combustión** de éstos, incluyendo los inconvenientes o dificultades asociadas a dicho proceso. Éstos, a su vez, ponen de manifiesto los motivos por lo que la gasificación no es considerada como la tecnología más atractiva para llevar a cabo la valorización de los residuos. Además de a los problemas comunes que afectan a las plantas de combustión, la gasificación debe hacer frente a los asociados a la materia prima que se alimenta al proceso, como son, la variabilidad en la composición, la presencia de impurezas, el alto contenido de humedad, los bajos poderes caloríficos o el alto contenido en cenizas, entre otros. Por ello, **el proceso de oxidación en dos pasos** (gasificación + combustión del gas producto) **ha ido cobrando más importancia entre los partidarios de la gasificación de residuos**, pues dicho sistema **permite manejar materias primas de composición química y propiedades físicas variables** (semejantes a las variaciones dadas en los RSU), **generando un gas de síntesis que puede cumplir con las exigencias de los ciclos de producción de energía** situados aguas debajo de este sistema.

---

<sup>11</sup> El término *planta de gasificación* se usa generalmente para referenciar al sistema completo que transforma la materia prima en una fuente de energía útil.

Tabla 4.4. Ventajas e inconvenientes de la gasificación de residuos frente a su combustión en plantas de combustión convencionales.

	Ventajas	Inconvenientes
1	<p>a) El gas de síntesis (Syngas) es más fácil de manejar, medir y controlar que un combustible sólido (por ejemplo, RSU).</p> <p>b) La combustión del syngas es más homogénea que la de un combustible sólido (por ejemplo, RSU).</p>	<p>a) El syngas puede ser altamente tóxico y explosivo, lo que provoca problemas de seguridad en la planta.</p> <p>b) Dado que la biomasa o residuo se oxida en dos etapas (gasificación + combustión gas de síntesis), las plantas tienden a ser más complejas y costosas, más difíciles de operar y mantener, y menos fiables.</p>
2	<p>Las condiciones reductoras de la gasificación:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>o Proporcionan residuos sólidos de mejor calidad (particularmente, en metales).</li> <li>o Reducen la generación de contaminantes (dioxinas, furanos, NOx).</li> </ul>	<p>La producción real de contaminantes depende de cómo se procese el gas de síntesis aguas abajo del gasificador; si el gas de síntesis finalmente se oxida, las dioxinas, los furanos y los NOx pueden seguir siendo un problema.</p>
3	<p>El syngas puede ser usado, tras su tratamiento, en ciclos de producción de energía con una alta eficiencia (turbinas de gas, motores, ciclos combinados, etc.).</p>	<p>a) El tratamiento del gas de síntesis es costoso y causa importantes consumos y/o pérdidas de energía.</p> <p>b) Debido al consumo y/o pérdidas asociado a la gasificación y a la limpieza del gas de síntesis, la eficiencia de la conversión de energía es generalmente inferior, a la dada en las plantas de combustión.</p> <p>c) A pequeña escala, la eficiencia de los sistemas de combustión interna es baja (especialmente si se utilizan turbinas de gas).</p>
4	<p>A partir del syngas se pueden producir combustibles de alta calidad (diésel, gasolina, H<sub>2</sub>) o sustancias químicas.</p>	<p>a) El tratamiento del gas de síntesis es necesario y muy demandante de energía. El coste asociado es igualmente elevado.</p> <p>b) A pequeña escala, la síntesis de combustibles o químicos de alta calidad puede implicar costes prohibitivos.</p>
5	<p>Una gasificación a alta presión aumenta la eficiencia de conversión de energía y reduce los costes.</p>	<p>La gasificación de los gases presurizados plantea desafíos formidables, y no ha sido desarrollada ninguna tecnología para llevarla a cabo.</p>

En este capítulo, se describe y evalúa el comportamiento experimentado por los residuos agrícolas de invernadero durante su gasificación, en un gasificador piloto ubicado en los laboratorios de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería (ETSI). Para ello, se realizan un conjunto de pruebas, con objeto de definir aquellas condiciones de operación que hacen óptima la calidad del gas de síntesis producido. Teniendo presente que el uso final del mismo será su combustión en el horno de clínker de la planta de cementos objeto de estudio, no se plantea a priori ningún sistema de limpieza para el gas producto, siempre y cuando la calidad el mismo cumpla con las exigencias establecidas en la Autorización Ambiental Integrada de la instalación. Del mismo modo, y de forma complementaria, se evalúan las características que presentan los residuos procedentes de los distintos ensayos realizados, con el propósito de analizar la viabilidad de su uso como materiales de construcción, y de valorar el efecto que provocan las distintas condiciones de operación ensayadas sobre la calidad de dichos residuos.

## 4.2. Desarrollo experimental

Varios son los investigadores que se han basado en *datos experimentales* para caracterizar el proceso de gasificación de la biomasa. Zainal et al. [74] evaluaron el efecto que tenía la relación aire – combustible, sobre el poder calorífico y la producción del gas pobre generado en un gasificador de lecho fijo en equicorriente, dispuesto en una planta de generación de energía eléctrica, y alimentado con residuos de madera. Los resultados experimentales obtenidos demostraron que la humedad de la biomasa, el tamaño de partícula, el flujo de aire, la posición de entrada de éste en el equipo, y el volumen de la zona de gasificación, influían en la calidad del gas obtenido. Por otro lado, Warren et al. [75], mostraron que tamaños de partículas inferiores a 2 mm, debían de impedirse en este tipo de gasificadores, para evitar las elevadas pérdidas de carga y, por tanto, minimizar la calidad del gas combustible generado, así como la cantidad de alquitranes que lo acompañan.

Otros ensayos se centran en evaluar la cantidad de combustible fósil que es posible sustituir a partir del uso del gas producido en la gasificación de un residuo. Mukunda et al. [76], analizaron los resultados derivados de las pruebas realizadas en dos plantas de generación de energía de 3,5 y 80 kW, cuyo consumo específico de

biomasa era del orden de 1,3 kg/kW·h. Los resultados arrojados de estos estudios revelaron que, un 70% del combustible diesel utilizado en estas plantas podría ser reemplazado con un rendimiento global de entre el 15 y el 18%, frente al 30-35% que presentaban las plantas de generación de energía eléctrica convencionales. De manera similar, Dapassa et al. [77] concluyeron que es posible reemplazar un litro de combustible diesel por, aproximadamente, 3,5 kg de biomasa (flor de caléndula - *marigold flower*).

Otros investigadores, como Henrisken et al. [78], evaluaron una planta de generación de energía eléctrica con gasificador y conjunto motor – generador, durante un tiempo de operación superior a las 465 horas, y utilizando una biomasa con una humedad del 40%. Resultado de este análisis se registró un gas con una calidad adecuada para ser usado como combustible aguas abajo (33% H<sub>2</sub>, 15%CO, 2-3% CH<sub>4</sub>), y un rendimiento global de planta del 25%.

Además de poder caracterizar la gasificación de residuos de forma experimental, existen estudios que utilizan *modelos teóricos* con el fin de estudiar el proceso tanto en lecho fijo como en lecho fluidizado, con el propósito de diseñar estos equipos de manera eficiente. En este sentido se pueden encontrar los *modelos Cero-Dimensional (0-D)*, a partir de los cuales se puede predecir la composición final del gas obtenido y la temperatura de equilibrio, en función de una serie de parámetros de entrada, tales como, el tipo de biomasa, la humedad, la relación aire-combustible, entre otros [79]–[81]; los *modelos de diagnóstico*, que caracterizan el proceso de combustión a partir de los gases de emisión obtenidos de dicho proceso, como por ejemplo, la concentración de O<sub>2</sub> registrada [82]–[84]; los *modelos bidimensionales (2D)*, muy utilizados en la caracterización del proceso de combustión de los RSU [85]–[87]; los *modelos unidimensionales (1D)*, entre los que destacan, el desarrollo de modelos transitorios y estacionarios para el análisis más detallado y exhaustivos de ciertos aspectos del proceso (devolatilización del combustible, oxidación del carbón, influencia de PC y tamaño de partículas en el proceso, etc.) [88]–[91]; y otros *modelos* menos desarrollados [91]–[96].

En esta tesis doctoral, la **evaluación de la gasificación térmica de los RAI** se lleva a cabo **a partir de los datos experimentales obtenidos en una planta bench de gasificación de lecho fluido** situada en los laboratorios de la ETSI. **Adicionalmente, se hace uso de un modelo de simulación** previamente desarrollado en otras investigaciones [97], **para escalar los resultados obtenidos de las experiencias** en el gasificador piloto y, de esta forma, **evaluar y optimizar el proceso de gasificación a**

### **escala industrial.**

Es importante **destacar la relevancia asociada al desarrollo de este estudio**, ya que, de la gran cantidad de referencias consultadas y mencionadas con anterioridad, no se han encontrado desarrollos centrados en la evaluación de experiencias y/o modelos encaminados al análisis tanto del comportamiento de residuos semejantes a los evaluados en este trabajo, como de las características del gas combustible obtenido para su posterior aprovechamiento en un proceso industrial<sup>12,13</sup>.

La metodología desarrollada para llevar a cabo este estudio se detalla en la Fig. 4.4. En un primer lugar, se realiza el acondicionamiento de los residuos recepcionados en los laboratorios de la ETSI. Previo a llevar a cabo la caracterización del gas combustible obtenido, y del propio proceso de conversión, se plantea la realización de un conjunto de *pruebas en discontinuo*, con el propósito de obtener la información necesaria para adaptar el modelo de simulación disponible a este estudio en particular. Registrados los valores necesarios, se lleva a cabo las modificaciones pertinentes en el modelo para poder integrar, posteriormente, los resultados derivados de los *ensayos en continuo* llevados a cabo. A partir de estas pruebas, se evaluará la composición del gas obtenido, la conversión de la operación, y la eficiencia del proceso, analizando el efecto que provoca para este último, la variación de las condiciones de operación dentro del rango operacional susceptible de ser empleado en la práctica. Por último, se realiza el escalado del proceso y la integración de los datos experimentales en el modelo, para concluir acerca de la forma óptima de procesar el residuo en una planta comercial.

---

<sup>12</sup> Hay que destacar que, entre las referencias analizadas, existen estudios centrados en la evaluación de la gasificación de residuos agrícolas del tipo poda de pino y olivos, entre otros de características diferentes a los residuos evaluados en este trabajo.

<sup>13</sup> Se ha localizado un estudio relacionado con la gasificación de residuos agrícolas de invernadero semejantes a los evaluados en este trabajo, pero no centrados en la evaluación del comportamiento de éstos durante el proceso de gasificación. Este estudio particular está enfocado en el análisis del potencial de generación de los residuos mediante el uso de sistemas de información geográfica (SIG), para la ubicación tantas plantas de gasificación como cantidad de residuos generados lo justifiquen [163]. En esta referencia, también se pone de manifiesto la inexistencia de estudios centrados en el planteamiento de esta tecnología como "*alternativa para la eliminación de residuos vegetales de invernadero*", aunque en 2006 se anunciaba la apertura de una planta de gasificación de residuos agrícolas de invernadero en el municipio de La Mojonera (Almería), la cual se encuentra actualmente fuera de servicio.

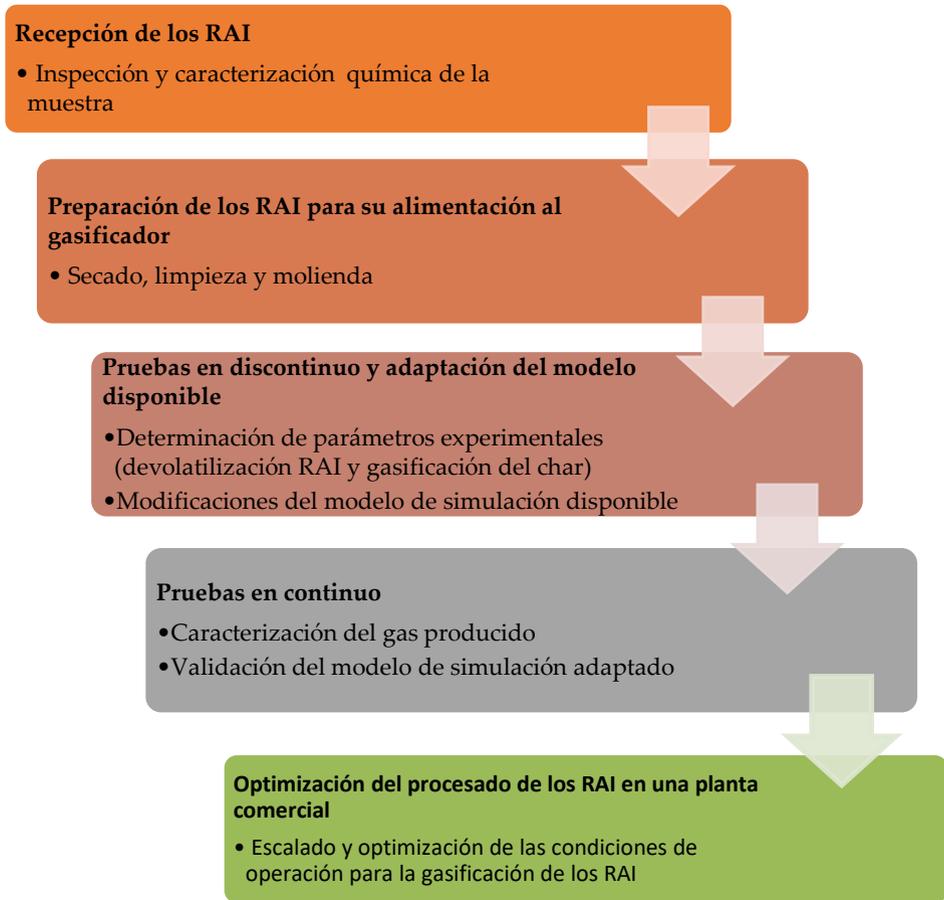


Fig. 4.4. Metodología de trabajo para el desarrollo de las pruebas de gasificación con RAI.

#### 4.2.1. Descripción del modelo de simulación.

Con el objetivo de determinar las condiciones óptimas de operación que deberían de reinar en un gasificador de lecho fluidizado alimentado por residuos agrícolas procedentes de invernaderos, se plantea el desarrollo de una herramienta de simulación para predecir el funcionamiento de la planta en función de las características del residuo alimentado. Esta herramienta permitirá calcular la energía

contenida en el gas producido; establecer los requisitos de limpieza del gas en función de su uso final; y evaluar la necesidad de llevar a cabo o no un pretratamiento de los RAI previo a su gasificación (centrado principalmente, en el ajuste de la humedad y del tamaño de partículas).

El **modelo usado** en este trabajo es una **modificación del previamente desarrollado y publicado en otras investigaciones** [97]. En este sentido, se ha realizado una adaptación del existente, para poder simular la entrada de una biomasa procedente de residuos agrícolas de invernadero. Para ello, es necesario determinar los parámetros termoquímicos y cinéticos que definen a los RAI, e integrarlos posteriormente, en el código de simulación<sup>14</sup>. Finalmente, los resultados obtenidos son comparados con los procedentes de las experiencias en continuo en la planta piloto, permitiendo el escalado de los resultados y la optimización del proceso de cara a valorar las posibilidades comerciales para gasificar los residuos agrícolas de invernaderos objeto de estudio.

El modelo utilizado toma como **base de partida** las siguientes asunciones y consideraciones:

- Dado que experimentalmente se ha observado que, en los reactores de lecho fluidizado, los gradientes de temperatura y concentración de las distintas especies están localizados en las zonas donde tiene lugar la alimentación tanto del combustible como del oxígeno, se podría decir que, exceptuando estas zonas concretas, dicha concentración y temperatura es uniforme en todo el reactor. Por tanto, y teniendo en cuenta lo anterior, se asume que el *reactor es isotérmico* y que la *mezcla de compuestos volátiles con el carbonizado producido* en su interior es *adecuada*.
- Otro factor importante que hay que tener en cuenta es el *tiempo de residencia* tanto de las sustancias volátiles como de las partículas del carbonizado. Por una parte, el *tiempo de residencia de las sustancias volátiles* depende del flujo de alimentación, del agente gasificante y de la geometría del reactor;

---

<sup>14</sup> La adaptación y simulación del modelo a partir de los nuevos datos obtenidos de las pruebas en discontinuo con RAI, ha sido llevado a cabo por el grupo de bioenergía del Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental de la ETSI. Concretamente, esta integración ha sido realizada por el Dr. D. Alberto Gómez Barea, autor principal de la publicación "*Modeling of biomass gasification in fluidized bed*", en la que se describe el modelo original de simulación tomado como base para este estudio.

mientras que el *tiempo de residencia de las partículas de carbonizado*, a su vez, depende del grado de arrastre, gobernado por la velocidad del gas, y de la velocidad de extracción del material del lecho, necesario para mantener la operación en una forma estable.

- Tras la devolatilización del combustible, tiene lugar la formación de especies gaseosas y de carbonizado. La proporción de estas especies depende del tipo de combustible, de la temperatura y de la velocidad de calentamiento, pudiéndose estimar todas ellas de forma empírica. El modelo se centra en los *yields de metano, carbonizado y alquitranes*, mientras que para obtener una estimación de la *conversión* que tiene lugar con la *reacción del gas de agua* (WGSR), se realiza un cálculo simplificado de otras especies gaseosas (CO, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>).
- En la etapa de gasificación tiene lugar la reacción del H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> producido con el carbonizado formado; hay un reformado con vapor de metano, etileno y benceno; y un craqueo de los alquitranes. A su vez, tiene lugar la WGSR, en la cual participan los principales compuestos (CO, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>). Para valorar el grado de acercamiento al equilibrio se necesita evaluar la velocidad de reacción de la WGSR.

Las **modificaciones** que se han llevado a cabo **respecto del modelo de simulación original** [97], se citan a continuación:

- Se *introduce etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) como componente del gas producido*. Se estima el emitido durante la devolatilización y su conversión secundaria en fase gas (deshidrogenación o reformado).
- Se *incluye el benceno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) como componente del gas combustible*, aunque su integración en el modelo es muy aproximada, pues se requeriría el desarrollo detallado de un submodelo específico para estos compuestos. A diferencia del etileno o del metano, el benceno se produce principalmente por la descomposición de alquitranes. Se tiene en cuenta su conversión secundaria mediante craqueo o reformado.
- Se desarrolla un *modelo simplificado del char*, que tiene en cuenta la conversión química y el arrastre de partículas del lecho con el gas o elutriación.

- Se mejora el modelo para tratar las cenizas, y su acumulación y extracción del lecho.
- Se llevan a cabo otras modificaciones relacionadas con la incorporación de los distintos parámetros cinéticos obtenidos de los ensayos discontinuos realizados en el mismo reactor de lecho fluidizado de laboratorio que fue modelado.

La **resolución del modelo** se lleva a cabo siguiendo los pasos que se detallan en la Fig. 4.5.

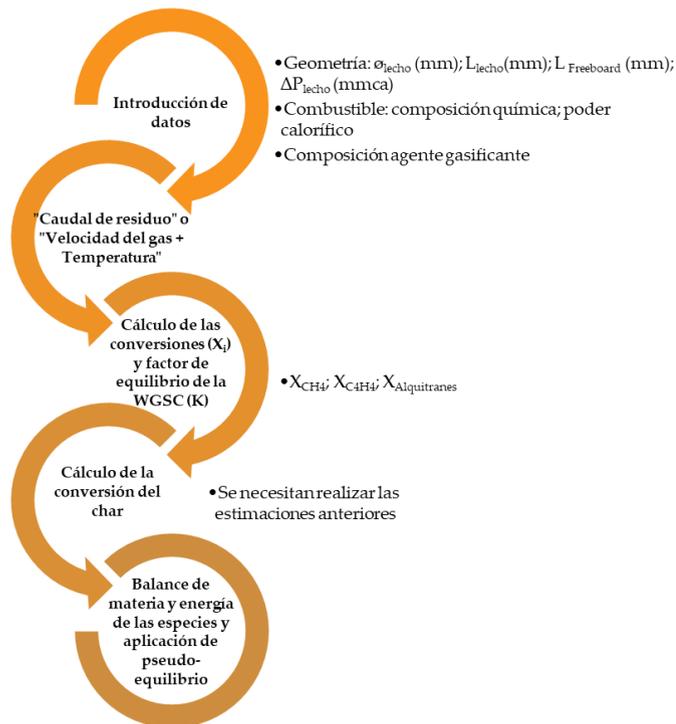


Fig. 4.5. Pasos para la resolución del modelo de simulación adaptado para la gasificación de los RAI.

## 4.2.2. Descripción de las pruebas experimentales en planta bench

Para evaluar la aptitud de los RAI durante su conversión en un gas combustible, y para adaptar el modelo disponible a este caso en particular, se realizan un conjunto de pruebas continuas y discontinuas en un gasificador de lecho fluido ubicado en los laboratorios de la ETSI.

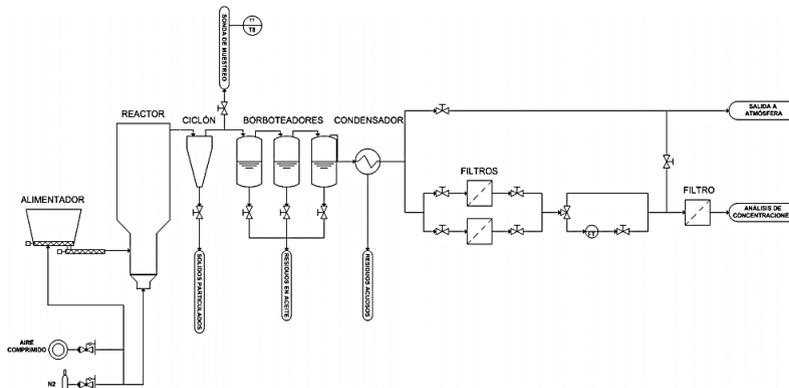


Fig. 4.6. (Izda.) Planta bench de gasificación de lecho fluidizado utilizada en las pruebas con RAI. (Dcha.) Diagrama del montaje experimental empleado para las pruebas de gasificación de RAI.

La Fig. 4.6 muestra el aspecto que presenta el gasificador de lecho fluidizado utilizado para llevar a cabo las distintas pruebas experimentales, junto con un

esquema de esta instalación. El montaje de esta planta se puede dividir básicamente en un sistema de alimentación de gases, un sistema de alimentación de biomasa o residuo, un reactor de lecho fluido, un sistema de limpieza del gas producido, y un equipo de toma de muestra y análisis de los mismos (Fig. 4.7).

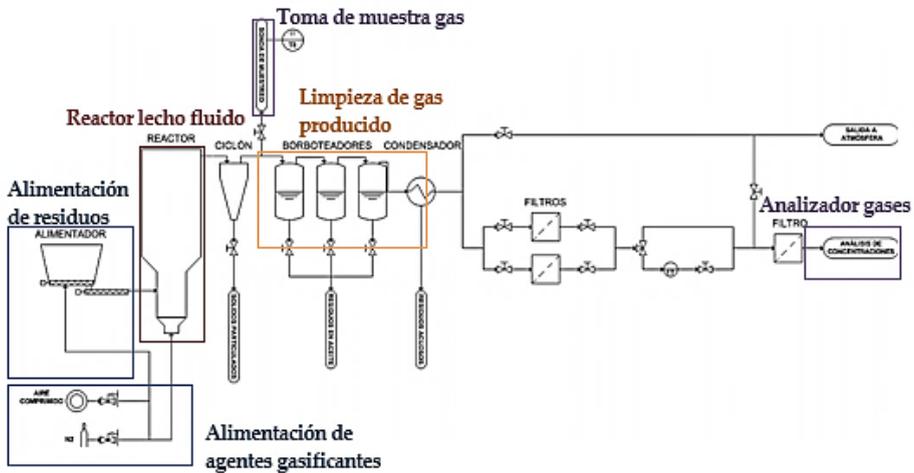


Fig. 4.7. Esquema experimental empleado para las pruebas de gasificación. Identificación de las distintas áreas que lo constituyen.

El reactor de lecho fluido está formado por tres zonas: una zona de precalentamiento, una zona de lecho fluido y una de freeboard. Todo el conjunto del reactor está rodeado de un horno eléctrico de 10 kW para aportar el calor suficiente al proceso. Éste, a su vez, tiene dos zonas de control de temperatura, una situada en la zona del lecho, y otra en la zona de freeboard.

El sistema de alimentación dispone de una tolva, un tornillo dosificador y un tornillo de paso rápido. El caudal de residuo alimentado se ajusta, fijando la velocidad de giro del tornillo dosificador, la cual debe ser determinada teniendo en cuenta el tipo de residuo y tamaño de partícula alimentada, así como en caudal que se desee

procesar.

La instalación está preparada para poder alimentar de forma controlada a partir de controladores de flujo másico, diferentes mezclas de N<sub>2</sub>, aire y O<sub>2</sub> al reactor. Los gases que salen de éste contienen N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, vapor de agua, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, hidrocarburos ligeros, alquitrans, contaminantes inorgánicos y partículas.

A la salida del reactor, los gases pasan primero por un ciclón donde se elimina la mayor parte de las partículas que se arrastran desde el lecho. A continuación, éstos pasan por tres borboteadores llenos de aceite de girasol, donde se eliminan los gases condensables, como alquitrans y vapor de agua. A la salida del último borboteador se dispone de un condensador donde se retienen aquellos gases condensables que no hayan sido eliminados en los borboteadores. El gas que sale del borboteador se divide en dos corrientes: una que se lleva directamente hacia el exterior del edificio para desecharla; y una que se lleva al analizador de gases.

Previo a la entrada de los gases en el analizador, éstos pasan por una serie de filtros donde se eliminan los aerosoles que no hayan sido retenidos en las etapas anteriores. El analizador de gases mide de forma continua las concentraciones de CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. Adicionalmente, se dispone de un cromatógrafo de gases, que puede medir además de las sustancias anteriores, concentraciones de: N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> y C<sub>3</sub>s (hidrocarburos con tres carbonos). Para medir las concentraciones haciendo uso de este equipo, es necesario tomar pequeñas muestras de gas a la salida del condensador. Para ello se utilizan jeringas estancas.

Para la medida del contenido de alquitrans, agua y contaminantes inorgánicos presentes en la corriente de gases es necesario extraer parte del gas que sale del ciclón, por una línea de muestreo adicional y no representada en la figura anterior. Esta línea está compuesta por una válvula de bola de alta temperatura; un filtro; un tren de borboteadores; y un compresor que funciona en aspiración y que permite controlar el caudal de gas que se muestrea, indicando, además, el volumen muestreado. La válvula de alta temperatura y el filtro son calefactados, para mantener una temperatura por encima de la de condensación de los alquitrans (> 300 °C). Para el muestreo de alquitrans y agua, se emplean siete borboteadores cargados con isopropanol, y sumergidos en un baño térmico en el que se mantiene una temperatura de -20 °C.

El muestreo de contaminantes inorgánicos se lleva a cabo en un tren compuesto por seis borboteadores sumergidos en un baño a una temperatura de 0 °C, y llenos de

solución captadora. La solución captadora depende del contaminante que se quiera medir. Para  $\text{NH}_3$  se emplea una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 0,1 N; para  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{HCN}$  se emplea una solución de  $\text{NaOH}$  de 0,1 N y una solución tampón de pH 10; y para  $\text{HCl}$  se emplea agua destilada.

#### 4.2.2.1. Ensayos de gasificación en continuo

Un total de **siete pruebas en continuo** son realizadas (Tabla 4.5). Previo a la ejecución de cada una de ellas, es necesario calentar el reactor hasta la temperatura de inicio de la prueba en cuestión ( $T_{\text{operación}}$ ). Para ello, se hace pasar una corriente de aire tanto por el reactor como por la tolva del alimentador, sin introducir residuo alguno. La temperatura del freeboard será igual a la temperatura de operación del ensayo, mientras que la zona del lecho se fija una temperatura de entre 100 y 150 °C por debajo de la temperatura de operación<sup>15</sup>. Una vez establecidas las temperaturas, se define el caudal de aire a alimentar al reactor (ER), y la alimentación de residuo correspondiente a la prueba que vaya a ser realizada ( $\text{RAI}_{\text{alimentado}}$ ).

Tabla 4.5. Pruebas continuas realizadas en gasificador piloto de lecho fluido.

Pruebas	$\text{RAI}_{\text{alimentado}}$ (kg/h)	$D_p$ (mm)	$T_{\text{operación}}$ (°C)	ER ( $\text{kg}_{\text{aire}}/\text{kg}_{\text{aire esteq.}}$ )
257			800	0,34
258			850	0,34
259	0,77	$1 < D_p < 5$	900	0,34
260			900	0,26
261			850	0,26
262			800	0,26
263	0,77	$D_p > 5$	850	0,26

Una vez iniciado el ensayo, es importante elevar la temperatura del setpoint del horno en la zona del lecho para que se mantenga en esta zona una temperatura

<sup>15</sup> Esta temperatura se fija teniendo en cuenta que, cuando se comienza a alimentar residuo al reactor, la temperatura en esta zona se incrementa debido a las reacciones de combustión que se producen.

estable e igual a la de operación de la prueba. Estabilizada tanto la temperatura del lecho, como las concentraciones de gases ligeros ( $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ) obtenidas del proceso de gasificación<sup>16</sup>, se comienza a tomar una serie de muestras de gases para medir con un cromatógrafo la concentración exacta de éstos, y para cuantificar la cantidad de alquitranes y contaminantes inorgánicos que lo acompañan.

El número de muestras tomadas de cada una de las pruebas en continuo realizadas depende de la duración de éstas. Hay que señalar que, en este caso en particular, se tomaron entre siete y dieciocho muestras de gas producido, para su medida en el cromatógrafo. Para la cuantificación de alquitranes y agua se tomaron dos muestras por ensayo, y para la determinación de contaminantes inorgánicos solo se tomó una muestra por cada contaminante. Adicionalmente, y con el propósito de caracterizar los residuos sólidos obtenidos de la gasificación de los RAI, se recogieron muestras de cenizas retenidas en el ciclón de cabeza, así como los restos depositados en el fondo del gasificador tras la finalización de cada una de las pruebas. Resaltar que, a pesar de que el análisis de estos residuos no forma parte del alcance principal de este trabajo, se deciden analizar para estudiar la viabilidad de su reutilización y potenciar a la gasificación como tecnología de valorización frente a otras más conocidas.

El muestreo de alquitranes ha sido llevado a cabo conforme al protocolo europeo CEN/TS 15439:2006 *Gasificación de biomasa. Alquitranes y partículas en gas producto. Muestreo y análisis*, desarrollado por el Comité Europeo de Normalización (CEN) en 2007 [98]. Se ha realizado tanto la determinación gravimétrica (medida del contenido total de alquitranes), como la cuantificación de las principales especies presentes en el gas producido, mediante el empleo de la cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC/FID).

Tras finalizar cada una de las pruebas se hace pasar una corriente de  $N_2$  a través del reactor, y se enfría hasta alcanzar aproximadamente 650 °C. A continuación, se disminuye el caudal de  $N_2$  para extraer el material del ciclón de forma segura y, posteriormente, se abre la válvula del rebosadero del reactor para extraer los sólidos contenidos en el interior de éste. Tras extraer todo el material, se alimenta aire para

---

<sup>16</sup> Las concentraciones de  $CH_4$ ,  $CO_2$  y  $CO$  son medidas con un analizador Ultramat 6 de Siemens; la concentración de  $H_2$  con un analizador Calomat de Siemens; periódicamente se comprobaban las medidas con un micro GC (cromatógrafo de gases) Agilent 3000 y se cuantificaba la cantidad de  $C_2H_4$  presente en los gases.

quemar los posibles restos de char que puedan quedar en el sistema.

Los datos de composición de gases medidos con el analizador en continuo son almacenados en una tarjeta de adquisición de datos. Una vez finalizada cada una de las pruebas, se procede a representar los valores de concentración de cada componente frente al tiempo, con objeto de **identificar y seleccionar el periodo de tiempo en el que el sistema ha estado en régimen permanente, y obtener a partir de él, las concentraciones promedio que se han generado durante la gasificación del residuo.**

Obtenidas estas concentraciones se procede a calcular la cantidad de cada una de ellas en el gas producido. Para ello, el caudal de gas seco que se produce durante la gasificación se determina de forma indirecta, a partir de la concentración de  $N_2$  medido en el cromatógrafo, considerando que el  $N_2$  que entra en el reactor acompañando a la corriente de aire, es igual al caudal de  $N_2$  que sale con el gas producto (se asume despreciable la contribución de  $N_2$  del combustible).

Conocida la cantidad de cada componente “ $i$ ”, se pueden calcular sus *yields* ( $Yield_i$ ), es decir, la cantidad de cada uno de ellos en el gas producto ( $g_i$ ) en relación con la cantidad de residuo seco y libre de cenizas alimentado al sistema ( $g_{biocsc}$ ).

Como se mostró en la Tabla 4.5, se han llevado a cabo un total de siete ensayos independientes (sin incluir las repeticiones ni ensayos parciales realizados<sup>17</sup>), en los que se han estudiado dos valores de ER diferentes, y dos tamaños de partícula distintos. A continuación, en la Tabla 4.6 se detalla la velocidad del gas alimentado -  $U$  (m/s), y la temperatura del lecho a la que fueron evaluadas las distintas pruebas ( $T_{operación}$ ). Esta velocidad del gas se estimó considerando el ER seleccionado, la temperatura del lecho definida, y el caudal de alimentación de residuo deseada.

---

<sup>17</sup> Muchas de las pruebas se hicieron por duplicado y, de algunas de ellas, hasta cuatro veces para garantizar la repetitividad de los resultados obtenidos.

Tabla 4.6. Condiciones de operación de las pruebas en continuo realizadas en gasificador piloto de lecho fluido.

Prueb. (ID)	RAI <sub>alim.</sub> (kg/h)	D <sub>p</sub> (mm)	T <sub>ope.</sub> (°C)	ER (kg <sub>aire</sub> /kg <sub>air</sub> esteq.)	th <sup>(1)</sup> (kg <sub>RAI</sub> /h·m <sup>2</sup> )	Q <sub>aire</sub> (NI/min)	U (m/s)	P línea (mbar)
257 (1)			800	0,34		17,5	0,48	90
258 (2)			850	0,34		17,5	0,49	100
259 (3)	0,77	1 < D <sub>p</sub> < 5	900	0,34	349	17,5	0,51	105
260 (4)			900	0,26		13,4	0,40	80
261 (5)			850	0,26		13,4	0,39	63
262 (6)			800	0,26		13,4	0,37	74
263 (7)	0,77	D <sub>p</sub> > 5	850	0,26	349	13,4	0,38	102

<sup>(1)</sup> Carga de alimentación - Throughput (th), expresado en kg de residuo alimentado por unidad de tiempo y superficie.

#### 4.2.2.2. Ensayos en discontinuo

Con objeto de determinar los parámetros necesarios para adaptar y trabajar con el modelo disponible, se han llevado a cabo varias *pruebas de devolatilización y gasificación con vapor a diferente temperatura y tamaño de partículas* (Tabla 4.7).

Se han realizado un total de veintidós ensayos, sin considerar las duplicidades en algunos de ellos para asegurar la repetitividad de los resultados obtenidos.

El equipo experimental empleado es el mismo que el descrito anteriormente, aunque su operación se hace de forma discontinua, y por esta razón, se retira de tornillo dosificador de alimentación al sistema, cegando su tubuladura con una brida. La alimentación discontinua del combustible se lleva a cabo por la parte superior del gasificador a través de dos tolvas situadas en la parte alta del lecho; y la entrada de agentes gasificantes al sistema se realiza de forma controlada por la parte inferior inferior a través de un plato distribuidor.

Tabla 4.7. Pruebas discontinuas realizadas en gasificador piloto de lecho fluido.

Pruebas	RAI alimentado (g)	Dp (mm)	Toperación (°C)	Vapor (% p/p)	U (m/s)
271 - 273			800		
269	5	5 < Dp < 8	850	17	0,35
270			900		
274; 275	5	4 < Dp < 5	850	17	0,35
276; 277			900		
280			800		
281	3	4 < Dp < 5	850	17	0,35
278; 279			900		
282			800		
283	1	4 < Dp < 5	850	17	0,35
284			900		
285			800		
286	3	1 < Dp < 2	850	17	0,35
287			900		
288			800		
289	1	1 < Dp < 2	850	17	0,35
290			900		

Se han realizado un total de veintidós ensayos, sin considerar las duplicidades en algunos de ellos para asegurar la repetitividad de los resultados obtenidos.

El equipo experimental empleado es el mismo que el descrito anteriormente, aunque su operación se hace de forma discontinua, y por esta razón, se retira de tornillo dosificador de alimentación al sistema, cegando su tubuladura con una brida. La alimentación discontinua del combustible se lleva a cabo por la parte superior del gasificador a través de dos tolvas situadas en la parte alta del lecho; y la entrada de agentes gasificantes al sistema se realiza de forma controlada por la parte inferior inferior a través de un plato distribuidor.

El sistema de alimentación de vapor de agua consta de una bomba peristáltica que alimenta el caudal deseado de agua a un horno donde se produce el vapor. El precalentamiento de la línea que va desde la salida del horno hasta la entrada del

reactor ayuda a evitar posibles condensaciones antes de la entrada al horno.

Durante las pruebas, el char se genera in situ en el interior del reactor. En un primer lugar, el residuo se devolatiliza en una corriente de  $N_2$ , midiéndose las producciones de las principales especies gaseosas en relación con la cantidad de RAI alimentado al sistema ( $Yield_i$ ).

Finalizada esta etapa, se cambia la composición de los gases de fluidización para que tenga lugar la gasificación del char al nivel de vapor de agua adecuado. Cuando la cinética de esta fase se ralentiza (final de etapa), el gas de alimentación se cambia a aire para quemar los posibles restos de char que queden sin reaccionar. La *conversión de char* ( $X_c$ ) que se alcanza en cada momento durante la gasificación, se calcula a partir de las concentraciones de CO y  $CO_2$  medidos en el gas de salida.

Los gases que salen del reactor pasan primero por un ciclón, donde se recogen los sólidos que hayan sido arrastrados del lecho (bauxita). A continuación, el gas atraviesa la línea de limpieza dispuesta tras él, condensando el vapor de agua, y eliminándose los alquitranes y contaminantes que pudiese contener el gas, previo a su entrada en el analizador de gases.

#### 4.2.3. Obtención de parámetros cinéticos para el uso del modelo

Como se describió anteriormente, al modelo de gasificación original [97] se le realiza una serie de modificaciones entre las que se incluyen las asociadas a los parámetros cinéticos de los RAI gasificados. Para la incorporación de éstos al modelo, es necesario estimar, a partir de las pruebas en discontinuo, las siguientes medidas:

- *Las producciones relativas o yield de carbonizado (char), gas y condensables (alquitranes y agua)* que se emiten durante la etapa de volatilización del residuo, en base al combustible seco y libre de cenizas. La primera puede aproximarse por el carbono fijo del análisis inmediato del residuo. La suma del gas y condensables, se puede aproximar por los volátiles del análisis inmediato.
- *La producción de hidrocarburos ligeros o yield* durante la devolatilización, especialmente del metano y del etileno.
- *La conversión secundaria del carbonizado generado*, durante la volatilización -  $X_{char}$  (%). En las pruebas discontinuas al no haber oxígeno en el medio, la

conversión se realiza por gasificación del CO<sub>2</sub> producido y el vapor de agua.

- *Estimación del tamaño del carbonizado en el lecho durante la gasificación.* Para ello es necesario estimar la contracción del combustible después de la devolatilización, y los patrones de fragmentación de éste. Esto se hace de forma aproximada, mediante una inspección visual sistemática del aspecto que presenta el char en el lecho tras la finalización de cada uno de los ensayos realizados.
- *La velocidad de atrición del carbonizado.* Para ello se requiere conocer la constante de atrición del carbonizado obtenido, y para ello este valor es asumido en base a otros estudios realizados.

### 4.3. Resultados y discusión

A continuación, se **presentan los resultados obtenidos de las pruebas en discontinuo** llevadas a cabo para la puesta a punto del modelo de simulación, **y de los ensayos en continuo en la planta bench**, para la identificación de las mejores condiciones de operación que deberían gobernar el proceso de gasificación de los RAI para conseguir un gas combustible de buena calidad. Previo a ello, el residuo gasificado debe ser debidamente caracterizado en los laboratorios:

Las **pruebas de gasificación** se llevan a cabo **sobre la muestra de residuo M-08** recibida en la última fase de desarrollo experimental, según se detalla en el *calendario de toma de muestra* establecido en el *capítulo 2* de este documento (*Fig. 2.11*).

Parte de la muestra recibida es tomada para llevar a cabo los correspondientes ensayos de gasificación<sup>18</sup>. La muestra, que se recibe visiblemente húmeda, es secada con una corriente de aire a 40 °C. Para ello, esta corriente se pone en contacto en contracorriente con el residuo, en un gasificador de mayor tamaño al utilizado para llevar a cabo las pruebas ensayadas en este trabajo y situado igualmente en la planta piloto. El residuo es introducido por la parte superior del equipo y la corriente de aire por su parte inferior. El contacto residuo-aire hace que este éste alcance una

---

<sup>18</sup> Otra parte de esta muestra es apartada para llevar a cabo los ensayos correspondientes a la evaluación del proceso de combustión de los RAI (*Ver Capítulo 3. Combustión de los residuos agrícolas de invernadero*).

humedad final inferior al 8,00 % p/p.

Una vez seco, el residuo se extiende sobre una superficie plana, para ser inspeccionado y cribado de forma manual. Las sustancias que pueden ocasionar problemas en el gasificador piloto son retiradas. De ellas, *menos del 2% p/p corresponden a restos de plásticos y rafia*, y aproximadamente un 3% p/p a trozos de *papel y piedras* (Fig. 4.8).



Fig. 4.8. (Izda.) Muestra M-08 tras su secado con aire a 40 °C. (Dcha.) Impurezas retiradas del residuo.

Una vez realizada la limpieza del residuo, se prepara una muestra representativa para llevar a cabo los distintos ensayos de gasificación. Para ello, se procede realizando diversos cuarteos sobre la muestra, hasta obtener la cantidad deseada. En este caso en particular, se desea *preparar 1 kg aproximado de mezcla* a partir de cuatro divisiones de la inicial (Fig. 4.9).

Preparada la muestra representativa ( $m_{RAI} = 1.240$  g), parte de esta se pasa por un molino hasta obtener un tamaño de partícula menor a 5 mm. Obtenido este tamaño, la muestra es nuevamente cuarteada y llevada hasta un tamaño de partícula inferior a los 0,75 mm, con el propósito de preparar una muestra análisis para llevar a cabo la caracterización química de la misma.

Una parte de la muestra molida es enviada a los laboratorios de CITIUS para obtener su análisis elemental, mientras que otra parte es reservada en los laboratorios de la ETSI para llevar a cabo su análisis inmediato y energético. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.8.



Fig. 4.9. Obtención de la muestra representativa a partir del cuarteo de la inicial seca y cribada.



Fig. 4.10. (Izda.) Muestra representativa con  $D_p \leq 5$  mm. (Dcha.) Muestra representativa con  $D_p \leq 0,75$  mm.

Si comparamos estos valores con los registrados para otros residuos o biomásas más conocidos y estudiados (Tabla 4.9) vemos que los RAI presentan una gran diferencia, especialmente en el contenido de cenizas.

Si se expresan los resultados de la tabla anterior en base exenta de cenizas, es decir, únicamente teniendo en cuenta la parte combustible del residuo (Tabla 4.10), se observa que, en este caso, **los RAI presentan gran similitud con el resto de los residuos evaluados**, principalmente en el PCS y el contenido de carbono. El porcentaje de hidrógeno y oxígeno es algo inferior al resto de residuos considerados, mientras que el de azufre resulta ser algo superior (prácticamente no hay azufre en las demás biomásas representadas). El contenido de nitrógeno resulta ser entre 5 y 20 veces mayor que el contenido típico en el resto de los materiales presentados, y en cuanto al contenido de cloro, aunque no se tiene constancia de su valor para los residuos mostrados en la tabla, se estima que los RAI contienen un valor por encima a los que se obtendría en las biomásas consideradas.

La Tabla 4.11 presenta los valores del análisis de elementos mayoritarios realizados tanto al residuo tal y como se recibe, como a las cenizas generadas según la Norma UNE-EN ISO 18122:2016 de Biocombustibles sólidos para la determinación del contenido en cenizas [99].

Como se puede observar, la **presencia de CaO, K<sub>2</sub>O y SiO<sub>2</sub> en las cenizas** procedentes del residuo agrícola es considerada, lo que puede provocar problemas durante la gasificación del residuo. Sin embargo, la presencia de estos compuestos en el residuo sólido derivado de la gasificación de los RAI **podría proporcionarle unas propiedades bastante interesantes desde el punto de vista de su recuperación y posterior reutilización** como, por ejemplo, materiales de construcción.

#### 4.3.1. Resultados de las pruebas en discontinuo

Como ya se comentó con anterioridad, las pruebas en discontinuo están encaminadas a obtener **los parámetros cinéticos necesarios para abordar la adaptación del modelo de simulación** existente, de cara a predecir el comportamiento del proceso a una escala industrial. Se debe de recordar que, la preparación del modelo a partir de los valores experimentales conseguidos durante los ensayos es llevada a cabo por el grupo de bioenergía del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la ETSI, bajo la dirección del Dr. D. Alberto Gómez Barea.



Tabla 4.10. Comparativa de la composición CHONS de los RAI con otros residuos más conocidos.

	Pino pinaster	Eucalipto	Pino piñonero	Chopo	Poda jardines 1	Poda jardines 2	RAI
	MJ/kg bssc	MJ/kg bssc	MJ/kg bssc	MJ/kg bssc	MJ/kg bssc	MJ/kg bssc	MJ/kg bssc
	% p/p bssc	% p/p bssc	% p/p bssc	% p/p bssc	% p/p bssc	% p/p bssc	% p/p bssc
PCS	21,33	20,08	20,91	20,03	19,77	19,54	19,75
C	54,7	53,79	54,56	52,51	51,77	51,12	51,46
H	6,63	6,57	6,10	6,18	6,5	6,29	7,03
N	0,16	0,26	0,23	0,14	0,65	0,87	2,81
O	38,51	39,38	39,11	41,17	41,08	41,71	37,82
S	---	---	---	---	---	---	0,91
Cl	---	---	---	---	---	---	0,99

Tabla 4.11. Elementos mayoritarios en el residuo y en las cenizas generadas según norma UNE – EN 14775.

Parámetros	Residuo M-08 %	Cenizas de M-08
	p/p	% p/p
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15	1,20
CaO	2,30	15,74
CuO	0,00	0,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,18	0,15
K <sub>2</sub> O	2,04	15,06
MgO	0,63	4,86
Na <sub>2</sub> O	0,22	1,35
SO <sub>3</sub>	---	9,38
ZnO	0,00	0,03
SiO <sub>2</sub>	2,03	22,31

### 4.3.1.1. Obtención de los parámetros cinéticos

Considerando los parámetros necesarios para realizar las modificaciones pertinentes en el modelo de simulación original (*Ver aptdo. 4.2.3 Obtención de parámetros cinéticos para el uso del modelo*), los resultados se presentan siguiendo el esquema descrito en la Fig. 4.11.

#### Resultados de los ensayos de devolatilización de los RAI

- Obtención de producciones relativas de carbonizado (char), gas y condensables (alquitranes y agua) -  $Yield_{char}$ ;  $Yield_{Resto}$  (tars y agua)
- Obtención de hidrocarburos ligeros (i:  $CH_4$ ;  $C_2H_4$ ) -  $Yield_i$  (compuestos en gas)

#### Resultados de los ensayos de gasificación del char con vapor

- Estimación de la conversión secundaria del carbonizado (char) -  $X_c$

#### Análisis cualitativo de la fragmentación del char obtenido

- Estimación del tamaño del char en el lecho durante la gasificación
- Cálculo de la velocidad de atrición del char

Fig. 4.11. Análisis de las pruebas en discontinuo realizadas para la obtención de los parámetros cinéticos asociados a la gasificación de los RAI.

#### ▪ Ensayos de devolatilización de los RAI

De los ensayos de devolatilización llevados a cabo en el gasificador piloto, se obtiene la cantidad de hidrocarburos ligeros presentes en el gas de gasificación producido ( $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$ ,  $CO$  y  $C_2H_4$ ); y la de char presente en el lecho, entendiéndose como char a la cantidad de carbono fijo obtenido durante dicho proceso. Con el propósito de facilitar la evaluación de la variación de estas cantidades con la temperatura de operación, y con objeto de integrarlas, posteriormente, en el modelo de simulación, se calculan los yields asociados a cada uno de estos compuestos, los cuales se definen

como la relación entre la cantidad de compuesto cuantificado y la cantidad de residuo alimentado expresado en base seca y sin cenizas.

La Fig. 4.12 presenta los resultados obtenidos de los ensayos 282, 283 y 284, para los cuales se alimenta 1 g de RAI al gasificador, con un tamaño de partículas de entre 4 y 5 mm, variando la temperatura desde los 800 °C hasta los 900°C, en incrementos de 50 °C, respectivamente.

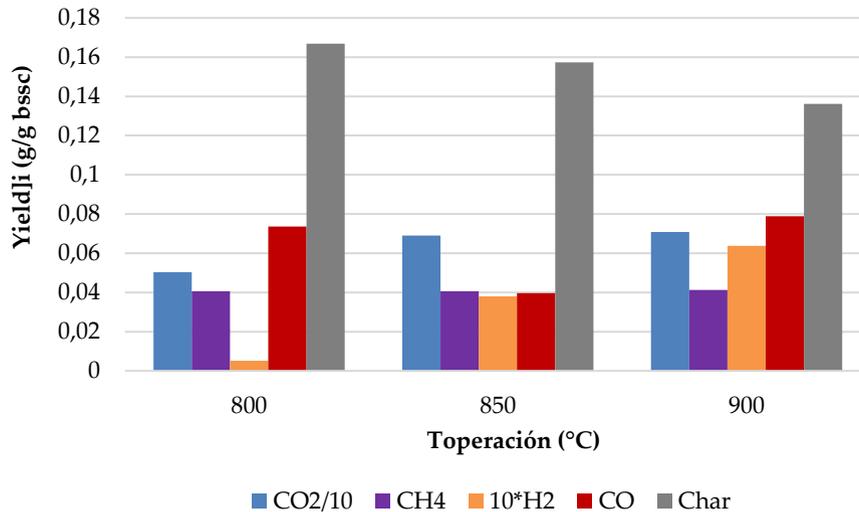


Fig. 4.12. Evolución de los yields de compuestos gaseosos y char con la temperatura de operación.

Una forma común de expresar los yields de cada uno de los compuestos producidos durante la gasificación, es en base al contenido de carbono, hidrógeno y oxígeno (CHO), presente en la biomasa o residuo alimentado al sistema. Los resultados obtenidos de este cálculo para los ensayos mostrados en la figura anterior se presentan en la Tabla 4.12.

Tabla 4.12. Yields de compuestos gaseosos ( $Yield_i$ ) y del char ( $Yield_{char}$ ) expresados en base al contenido de C, H y O (CHO) del residuo alimentado.

Compuestos	Yields (g/g CHO)		
	800 °C	850 °C	900 °C
CO <sub>2</sub>	0,523	0,718	0,738
CH <sub>4</sub>	0,042	0,042	0,043
H <sub>2</sub>	0,055	0,040	0,067
CO <sub>2</sub>	0,077	0,041	0,082
Char	0,174	0,164	0,142

A partir de los resultados mostrados en la tabla anterior, es posible calcular el yield que representaría al total de compuestos presentes en el gas no considerados hasta el momento (alquitranes o tars; agua; y otros hidrocarburos no considerados anteriormente, por ejemplo, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). La variación de este parámetro con la temperatura de operación se muestra en la Fig. 4.13.

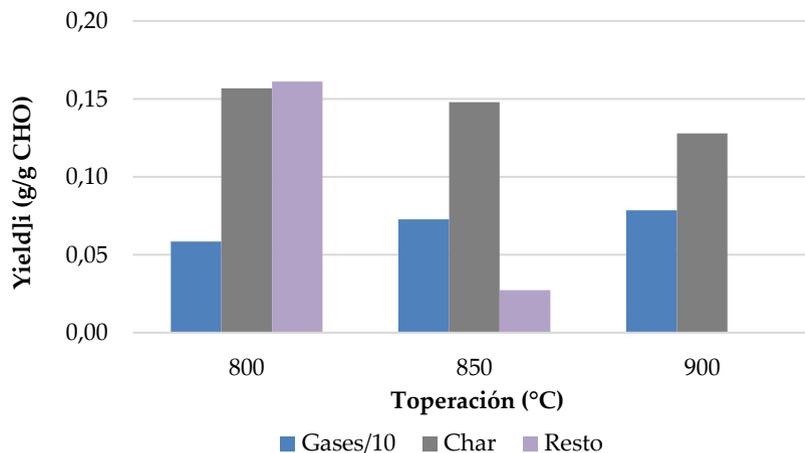


Fig. 4.13. Yields de compuestos gaseosos, char y resto expresados en base al CHO del residuo alimentado.

Como puede observarse, la cantidad de char presente en el proceso disminuye con el incremento de la temperatura de operación, así como también lo hace la cantidad de tars y otros compuestos presentes en el gas ( $Yield_{Restos}$ ), cuantía que llega a ser irrelevante a los 900 °C. Sin embargo, la cantidad de gas producido aumenta al hacerlo la temperatura, tendencia justificada si se tiene en cuenta el aumento de la cantidad de char gasificado.

Para **incorporar en el modelo de simulación el efecto que produce la temperatura de operación sobre las especies principales formadas en la gasificación** de los residuos, **es necesario definir una ecuación** que reproduzca tal influencia. Haciendo uso del programa Engineering Equations Solver (EES), se consigue establecer una relación cuadrática para cada  $Yield$  definido, como la que se presenta a continuación:

Ecuación 4.1. Variación de los yields con la temperatura de operación.

$$Yield_i = a_0 + a_1 \cdot T(^{\circ}C) + a_2 \cdot (T(^{\circ}C))^2$$

Los valores de los coeficientes asociados a cada uno de los compuestos evaluados se presentan en la Tabla 4.13. Dichos coeficientes son calculados con al menos cinco cifras decimales, asegurando de este modo, el empleo correcto de la Ecuación 4.1 en el modelo utilizado.

Tabla 4.13. Coeficientes de la Ecuación 4.1 para cada uno de los yields asociados a los principales compuestos formados durante la gasificación.

Yield <sub>i</sub> (g/g bssc)	a <sub>0</sub>	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>
CO <sub>2</sub>	-2,3944E+01	5,5928E-02	-3,1760E-05
CH <sub>4</sub>	8,1587E-01	-1,8808E-03	1,1397E-06
H <sub>2</sub>	5,7593E-01	-1,3574E-03	8,0513E-07
CO	1,0561E+01	-2,4807E-02	1,4623E-05
Char	-1,2832E+00	3,6963E-03	-2,3547E-06

▪ **Ensayos de gasificación del char con vapor**

La gasificación del residuo con vapor se lleva a cabo con el propósito de estimar una cinética de reacción del char que permita conocer los **perfiles de conversión de éste con el tiempo, para cualquier temperatura y estado de conversión alcanzado**. Estos perfiles serán integrados en el modelo de simulación.

La reactividad del char queda definida por las expresiones que forman la Ecuación 4.2. En ella,  $K(T) \cdot y_{H_2O}^n$  son los parámetros cinéticos a partir de los cuales se define la conversión del char con el tiempo y la temperatura.

Haciendo uso de las expresiones anteriores, y considerando como base de partida una conversión de referencia ( $X_{Ref}$ ) de 0,20, se obtienen los valores mostrados en la Tabla 4.14.

Ecuación 4.2. Reactividad del char.

$$k_r = -\frac{1}{mc} \cdot \frac{dmc_r}{dt} = \frac{1}{(1 - X_c)} \cdot \frac{dX}{dt} = K(T) \cdot y_{H_2O}^n \cdot F(x)$$

$$F(x) = (1 - X_c)^m$$

$$K(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)$$

Tabla 4.14. Parámetros cinéticos que definen la conversión del char ( $X_c$ ) a diferente temperatura.

$T_{oper.}$ (°C)	$m$	$[K(T) \cdot y_{H_2O}^n]_{T_{oper.}; X_{Ref}=0,20}$
800	-0,61	0,00689
850	-0,58	0,0111
900	-0,64	0,0144

Con la regresión realizada para el cálculo de la energía de activación ( $E_a$ ) y del factor de frecuencia ( $A$ ), se obtiene la siguiente expresión:

Ecuación 4.3. Ecuación de Arrhenius particularizada para los RAI.

$$K(T) = 149,1 \cdot \exp\left(-\frac{82.122}{RT}\right)$$

La Fig. 4.14 muestra la evolución de la conversión del char con el tiempo, obtenida tanto de forma teórica, a partir de las ecuaciones anteriores, como de forma experimental, evaluando cada cierto tiempo transcurrido de cada uno de los ensayos realizados, el contenido de char presente en el lecho. Puede comprobarse como **la cinética obtenida para analizar dicho fenómeno, predice bien los perfiles de conversión con el tiempo para cualquier temperatura y estado de conversión.**

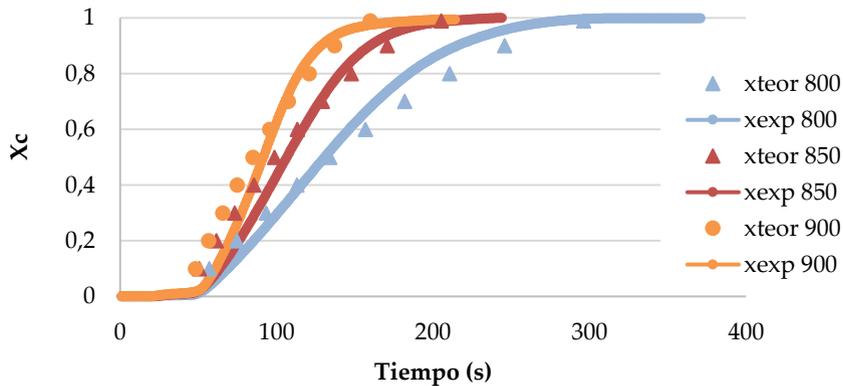


Fig. 4.14. Comparativa de las conversiones del char teórica y experimental.

En la figura anterior también se observa que, conforme menor es la temperatura de operación, mayor es el tiempo necesario para lograr una misma conversión, alcanzándose antes una **conversión más elevada para temperaturas cercanas a los 900 °C.**

- **Análisis de la fragmentación del char obtenido**

Aunque no se han realizado ensayos específicos para determinar de forma exhaustiva la **atrición del char**, se han realizado pruebas para estimar el tamaño típico del char en el lecho (Fig. 4.15 y Fig. 4.16) y la distribución de tamaños de partículas de las cenizas recogidas en los ciclones tras realizar las pruebas en continuo (Fig. 4.17).

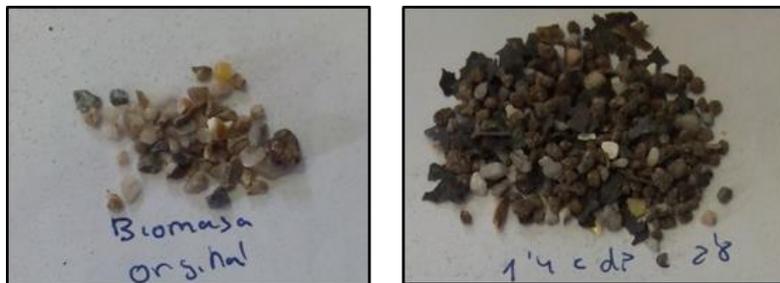


Fig. 4.15. (Izqda.) Piedras retiradas del residuo alimentado. (Dcha.) Restos retirados del lecho tras la realización de un ensayo.



Fig. 4.16. (Izqda.) Char retirado tras ensayos; (Dcha.) Residuo original alimentado.

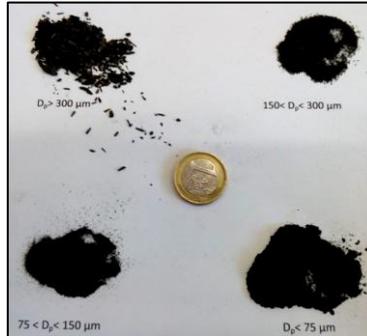


Fig. 4.17. Muestra de material retirado del ciclón. Distribución de tamaño.

A partir de las imágenes anteriores, se puede comprobar que:

- Las piedras presentes en el residuo alimentado (impurezas), quedan retenidas en el lecho tras finalizar el proceso de gasificación (Fig. 4.15).
- El tamaño de las partículas de char generado es ligeramente inferior al tamaño de partícula de residuo introducido (Fig. 4.16).
- Las cenizas procedentes del ciclón presentan en su mayoría tamaños de partícula inferiores a las 75  $\mu\text{m}$  (Fig. 4.17).

Para determinar la **velocidad de elutriación** en el lecho se necesita el parámetro  $K_{\text{atrición}}/d_{\text{char}}$ , el cual se obtuvo de forma semiempírica. Este parámetro resultó ser de  $0,003 \text{ m}^{-1}$ .

Una vez finalizados todos los ensayos en discontinuo y estimados todos los parámetros necesarios para realizar las modificaciones pertinentes en el modelo de simulación, éstos fueron integrados en el mismo para realizar, posteriormente, el escalado del proceso. Previamente, el modelo debe validarse, para lo que se requerirán los resultados obtenidos de las pruebas en continuo.

### 4.3.2. Resultados de los ensayos en continuo

Siete pruebas en continuo son llevadas a cabo en la planta bench ubicada en los laboratorios de la ETSI. En estos ensayos, como ya se comentaba en apartados anteriores, se modifican tres variables principales ( $T_{\text{operación}}$ , ER; y  $RAI_{\text{alimentación}}$ ) para evaluar el efecto de cada una de ellas sobre la composición del gas, y para valorar el funcionamiento del proceso cuando se modifica el valor de estos parámetros.

#### 4.3.2.1. Efecto de la temperatura de operación

En la Fig. 4.18 y Fig. 4.19 se muestra el efecto de la temperatura sobre la composición del gas a ER constante, tanto en términos de composición volumétrica del gas seco (% vol.), como en producción relativa o específica a la biomasa seca sin cenizas ( $g_i/g_{\text{bssc}}$ ). Para mantener un ER constante, se introduce en el equipo la misma cantidad de residuo que de aire, provocando el aumento de temperatura mediante el incremento de la potencia del horno eléctrico que forma parte del sistema experimental.

#### 4.3.2.2. Efecto del ER

En la Fig. 4.20 se muestra el efecto del ER a temperatura constante sobre la composición del gas seco, para una temperatura y caudal de residuo determinados.

En ella se observa que, **al aumentar el ER manteniendo la temperatura constante, se produce la dilución de todos los componentes**, incluso del  $\text{CO}_2$  del que cabría esperar un aumento, pues el  $\text{O}_2$  se combinaría con el CO presente para formarlo.

Para analizar las **cantidades relativas de cada componente presente en el gas**, en la Fig. 4.21 se presenta la información en términos de yields. Sobre la misma puede observarse que **tanto el  $\text{CO}_2$  como el CO aumentan al incrementarse el ER**, lo que lleva a pensar que, a pesar de que se quema CO, éste se genera en mayor cantidad por la gasificación del carbonizado. La alta reactividad del char asociado a los RAI puede explicar este hecho. De la misma manera, **también se observa un aumento considerable del etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) y del metano ( $\text{CH}_4$ ) producido.**

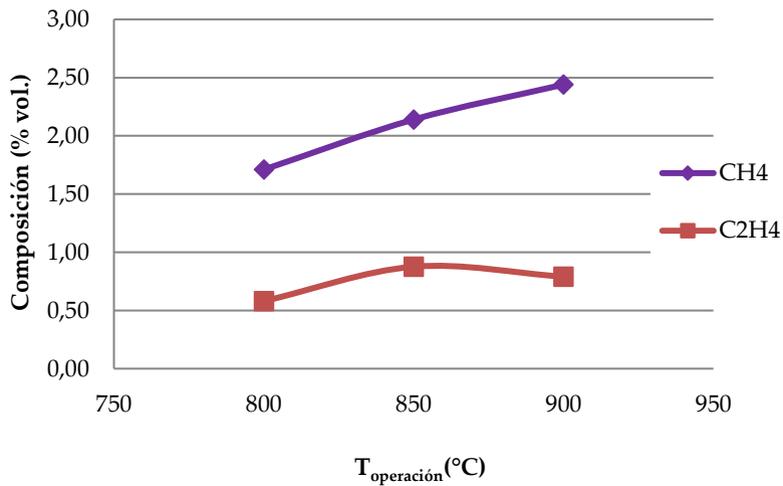
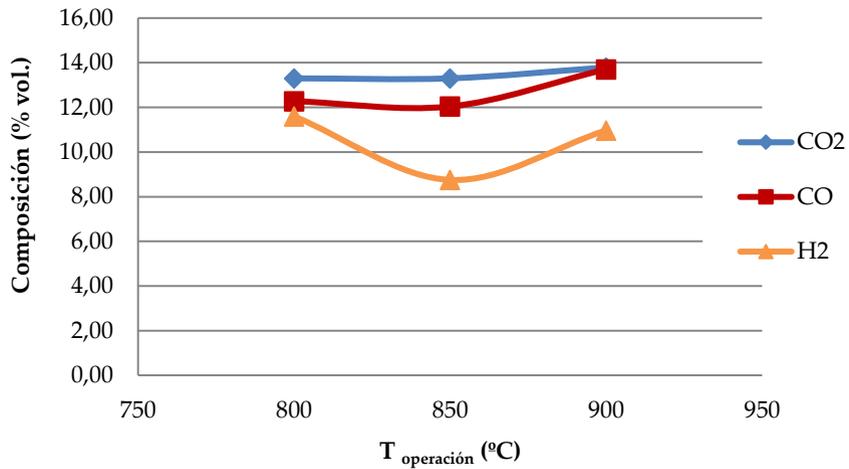


Fig. 4.18. Influencia de la temperatura de operación sobre la concentración (% vol.) de gas seco producido para un ER= 0,34.

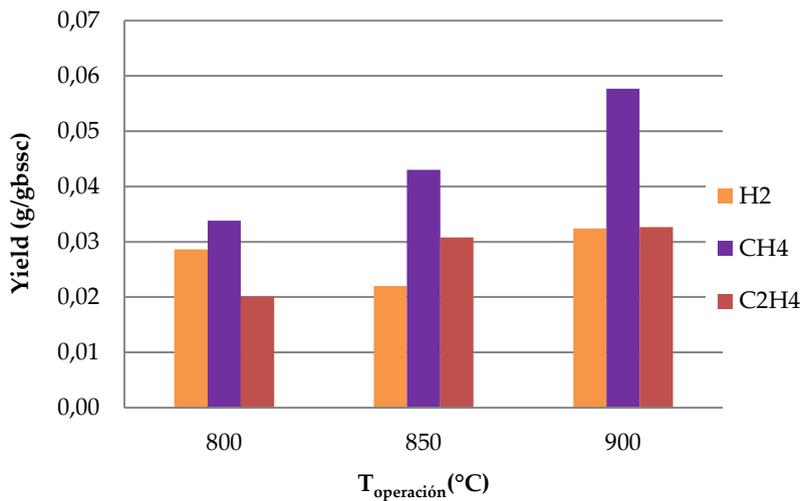
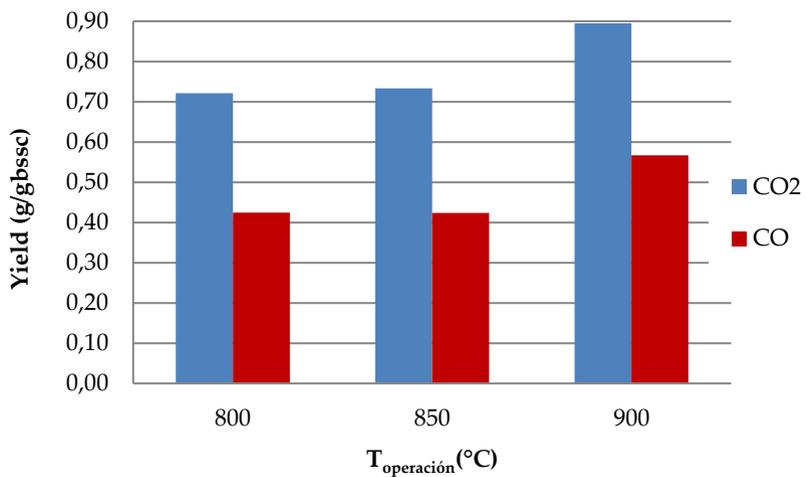


Fig. 4.19. Influencia de la temperatura de operación sobre el yield (g/gbssc) de cada componente del gas producido para un ER=0,34.

En las figuras anteriores se observa que, **la producción relativa de todas las especies crece con la temperatura**, debido a que el residuo tiende a aumentar su conversión a gas al incrementarse el valor de este parámetro. Nótese que la cantidad de volátiles procedentes del residuo es prácticamente la misma en todos los ensayos realizados, por lo que **el incremento en la cantidad de gas generado, al aumentar la temperatura podría deberse a la gasificación del carbonizado producido**. En las pruebas de devolatilización con N<sub>2</sub> realizadas durante los ensayos en discontinuo, se apreciaba como la cantidad de char presente en el lecho decrecía con la temperatura, aumentando la cantidad de gas generado (Fig. 4.13). Esto justificaría la afirmación anterior. Por otro lado, las pruebas de gasificación realizadas con vapor daban como resultado un aumento de la conversión del carbonizado con el incremento de esta variable de operación (Fig. 4.14), hecho que reafirmaría lo anterior.

#### 4.3.2.3. Efecto del tamaño de partícula

El efecto de la variación del tamaño de las partículas de residuo alimentado se estudia en la Fig. 2.22 en términos de composición, y en la Fig. 2.23 en términos de yields o producciones relativas.

**El tamaño del residuo alimentado tiene un efecto muy notable**, como se observa en ambas figuras, produciendo un **importante incremento en las producciones de todos los componentes**, a excepción del etileno que disminuye ligeramente. Hoy, no hay una explicación que justifique esta tenencia, pero cabe pensar que, probablemente, ésta se relacione con una deficiencia en la dosificación de la materia prima al sistema (no está introduciendo la cantidad de residuo que le correspondería para la prueba ensayada), a pesar de las calibraciones realizadas con cada tamaño de residuo evaluado. El uso del modelo de simulación ha podido explicar de forma clara este efecto. Sus resultados se mostrarán en un apartado posterior.

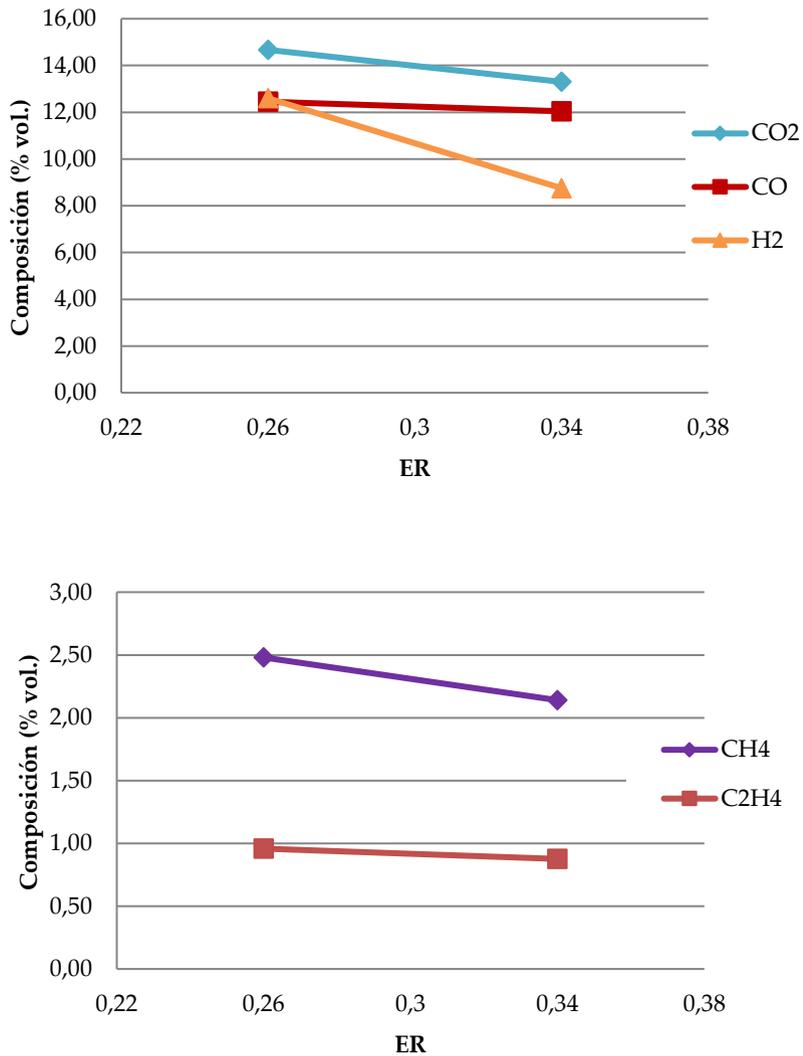


Fig. 4.20. Influencia del ER sobre la composición (% vol.) del gas producido para una  $T_{\text{operación}} = 850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

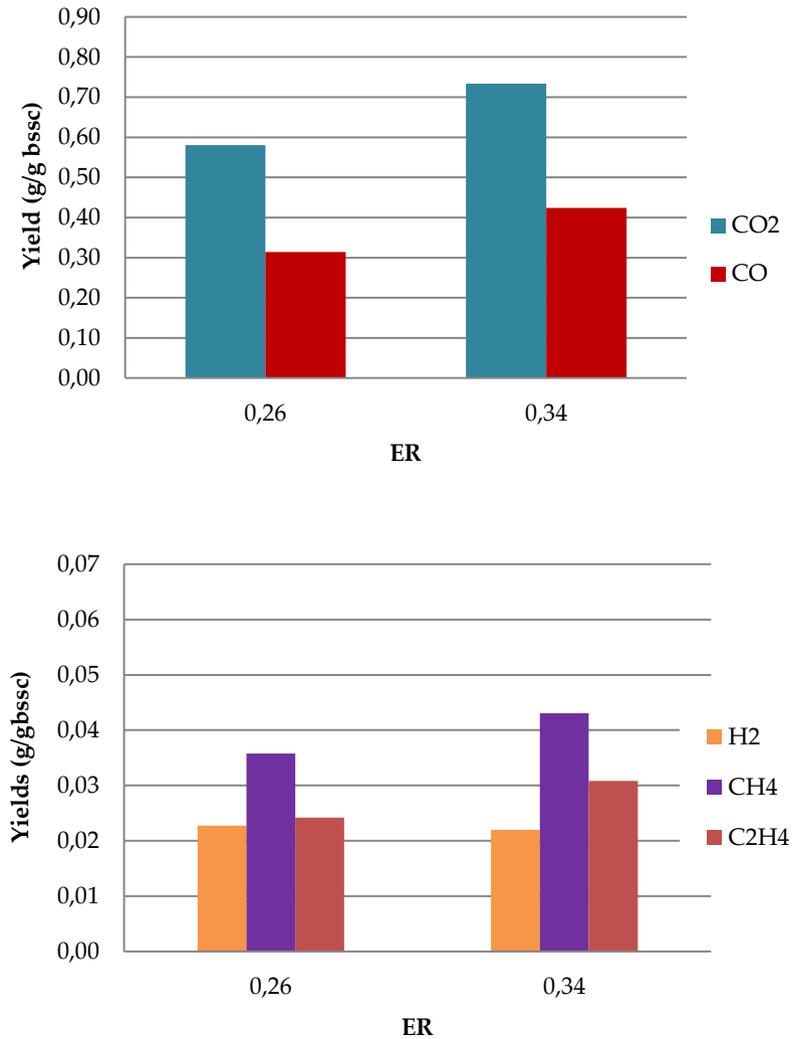


Fig. 4.21. Influencia del ER sobre el yield de cada componente del gas producido para una  $T_{\text{operación}} = 850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

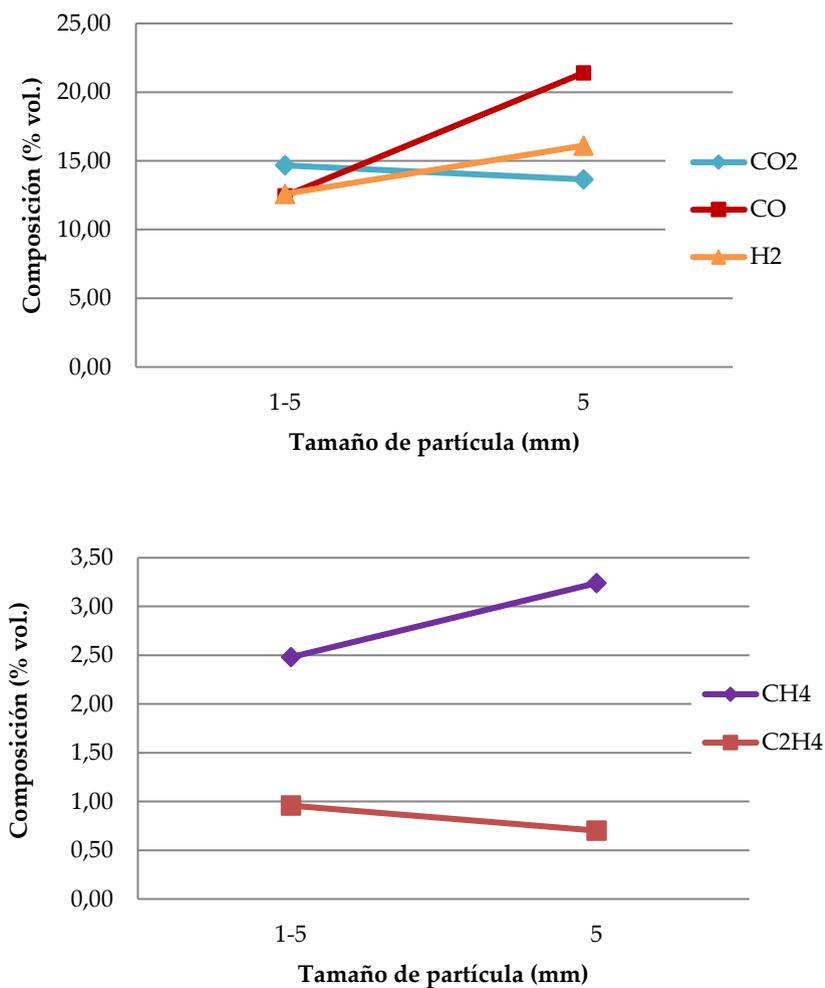


Fig. 4.22. Influencia del tamaño de partícula sobre la composición (% vol.) del gas seco producido para una  $T_{\text{operación}} = 850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

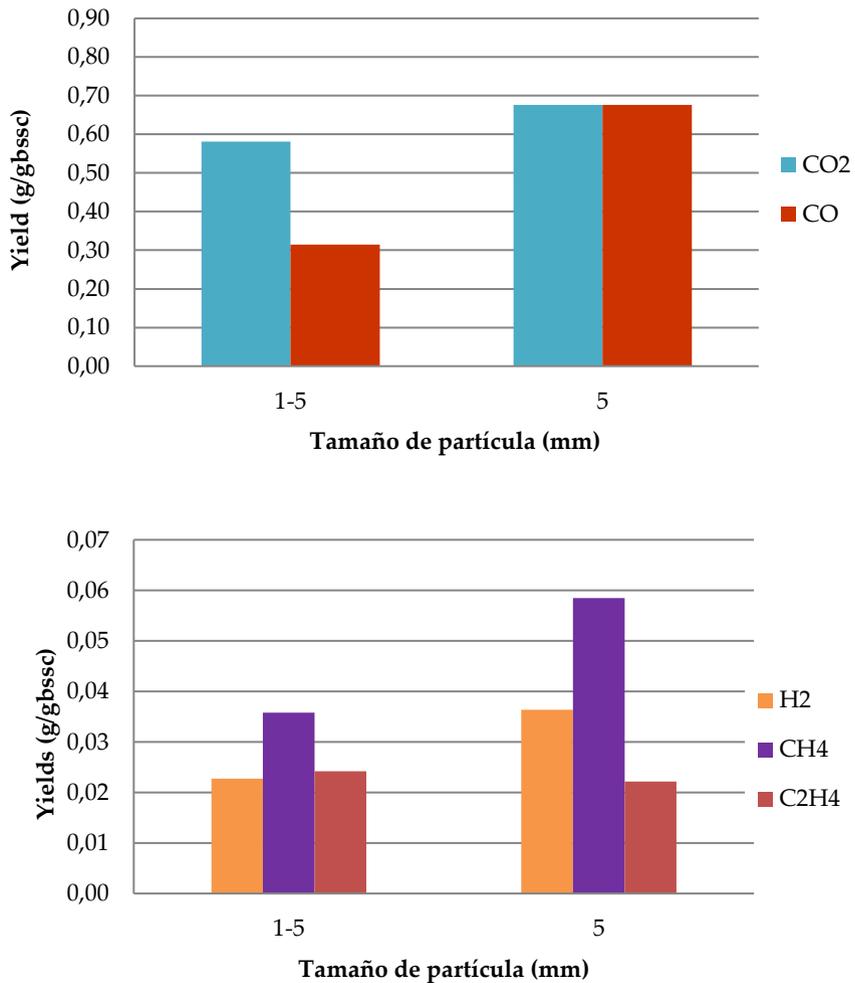


Fig. 4.23. Influencia del tamaño de partícula sobre el yield de cada componente del gas producido para una  $T_{\text{operación}} = 850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.3.2.4. Evaluación del funcionamiento del proceso

La influencia de las variables anteriormente modificadas sobre el proceso de gasificación, se realiza a través de la definición y cálculo de los siguientes parámetros:

- **Poder calorífico inferior del gas producido ( $PCI^*_{Gas\ seco}$ ).** Se define como el calor de combustión asociado al gas producido, incluyendo los alquitranes presentes en el mismo, y sin considerar el calor desprendido en la condensación del agua generada al quemar el  $H_2$  presente en el residuo. Se expresa en megajulios por unidad de volumen del gas en condiciones normales ( $MJ/Nm^3$ ).
- **Producción unitaria volumétrica de gas.** Representa el caudal volumétrico de gas producido en condiciones normales por unidad de RAI alimentado seco y sin cenizas. Por producción unitaria se entiende al caudal de gas generado por kilogramo de residuo alimentado. Este parámetro se puede definir considerando la contribución de todos los componentes medidos en el gas producido (*caudal total de gas seco* –  $Q_{Total\ gas\ seco}$ ), o descontando el  $N_2$  que se introduce con el aire (*caudal de gas seco* –  $Q_{Gas\ seco}$ ). Esta distinción permite valorar y diferenciar entre el gas que se produce por descomposición del residuo alimentado, y el total seco que se contabiliza incluyendo el  $N_2$  presente en el agente gasificante utilizado, el cual produce la dilución de éste sin incorporar energía al proceso.
- **Eficiencia de gasificación.** Se define de forma genérica, como el cociente entre la energía que porta el gas generado, y la que se introduce con el combustible. Esta energía puede basarse en el poder calorífico inferior (PCI) o en el poder calorífico superior (PCS) del combustible, utilizándose el primero de ellos, para este caso. Se distinguen dos tipos de eficiencias:
  - **Eficiencia en frío ( $\eta_{frío}$ ),** basada en el poder calorífico inferior del gas seco producido, contabilizando el benceno, pero no el resto de los alquitranes condensables ( $PCI_{Gas\ seco}$ ). Hay que señalar que para el caso que nos incumbe, el  $PCI_{Gas\ seco}$  calculado no considera el contenido de benceno presente en el gas producido, dado que para cada uno de los ensayos realizados se contabiliza el alquitrán gravimétrico o alquitrán total, el cual incluye sin distinción, tanto los alquitranes pesados como

los más ligeros, entre los que se encuentra el benceno. No obstante, la contribución del benceno ( $C_6H_6$ ) en el poder calorífico inferior del gas producido es muy pequeña, estando presente en el gas obtenido a partir de la gasificación de otros residuos, en concentraciones de entre 3.000 y 8.000 mg/Nm<sup>3</sup> (PCI<sub>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></sub> de 46,8 kJ/g).

Ecuación 4.4. Eficiencia en frío del proceso de gasificación.

$$\eta_{frío}(\%) = \frac{PCI_{Gas\ seco} (MJ/Nm^3) \cdot Q_{Gas\ seco} (Nm^3/kg_{bssc})}{PCI_{RAI} (MJ/kg_{bssc})} \cdot 100$$

- **Eficiencia en caliente ( $\eta_{caliente}$ )**, referida al poder calorífico del gas húmedo producido, contabilizando todos los alquitranes y el benceno (PCI\*<sub>Gas seco</sub>).

Ecuación 4.5. Eficiencia en caliente del proceso de gasificación.

$$\eta_{caliente}(\%) = \frac{PCI_{Gas\ húmedo} (MJ/Nm^3) \cdot Q_{Gas\ seco} (Nm^3/kg_{bssc})}{PCI_{RAI} (MJ/kg_{bssc})} \cdot 100$$

La distinción de las dos definiciones anteriores es claramente utilitarista: la *eficiencia en caliente* ( $\eta_{caliente}$ ) interesa para valorar el poder calorífico inferior del gas que se quemaría en una caldera o en un horno, al introducirlo a alta temperatura, es decir, donde los alquitranes contribuirían a generar calor durante su oxidación en el proceso de combustión al no producirse su condensación (no se enfriaría el gas a su salida del gasificador). Por el contrario, la *eficiencia en frío* ( $\eta_{frío}$ ), permitiría evaluar el uso del gas tras su condensación, es decir, libre de agua y alquitranes condensables al enfriar el gas a temperatura ambiente. Esta última definición sería útil cuando se desea analizar el uso del gas producido, por ejemplo, en un motor de gas. En este

caso en particular, y a pesar de ser la eficiencia en caliente el parámetro más representativo para evaluar la calidad del gas generado, se estimará la eficiencia en frío, al no poder cuantificar la cantidad de alquitranes producidos por el motivo comentado anteriormente.

En la Tabla 4.15 se presentan los principales indicadores anteriormente definidos, para los siete ensayos en continuo realizados. En este caso, el PCI del gas seco se ha calculado teniendo en cuenta el CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, sin incluir el benceno ni los alquitranes, no cuantificados en las pruebas de laboratorio.

El poder calorífico inferior del gas seco se presenta en la Fig. 4.24. En ella se observa que el rango de valores obtenido es muy variable. La razón de esta variabilidad se justifica por la aportación de calor externo al proceso mediante el uso del horno eléctrico, permitiendo operar a una temperatura superior a la que le correspondería si el proceso operase con temperatura autotérmica, temperatura a la cual trabajaría un gasificador industrial. Si el sistema trabaja de forma autotérmica, parte de la energía contenida en el gas se utilizaría para fijar dicha temperatura, provocando la reducción del PCI. Por el contrario, en la planta bench utilizada en los ensayos experimentales, el calor cedido al gas por medio del horno permite aumentar la temperatura de éste, llevándose a cabo el proceso a una mayor temperatura sin necesidad de quemar una gran cantidad del gas producido y, por tanto, generando un combustible gaseoso con un nivel energético superior.

Tabla 4.15. Evaluación del funcionamiento de la gasificación de los RAI.

ID	U (m/s)	ER (kg <sub>air</sub> . /kg <sub>aire esteq.</sub> )	PCI <sub>Gas seco</sub> (MJ/Nm <sup>3</sup> )	η <sub>frío</sub> (%)	X <sub>char</sub> (%)	Q <sub>Gas seco</sub> (NI/min)
1	0,48	0,34	5,15	71	90	46
2	0,49	0,34	5,16	72	85	47
3	0,51	0,34	5,84	96	85	55
4	0,40	0,26	6,42	65	94	34
5	0,39	0,26	6,03	61	92	33
6	0,37	0,26	5,91	63	84	36
7	0,38	0,26	8,24	104	92	42

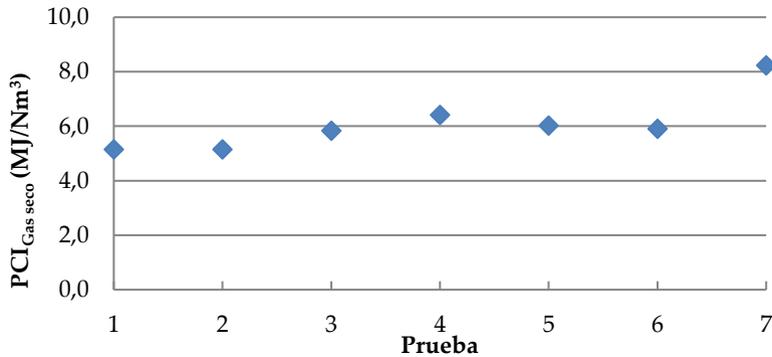


Fig. 4.24. Poder calorífico inferior del gas seco obtenido en cada una de las pruebas en continuo realizadas.

La Fig. 4.25 presenta la eficiencia de gasificación en frío ( $\eta_{\text{frío}}$ ), calculada con los parámetros anteriores. Cabe destacar que los valores de rendimientos superiores al 60-65%, corresponden a puntos en los que el calor necesario para alcanzar la temperatura de operación es proporcionado por el horno eléctrico, al igual que se justificaba en el análisis de los valores del PCI del gas generado. Estos valores, por tanto, no se darían en un gasificador autotérmico comercial.

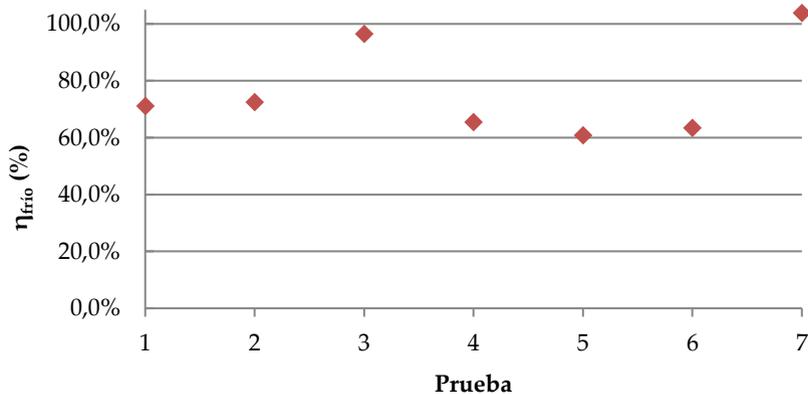


Fig. 4.25. Eficiencia en frío obtenida en cada una de las pruebas en continuo realizadas.

#### 4.3.2.5. Validación del modelo de simulación

Si se utiliza el modelo de simulación adaptado para analizar los resultados derivados de las pruebas en continuo, se obtienen los resultados que se muestran en la Tabla 4.16.

Los valores de  $T_h$ , ER y  $T_{\text{operación}}$ , se muestran en las tres primeras columnas de la tabla, mientras que en el resto de las columnas se presentan los resultados obtenidos en cada uno de los ensayos, y los derivados del modelo de simulación, destacados estos últimos en color verde. Para cada prueba se establece:

- ✓ El **caudal de biomasa introducido en el gasificador** ( $RAI_{\text{alimentado}}$ ). Este valor es fijo para todos los ensayos realizados, y es cuantificado a través del “Throughput” ( $T_h$ ): caudal de residuo alimentado al gasificador referido a la sección del mismo.
- ✓ El **caudal de aire**, que define una velocidad del aire en el gasificador ( $U$  (m/s)). El valor de la velocidad puede variar ligeramente entre cada ensayo realizado, aún introduciendo el mismo caudal de aire, al depender este parámetro de la presión y temperatura en el gasificador.
- ✓ **Temperatura de operación** ( $T_{\text{oper.}}$ ). Para ello, el horno actúa automáticamente introduciendo una cierta potencia térmica para mantener la temperatura del proceso al valor deseado.

Para emplear el modelo se han utilizado los inputs anteriores además de las reactividades y producciones de char, metano y etileno obtenidos experimentalmente en los ensayos en discontinuo, los cuales han sido presentados en apartados anteriores.

Al imponer la temperatura de operación del gasificador, el modelo es capaz de calcular la potencia requerida por el horno para alcanzar la temperatura deseada, la cual no era posible estimar de forma experimental ( $A_{\text{aporte calor}}[\text{Horno}]$ ).

Si se evalúan los resultados detallados en la Tabla 4.16, se podría decir que **el modelo reproduce de manera adecuada los resultados experimentales** obtenidos de cada ensayo realizado, a excepción del ensayo 5, donde las discrepancias entre resultados son más acusadas que para el resto de los ensayos. **El modelo capta bien las**

tendencias y representa aceptablemente los efectos de la temperatura y del ER.

Tabla 4.16. Validación del modelo de simulación adaptado. Resultados experimentales vs. Resultados del modelo (en verde).

ID.	Th (kg/h·m <sup>2</sup> )	ER		T <sub>oprec.</sub> (°C)	Aporte calor] <sub>Horno</sub> (%)		H <sub>2</sub> (% vol. bs)		CH <sub>4</sub> (% vol. bs)	
		(kg <sub>air</sub> /kg <sub>air</sub> estrag.)								
1	349	0,34		800	-	-0,9	11,6	9,6	1,7	2,3
2	349	0,34		850	-	3,5	8,8	11,0	2,2	2,2
3	349	0,34		900	-	5,3	11,0	10,6	2,5	2,5
4	349	0,26		900	-	14,1	12,2	15,9	2,7	2,7
5	349	0,26		850	-	12,3	12,6	16,6	2,5	2,5
6	349	0,26		800	-	8,7	12,8	15,6	2,3	2,5
7	349	0,26		850	-	11,8	16,1	16,1	3,3	2,4

ID.	CO		CO <sub>2</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (% vol. bs)		H <sub>2</sub> O (% vol.)		X <sub>char</sub> (%)	
	(% vol. bs)		(% vol. bs)							
1	12,3	9,3	13,3	15,9	0,58	0,78	7,8	14,6	90	78
2	12,0	12,2	13,3	14,3	0,88	0,76	11,8	14,0	85	87
3	13,7	13,2	13,8	13,6	0,79	0,72	4,8	13,7	85	93
4	16,0	18,9	13,5	11,0	0,68	0,79	7,0	11,8	94	90
5	12,5	17,8	14,7	11,7	0,96	0,82	---	12,0	92	82
6	13,0	15,0	16,0	13,3	0,81	0,86	---	12,6	84	73
7	21,4	17,8	13,7	11,2	0,70	0,81	---	11,6	92	99

Sin embargo, **el efecto del tamaño** (ensayos 5 y 7) **no puede explicarse** con el presente modelo, ya que esta variable es introducida en el mismo con objeto de estimar únicamente la cantidad de char que se elutria del lecho.

De la validación realizada puede comprobarse que el modelo está más en consonancia con lo obtenido en el ensayo 7, que con lo resultante de la prueba 5, aunque es difícil conocer las causas exactas de estas diferencias. Las medidas experimentales son útiles, pero hay que tomarlas con cierta cautela, al resultar muy complicado alimentar un caudal de residuo exactamente constante en cada una de las pruebas realizadas.

Igualmente se observa que, al aumentar la temperatura de operación manteniendo constante la ER, la potencia calorífica necesaria a aportar al sistema es mayor, al igual que ocurre si se disminuye el ER manteniendo fija la temperatura. El modelo calcula correctamente las tendencias, y predice que la **temperatura autotérmica**, cuando se opera con un **ER de 0,34**, correspondiente al mayor valor ensayado, es de, aproximadamente, **800 °C** ( $\text{Aporte calor}]_{\text{Horno}} < 0$ ). Cabe resaltar que, en un gasificador de tamaño industrial existe una pérdida del 1% sobre el poder calorífico inferior del combustible alimentado, por lo que las condiciones establecidas en el **ensayo 1** realizado en la planta bench, junto con los resultados obtenidos, **podrían ser considerados cercanos a la realidad** y, por tanto, extrapolables directamente.

**El resto de los ensayos son claramente alotérmicos** (con aporte de calor del horno) y **es necesario** corregirlos para **escalar los resultados**. Nótese que a menor ER e incluso a 800 °C, se está aportando un 8% de energía al sistema.

De lo anterior se puede concluir que, **para cada ER hay una temperatura de operación autotérmica, y ésta puede obtenerse haciendo uso del modelo de simulación**, imponiendo un porcentaje de pérdidas de calor equivalente al que se daría en un gasificador industrial a través de sus paredes.

La Fig. 4.26 muestra la relación existente entre la ER y la temperatura de operación que se alcanzaría durante la gasificación de RAI bajo condiciones autotérmicas o reales, haciendo uso del modelo de simulación adaptado para este caso particular. En ella se observa que, por ejemplo, **para trabajar con una temperatura de 850 °C haría falta un ER entre 0,38 y 0,39**. Si se cruzan estos valores con los obtenidos **en de los ensayos realizados en la planta bench** a esa temperatura, se observa que se **utilizan valores de ER menores a los necesarios e indicados y que, por tanto, el gas obtenido resulta mucho mejor que el que realmente se produciría en una planta industrial**. Esto es debido a que la energía térmica necesaria para alcanzar esta temperatura en laboratorio, se aportaba a través del horno eléctrico disponible en la planta experimental, y no de la combustión de parte del gas producido, como ocurriría en la realidad.

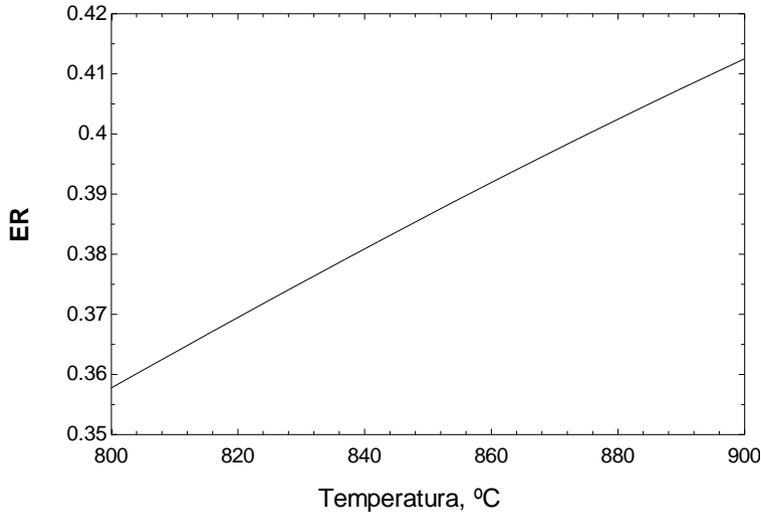


Fig. 4.26. Variación del ER con la temperatura de operación alcanzada durante la gasificación de los RAI con aire en condiciones autotérmicas (condiciones reales).

En la Fig. 4.27 se muestra como varía la composición del gas producido con la temperatura de operación bajo condiciones autotérmicas o reales, y, por tanto, como se modificaría la composición del gas en un gasificador industrial que operase con residuos agrícolas de invernadero como los analizados en este trabajo. La composición obtenida a partir del modelo es bastante constante, aunque se observa un claro **decrecimiento del H<sub>2</sub> producido**. Aunque el agua podría reformar al CO para producir de nuevo H<sub>2</sub>, esta reacción no es suficientemente rápida para compensar la combustión de éste, produciéndose un decrecimiento neto de este compuesto **al aumentar la temperatura**. Además del efecto del H<sub>2</sub> al aumentar la temperatura, un aumento de esta variable de operación hace que se aumente el ER (Fig. 4.26) y, por tanto, se introduzca más N<sub>2</sub> en el gasificador, produciéndose la dilución del gas producido, y disminuyéndose su poder calorífico.

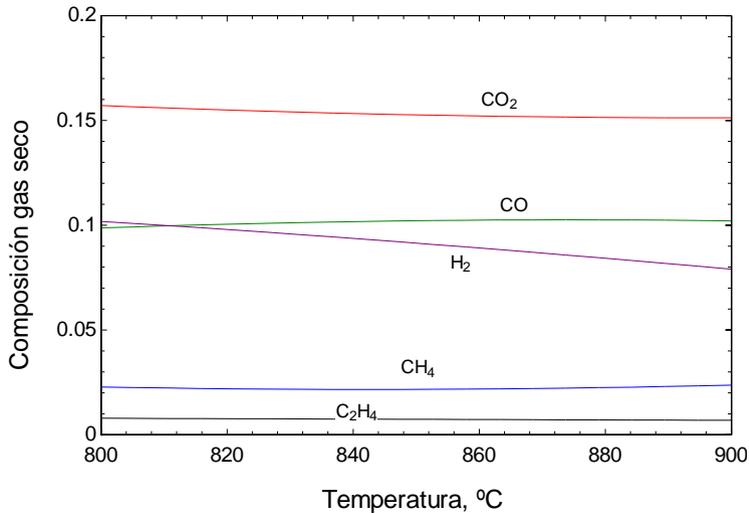


Fig. 4.27. Variaciones en la composición del gas producido con la temperatura de operación alcanzada durante la gasificación de los RAI con aire en condiciones autotérmicas.

La evaluación de los resultados obtenidos hasta el momento deja ver que, **el modelo de simulación puede ser utilizado** además de para reproducir los experimentos en continuo, **para simular las condiciones autotérmicas y, por tanto, para escalar los resultados y representar la operación real de un gasificador de lecho fluido industrial operando con este tipo de residuo.**

### 4.3.3. Escalado del proceso y estimación del desempeño de un gasificador industrial

Como se ha venido comentando en apartados anteriores, en el reactor de laboratorio, debido a su pequeño tamaño, es necesario aportar calor externo mediante un horno para poder llevar a cabo los distintos ensayos de gasificación. Por este motivo, los resultados obtenidos no pueden ser escalados directamente para simular el comportamiento de un gasificador industrial operando de forma autotérmica con aire. En el laboratorio, para cada caudal de RAI procesado, se pueden ajustar de manera independiente la temperatura de operación y el ER, mientras que, en una operación real existe sólo un único punto de operación.

Para un gasificador de geometría dada, operado con aire como agente gasificante, con una alimentación de residuo definida en cuanto a tamaño y composición, y con un lecho de material coadyuvante dado, por ejemplo, olivino, bauxita, arena, dolomita, mezclas de éstas, etc., existen tres variables de operación o ajuste que se pueden modificar de forma independiente: caudal de aire; caudal de biomasa o residuo alimentado, o bien, capacidad, ya que la sección del gasificador está fijada; y pérdida de carga en el lecho, estando ésta directamente relacionada con la cantidad de material dentro del lecho, la cual es modificable hasta ciertos límites.

En la práctica, aunque el ajuste se realice con los dos caudales mencionados, se tiende a buscar una temperatura “óptima” que permita obtener un gas con una calidad máxima, y con una eficiencia en frío óptima. Ésto se lleva a cabo con la precaución de no sobrepasar una cierta temperatura, y operando con una velocidad del gas que asegure una calidad suficiente de fluidización para minimizar problemas de puntos calientes y obtener una buena transferencia de calor y materia dentro del lecho.

En menor medida, existe una restricción de pérdida de carga para no sobrepasar los costes de operación asociados a algunos de los equipos dispuestos en el sistema, como, por ejemplo, los derivados del uso de la soplante. Como recomendaciones generales, para biomasa derivadas de la madera con muy poca ceniza, se puede decir que no se debe sobrepasar los 950 °C en el lecho, los 100 mbar de pérdida de carga en el mismo, ni operar a una velocidad del gas por debajo de 2 veces la de mínima fluidización del material, la cual suele estar entre 0,15 y 0,20 m/s.

Teniendo presente lo mencionado, las *variables fundamentales en un reactor de lecho fluidizado son la temperatura ( $T$ ) y la velocidad del gas ( $u$ )*, ya que establecen la velocidad de las reacciones de gasificación homogéneas y heterogéneas, así como los arrastres o pérdidas por elutriación de char del lecho. Estas dos variables *se establecen por combinación de las tres variables manipuladas: caudal de aire; caudal de biomasa o residuo alimentado; y en mucho menor medida, pérdida de carga en el lecho.*

El *caudal de aire y biomasa*, son variables que dependen de la escala y de la composición de la alimentación al sistema, por lo que *es más aconsejable trabajar con otras variables que permitan generalizar el tratamiento para biomásas con composiciones parecidas de su parte combustible (seca y excenta de cenizas)*, y para gasificadores de forma semejantes. Estas variables son la *capacidad o throughput ( $Th$ )*, escalada del caudal de biomasa o residuo respecto a la sección del gasificador ( $\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$ ); y el *ER*, relacionada con el caudal de aire alimentado al sistema y la necesaria para llevar a

cabo la combustión completa del residuo alimentado ( $\text{kg}_{\text{aire}}/\text{kg}_{\text{aire esteq.}}$ ). El uso de estas dos variables permitirá optimizar el proceso a cualquier escala.

En este trabajo se trata un residuo biomásico procedente de los cultivos de invernadero del poniente almeriense. En la Tabla 4.9 mostrada al principio del apartado 4.3. *Resultados y discusión*, se presentaba la composición del residuo de invernadero, comparándola con otras biomásas o residuos analizados recientemente en otros proyectos, siguiendo la misma metodología que la aplicada en este trabajo (planta bench y escalado con modelo). En esta tabla, se observa como la composición del material libre de humedad y de cenizas es muy parecida en todos los casos.

Obviamente, las propiedades físicas pueden ser muy variables entre ellas, lo que puede ser determinante en la operación industrial de un gasificador, y lo que hace que sea necesario definir el tipo de tratamiento al que deben ser sometidas estas biomásas previo a su gasificación. Sin embargo, este aspecto queda fuera del alcance del presente estudio de simulación.

Para llevar a cabo la **búsqueda de las condiciones de operación óptima que garanticen un adecuado funcionamiento del equipo a escala industrial**, se procede de la siguiente forma:

- Se selecciona la **mínima velocidad de fluidización posible** que garantice una fluidización aceptable. Se tomará un valor mínimo **de 0,40 m/s que garantiza trabajar por encima de dos veces la de mínima fluidización** para los coadyuvantes utilizados.
- A continuación, **se ajusta la temperatura que hace óptimo la eficiencia** del proceso de gasificación, siempre teniendo presente que debe ser menor que la temperatura máxima a partir de la cual, se pueden presentar problemas de sinterización ( $T_{\text{operación}} \leq 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ).
- El valor de la temperatura óptima junto con el valor de la velocidad del gas seleccionada, permiten **establecer el Th y el ER necesarios**, y, por tanto, los caudales de aire y residuo a alimentar al gasificador **para conseguir las condiciones de operación óptimas**.

En la Fig. 4.28 se representa la variación de la eficiencia en frío ( $\eta_{\text{frío}}$ ) en función de la temperatura, para varias velocidades del gas seleccionadas (0,40; 0,5 y 0,6 m/s).

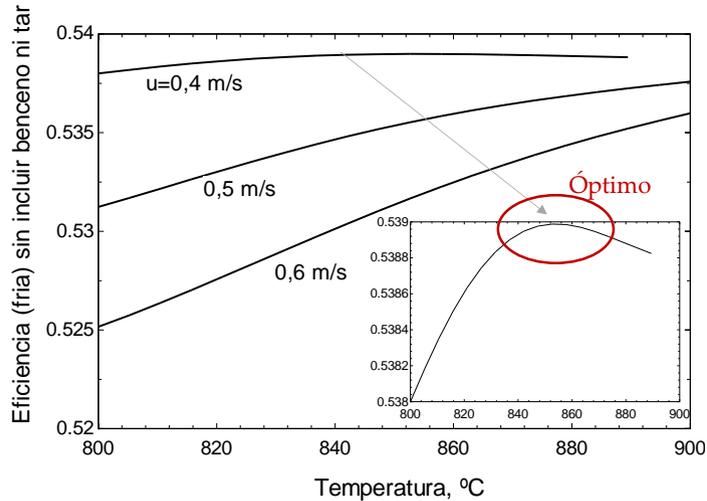


Fig. 4.28. Variación de la eficiencia con la temperatura de operación en gasificador de RAI con aire en condiciones autotérmicas.

Se observa que **la eficiencia aumenta cuanto mayor es la temperatura y menor es la velocidad del gas, existiendo un óptimo a 0,4 m/s ( $T_{\text{operación}} = 852^{\circ}\text{C}$ ;  $\eta_{\text{frío}} = 53,9\%$ )**.

La composición del gas producido es la correspondiente a la presentada en la Fig. 4.27, descrita en el apartado 4.3.2.5 *Validación del modelo*.

En la Fig. 4.29 se presenta la capacidad óptima del gasificador expresado en base al residuo alimentado seco y sin cenizas (superior), y el valor de ER (inferior), necesarios para conseguir cada una de las temperaturas y velocidades del gas analizadas anteriormente. Se observa que **al aumentar la velocidad del gas se puede aumentar la capacidad del gasificador, mientras que la relación de aire se mantiene prácticamente constante** (varía poco a diferentes velocidades del gas).

El poder calorífico inferior del gas sin alquitranes ni benceno; con benceno, pero sin alquitranes; y con ambos compuestos, se muestran en la Fig. 4.30.

En ella se observa como **el poder calorífico disminuye con la temperatura**, al quemarse más gas al aumentar la temperatura. Fruto de esto se introduce más aire (mayor ER), produciéndose una dilución del gas (mayor proporción de nitrógeno). **La notable excepción es el poder calorífico del gas con benceno pero sin tar**, lo cual se explica teniendo en cuenta que, **al aumentar la temperatura se destruyen tars**,

pero **se crea más benceno** (descomposición, pero aromatización de los tars).

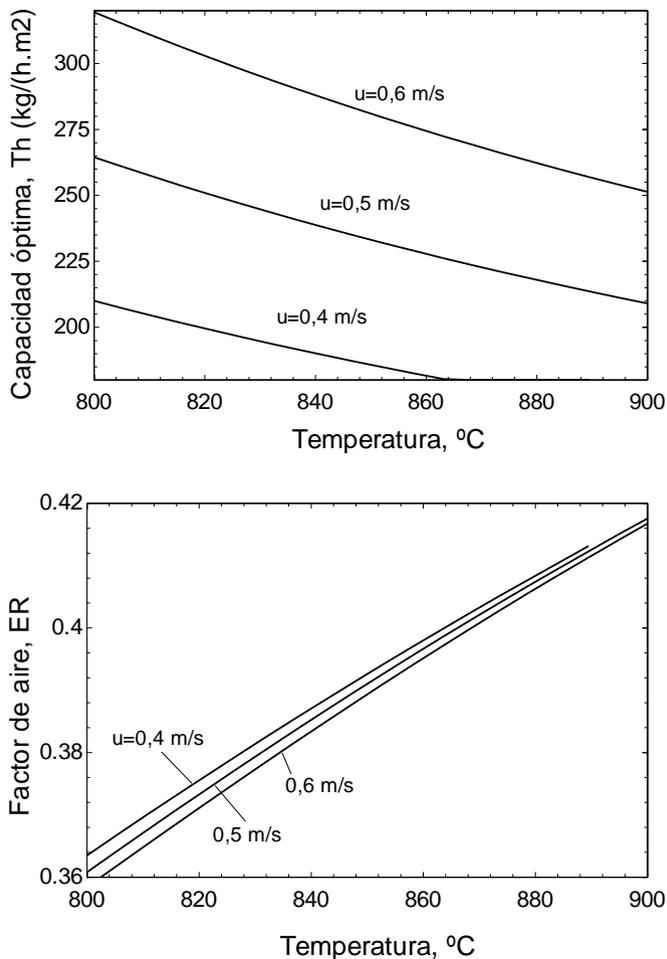


Fig. 4.29. Variación de la capacidad -Th (superior) y del factor del aire -ER (inferior) con la temperatura de operación en gasificador de RAI con aire en condiciones autotérmicas.

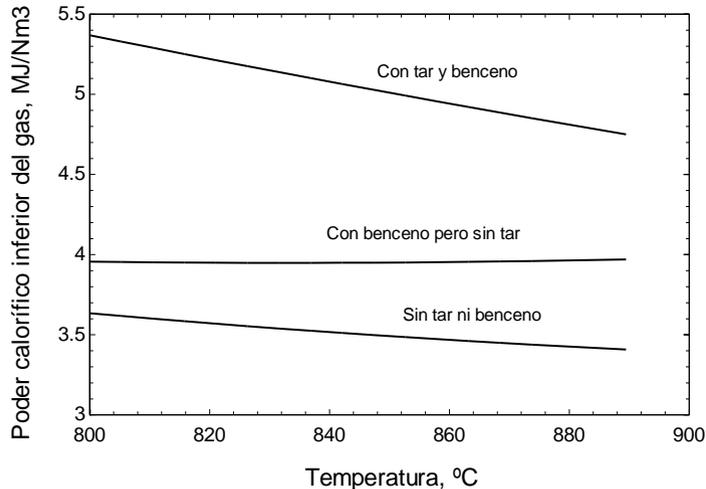


Fig. 4.30. Variación del poder calorífico del gas (teniendo en cuenta varios componentes del gas) con la temperatura.

En realidad, **si el gas no se enfría, los tars permanecerían en fase gas y contribuirían al poder calorífico del gas producido**, lo cual interesaría en este caso en particular, al desear introducir el gas producido en el horno rotativo de la planta de cemento evaluada.

La eficiencia en frío calculada teniendo en cuenta la energía de los tars (representativo de la eficiencia en caliente), se presenta en la Fig. 4.31.

En realidad, **si el gas se utilizara en el horno de clínker, el calor sensible del gas también contribuiría, y la eficiencia del proceso sería prácticamente del 100%** (toda la energía de la biomasa, menos el char no convertido y las pérdidas en las paredes, que serían en general bajas). Sin embargo, resulta interesante, no obstante, tener en cuenta el valor de la eficiencia en frío, incluso para aplicaciones del gas en este tipo de hornos, siempre que pudiera resultar ventajoso limpiar el gas a una temperatura de entre 400-500°C para eliminar, por ejemplo, el cloro presente en el mismo. En este caso la **eficiencia del gas estaría entre 100 y los valores indicados en la Fig. 4.31.**

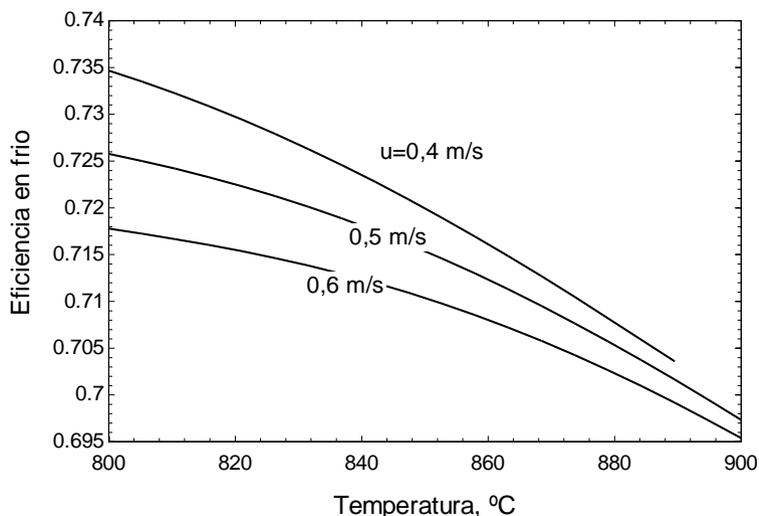


Fig. 4.31. Variación de la eficiencia en frío de la gasificación de los RAI (incluyendo tars) con la temperatura.

#### 4.3.4. Análisis del cloro presente en el gas combustible

La presencia de cloro en el gas combustible no es determinada de forma directa durante las pruebas en continuo. El modelo tampoco estima el contenido de este parámetro en la corriente gaseosa. Sin embargo, dado el uso final que se le pretende dar al gas de gasificación producido, es interesante conocer dichas medidas.

La cuantificación de cloro en la corriente gaseosa se lleva a cabo en los laboratorios de la ETSI, en base al procedimiento de muestreo especificado en la norma de referencia *UNE-EN 1911:2011. Emisiones de fuentes estacionarias. Determinación de la concentración máscica de cloruros gaseosos expresados como HCl. Método normalizado de referencia*. Para ello, se borbotea una cierta cantidad de gas producto, en una solución de agua pura libre de cloruros, durante un tiempo determinado. La solución captadora es evaluada posteriormente, para determinar la cantidad de cloruro disuelto en ella. Para esto se emplea una valoración potenciométrica con  $\text{AgNO}_3$ .

La Fig. 4.32 muestra la cantidad de cloro presente en la corriente de gas producido

por residuo alimentado seco y sin cenizas ( $Yield_{Cl}$ ).

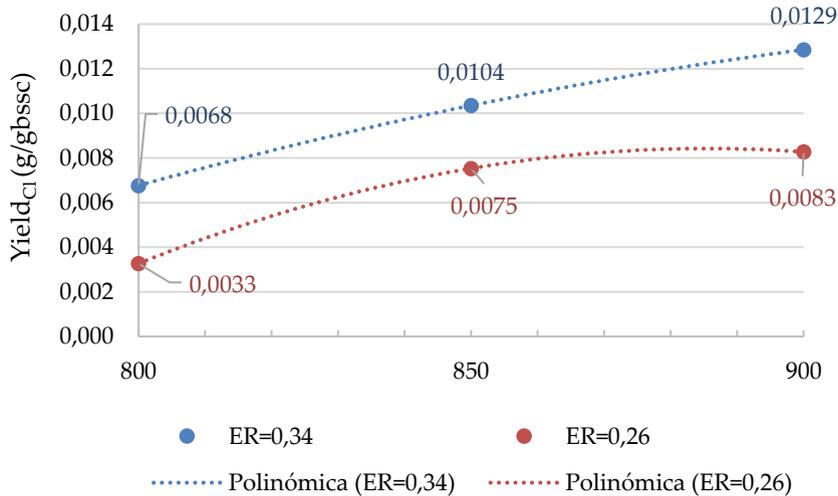


Fig. 4.32. Contenido de cloro en el gas producto obtenido durante la gasificación de los RAI. Efecto del ER y de la temperatura de operación.

Como puede observarse en la figura anterior, el **contenido de cloro presente en el gas aumenta con la temperatura de operación, y, además, con la ER** establecida durante la gasificación de los residuos. Este aumento se hace más acusado a ER elevados (tendencia ascendente de la línea polinómica de ajuste), mientras que para ER bajos (ER=0,26), el incremento de la concentración de cloro en el gas combustible tiende a estabilizarse y mantenerse constante.

Desde el punto de vista del contenido en cloro, interesaría trabajar a ER bajos (ER=0,26) y a temperaturas entorno a los 800°C. Sin embargo, y como se concluyó durante la validación del modelo de simulación, trabajar con un ER de 0,26 y a una temperatura de 800 °C no sería representativo de una operación real, pues bajo estas condiciones la operación no sería autotérmica, además de quedar alejadas de las condiciones óptimas establecidas para garantizar el funcionamiento del gasificador a una escala industrial.

En el apartado anterior se estimaron las condiciones de operación óptimas para

llevar a cabo la gasificación de los RAI. Estas condiciones conducen al sistema, a trabajar con una velocidad del aire de 0,4 m/s y una  $T_{\text{operación}}$  de 852°C, para alcanzar una eficiencia en frío (con tars y benceno) de aproximadamente el 72,0 % (Fig. 4.33). Para conseguir estas condiciones de trabajo es necesario establecer un valor aproximado de  $ER = 0,394$  y de  $Th = 180,0 \text{ kg}_{\text{RAI}}/\text{h} \cdot \text{m}^2$  (Fig. 4.34).

El contenido de cloro presente en el gas obtenido bajo condiciones óptimas de operación, no es posible calcularlo con exactitud con los datos experimentales de los que partimos, pues se requiere un ER superior al ensayado en los laboratorios. Sin embargo, se podría realizar una **extrapolación a partir de los resultados experimentales**, asumiendo que, a ER superiores a los ensayados, la evolución del cloro con la temperatura de operación seguirá una tendencia ascendente semejante a la experimentada en las pruebas de laboratorio. Hay que señalar que es a partir de 850°C cuando se detecta una mayor diferencia entre la tendencia seguida por el  $Yield_{Cl}$  a  $ER=0,26$  y a  $ER=0,36$ .

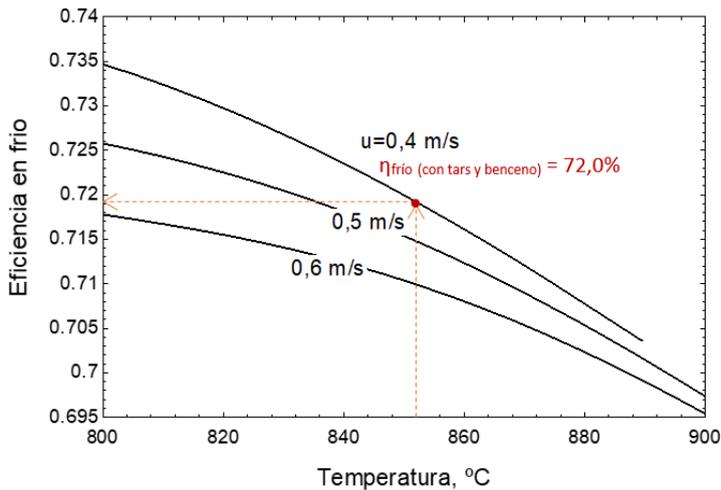


Fig. 4.33. Valores de eficiencia en frío con tars y benceno en el punto óptimo de funcionamiento del gasificador de RAI.

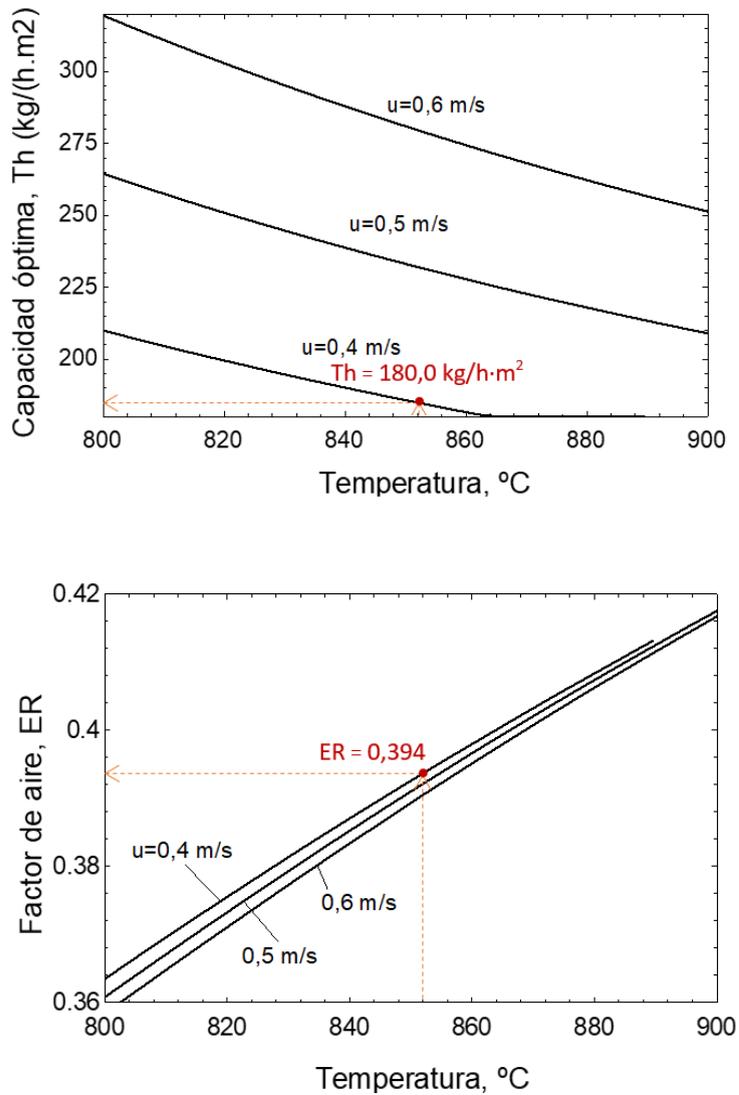


Fig. 4.34. Valores de Th y ER dadas en el punto óptimo de funcionamiento del gasificador de RAI.

Tabla 4.17. Extrapolación para la estimación de la cantidad de cloro presente en el gas combustible bajo condiciones de operación óptimas (Toper. = 852°C ; ER = 0,394).

ER	0,26	0,34	<b>0,394</b>
Yield <sub>Cl</sub> (g/g bssc)	0,0065	0,0095	<b>x</b>

A partir de los datos presentados en la Tabla 4.17, y considerando las condiciones óptimas de temperatura y ER fijadas para garantizar el funcionamiento del gasificador de RAI, el **contenido máximo de cloro presente en el gas combustible** obtenido **no superaría los 0,012 g/g bssc**. Este valor, equivalente a un 0,86 % p/p<sup>19</sup> en la corriente gaseosa, resultaría **aceptable si se desea introducir directamente como combustible en el horno de clínker** ([%Cl]<sub>Límite</sub> < 1,00%). Por ello, **no se requeriría una limpieza del gas**, ni, por tanto, disminuir la temperatura de este a su salida del gasificador. Esto hace que, como ya se comentaba anteriormente, el calor sensible del gas también pueda considerarse como input en el proceso, y que la eficiencia del mismo sea prácticamente del 100%.

No obstante, la cantidad de cloro contenido en el gas combustible depende directamente de la concentración de éste en el residuo alimentado. Por ello, un pretratamiento de los RAI previo a introducirlos en el gasificador, semejante al propuesto para la co-combustión de éste, podría reducir la presencia de cloro en la corriente gaseosa.

#### 4.3.5. Viabilidad del uso de las cenizas de gasificación

El análisis del uso de las cenizas producidas en cualquier tecnología de valorización de residuos resulta de interés si se desea potenciar el aprovechamiento de éstos para la generación sostenible de energía [100],[101]. Una forma de **incentivar la selección de una u otra tecnología de valorización** (co-combustión y/o gasificación, en este caso en particular), podría ser evaluando los potenciales usos de los residuos sólidos derivados de la aplicación de cada una de ellas, y, de esta forma, motivando su reutilización para evitar el impacto ambiental asociado al vertido de las mismas en

<sup>19</sup> Estimado a partir del yield calculado para el gas salida del gasificador, expresado en kg gas/ kg bssc.

lugares habilitados para ello.

Por este motivo, y aun no siendo objeto principal de este trabajo, se considera de interés presentar la **caracterización** realizada a las **cenizas procedentes** de las diferentes **pruebas de gasificación en continuo** llevadas a cabo en los laboratorios de la ETSI. Con ello, se pretende analizar un **posible uso potencial de las cenizas** obtenidas de la gasificación de los RAI, para incentivar, de esta forma, el uso de esta tecnología frente a otras más desarrolladas y viables en el campo de la valorización de residuos, como es el caso de la combustión y/o co-combustión de la biomasa.

Para ello, distintas muestras de cenizas retenidas en el ciclón de cabeza del gasificador piloto (cenizas volantes), y de residuo sólido acumulado en el fondo de éste (cenizas de fondo), son recogidas y caracterizadas tras finalizar cada uno de los ensayos (Fig. 4.35).

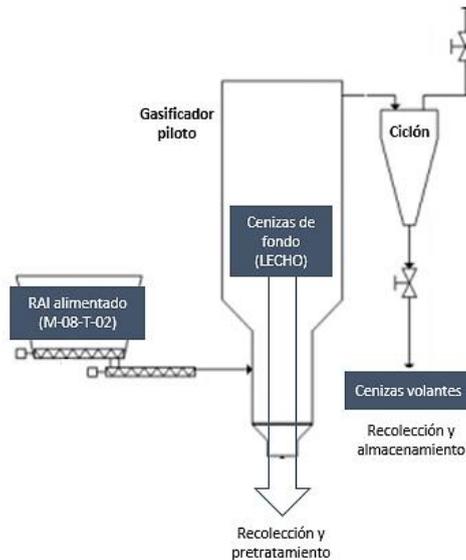


Fig. 4.35. Toma de muestra de residuo sólido de fondo (cenizas + material lecho) y cenizas volantes tras cada una de las pruebas en continuo realizadas.

La evaluación de la composición química de las cenizas volantes se lleva a cabo sin tratamiento previo de las mismas; mientras que para las derivadas del fondo del equipo, se realiza un tamizado (Fig. 4.36) y una reducción de tamaño (Fig. 4.37), con

el fin de conseguir una muestra más homogénea y representativa.

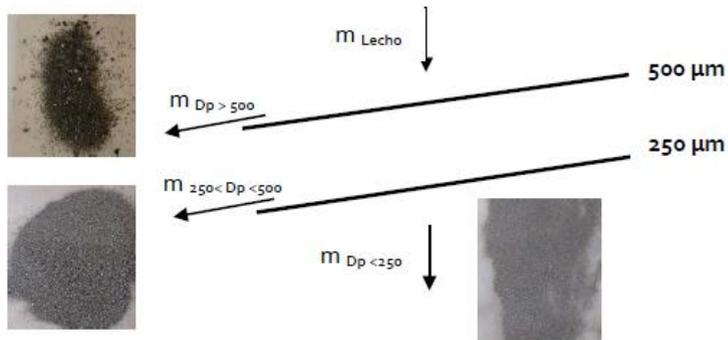


Fig. 4.36. Distribución de tamaño de las muestras de residuo sólido procedentes del fondo del gasificador.

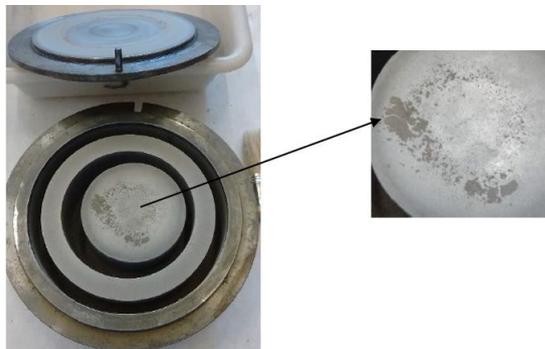


Fig. 4.37. Detalle del tamaño de partícula tras la molienda de uno de los cortes obtenidos del proceso de tamizado realizado a una muestra de residuo sólido.

La selección del tamaño de luz de malla queda justificada ante la pretensión de separar la mayor parte del material de lecho posible (bauxita), del residuo sólido

procedente del fondo del equipo. Dicho material debería constituir en gran medida la corriente de rechazo del segundo tamiz ( $250 \mu\text{m} < D_p < 500 \mu\text{m}$ ).

**Cada ensayo de gasificación** queda definido por una **muestra de cenizas volantes (CV)**, una **muestra** de residuo sólido del fondo del equipo, denominadas a partir de ahora, **cenizas de fondo (CF + Bauxita)**, y **una muestra por cada corte realizado a éstas últimas** ( $M_{> 500\mu\text{m}}$ ;  $M_{250\mu\text{m}-500\mu\text{m}}$ ;  $M_{< 250\mu\text{m}}$ ) (Fig. 4.36). Las muestras de cenizas de fondo se constituyeron a partir de cada uno de los cortes anteriores una vez molidos, siguiendo la distribución en peso que presentaba cada uno de ellos sobre la muestra originalmente tomada del fondo del gasificador.

La Tabla 4.18 presenta los parámetros determinados sobre cada una de las muestras de cenizas obtenidas, y las técnicas analíticas utilizadas para llevar a cabo dichas medidas. La determinación de estos parámetros se lleva a cabo siguiendo la normativa específica definida para ello [102]–[105]. Sin embargo, cabe resaltar que, **el cloro fue determinado** de forma semicuantitativa **haciendo uso de la microscopía electrónica de barrido SEM-EDX**, al considerarse que la técnica de ICP no es la más apropiada para cuantificar este parámetro.

Tabla 4.18. Análisis realizados sobre cada una de las muestras de cenizas recogidas, y técnicas analíticas empleadas para su caracterización.

Tipo de análisis	Elementos medidos	Técnica analítica
Elementos mayoritarios	Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si, Ti	ICP
Azufre	S	LECO
Cloro	Cl	SEM-EDX
Pérdida por calcinación a 900°C	PPC	Análisis gravimétrico

Las Tabla 4.19 y Tabla 4.20 muestran la composición química de los elementos mayoritarios presentes en las CF y en las CV obtenidas de las pruebas 258, 259 y 260<sup>20</sup>. Sobre dichas tablas pueden observarse los resultados conseguidos a partir del uso de dos técnicas analíticas diferentes: ICP y SEM-EDX. Diversos estudios

<sup>20</sup> La caracterización de las cenizas se centra únicamente en estas tres pruebas de gasificación. Esto se debe a que únicamente para estas tres pruebas, fueron recogidas al mismo tiempo muestras de CV y CF.

sostienen que, en función del tipo de técnica de medida empleada para determinar ciertos parámetros, los resultados obtenidos pueden presentar diferencias apreciables. A partir del análisis bibliográfico de algunos de estos trabajos [106]–[108], y con el objetivo de alcanzar una caracterización de las cenizas lo más representativa posible, se han seleccionado, de entre todos los resultados obtenidos en laboratorio, aquellos que, de manera justificada, presentan una mayor fiabilidad. De esta forma, en el caso, por ejemplo, del Fe, su medida mediante ICP resulta más representativa que la proporcionada por el SEM; del mismo modo, para el K o el Mg, son más acertados los resultados derivados del SEM. Cuando estas diferencias no sean tan evidentes, como puede ocurrir para el Ca o el Ti, se decide tomar un rango de variación comprendido entre el resultado proporcionado por SEM y el dado por ICP.

La Tabla 4.21 y la Tabla 4.22 presentan el contenido de cloro y azufre presentes en las CF y en las CV recogidas de las tres pruebas anteriormente mencionadas.

Los valores obtenidos para la pérdida por calcinación a 900°C, se muestran en la Tabla 4.23 y Tabla 4.24.

Este parámetro es indicativo de un elevado contenido en materia orgánica, carbonatos y/o fases hidratadas en todos los casos. En las CV también puede ser un indicativo del contenido en carbono inquemado presente en las mismas.

Entre las **pruebas 258, 259 y 260** las **diferencias residen en el valor del ER y de la temperatura de operación** alcanzada (258: ER=0,34 – Toper. = 850°C; 259: ER=0,34 – Toper. = 900°C; 260: ER=0,26 – Toper. = 900°C). Las modificaciones de estos parámetros operativos pueden ocasionar efectos sobre la composición de las cenizas producidas, lo que podría dar lugar a cenizas más o menos adecuadas para ser reutilizadas en otras aplicaciones, e incluso cenizas cuyas características minimicen los problemas operativos derivados de la aglomeración de éstas durante el proceso de gasificación.

La Fig. 4.38 y la Fig. 4.39 presentan la distribución de los elementos mayoritarios, S y Cl presentes en las CF y en las CV, cuando se opera a diferente temperatura (Prueba 258 vs. Prueba 259) o con distintos valores de ER (Prueba 259 vs. Prueba 260).

Tabla 4.19. Elementos mayoritarios presentes en las cenizas de fondo y a sus cortes, procedentes de la gasificación de los RAI.

ID. Muestras	Parámetros	Elementos mayoritarios (% p/p bs)													
		Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
MC-258	ICP_average	0.52	1.07	2.55	0.02	0.06	0.94	2.30	0.20	0.01	0.02	0.04	2.52	0.02	0.00
	SEM_average	1.43	2.13	7.61	11.88	0.12	2.25	4.76	0.65	0.00	0.15	0.07	9.04	0.00	0.00
	<b>Valor</b>	<b>(0.52-1.43)</b>	<b>2.13</b>	<b>(2.55-7.61)</b>	<b>11.88</b>	<b>0.06</b>	<b>2.25</b>	<b>(2.30-4.76)</b>	<b>(0.20-0.65)</b>	<b>(0.00-0.01)</b>	<b>(0.02-0.15)</b>	<b>(0.04-0.07)</b>	<b>2.52</b>	<b>(0.00-0.02)</b>	<b>0.00</b>
M-250 - EGasif-258	ICP_average	0.83	1.91	4.07	0.03	0.08	0.71	4.44	0.22	0.02	0.07	0.08	4.33	0.02	0.01
	SEM_average	1.08	1.92	5.34	8.38	0.12	1.46	5.01	1.84	0.00	0.00	0.00	9.52	0.00	0.00
	<b>Valor</b>	<b>(0.83-1.08)</b>	<b>1.92</b>	<b>(4.07-5.34)</b>	<b>8.38</b>	<b>0.08</b>	<b>1.46</b>	<b>(4.44-5.01)</b>	<b>(0.22-1.84)</b>	<b>(0.00-0.02)</b>	<b>(0.00-0.07)</b>	<b>(0.00-0.07)</b>	<b>4.33</b>	<b>(0.00-0.02)</b>	<b>(0.00-0.01)</b>
M-250-500 - EGasif-258	ICP_average	0.50	1.01	2.76	0.03	0.05	0.79	2.11	0.19	0.01	0.01	0.04	2.37	0.01	0.00
	SEM_average	1.89	2.43	9.31	14.99	0.11	1.20	4.73	0.72	0.00	0.00	0.00	4.69	0.00	0.00
	<b>Valor</b>	<b>(0.50-1.89)</b>	<b>2.43</b>	<b>(2.71-9.31)</b>	<b>14.99</b>	<b>0.05</b>	<b>1.20</b>	<b>(2.11-4.73)</b>	<b>(0.19-0.72)</b>	<b>(0.00-0.01)</b>	<b>(0.00-0.01)</b>	<b>(0.04-0.07)</b>	<b>2.37</b>	<b>(0.00-0.01)</b>	<b>0.00</b>
M-800 - EGasif-258	ICP_average	1.24	1.98	3.56	0.01	0.13	4.59	3.40	0.45	0.02	0.10	0.04	2.93	0.03	0.00
	SEM_average	1.19	1.53	6.07	14.21	0.14	5.27	3.13	0.37	0.04	0.68	0.05	13.27	0.00	0.00
	<b>Valor</b>	<b>(1.19-1.24)</b>	<b>1.53</b>	<b>(3.56-6.07)</b>	<b>14.21</b>	<b>0.13</b>	<b>5.27</b>	<b>(3.13-3.40)</b>	<b>(0.37-0.45)</b>	<b>(0.02-0.04)</b>	<b>(0.1-0.68)</b>	<b>(0.04-0.05)</b>	<b>2.99</b>	<b>(0.00-0.03)</b>	<b>0.00</b>
MC-259	ICP_average	1.16	2.14	3.73	0.01	0.12	4.80	4.38	0.48	0.01	0.02	0.05	3.39	0.02	0.01
	SEM_average	1.26	3.34	8.40	10.84	0.26	6.22	8.23	0.76	0.00	0.04	0.00	5.19	0.00	0.00
	<b>Valor</b>	<b>(1.16-1.26)</b>	<b>3.34</b>	<b>(3.73-8.40)</b>	<b>10.84</b>	<b>0.12</b>	<b>6.22</b>	<b>(4.38-8.23)</b>	<b>(0.48-0.76)</b>	<b>(0.00-0.01)</b>	<b>(0.02-0.04)</b>	<b>(0.00-0.05)</b>	<b>3.39</b>	<b>(0.00-0.02)</b>	<b>(0.00-0.01)</b>
M-250 - EGasif-259	ICP_average	1.49	3.31	4.52	0.01	0.24	6.10	9.27	0.48	0.02	0.06	0.08	4.55	0.05	0.02
	SEM_average	1.24	3.07	5.04	9.54	0.32	5.57	11.88	0.60	0.00	0.00	0.00	5.11	0.00	0.00
	<b>Valor</b>	<b>(1.24-1.49)</b>	<b>3.07</b>	<b>(4.52-5.04)</b>	<b>9.54</b>	<b>0.24</b>	<b>5.57</b>	<b>(9.27-11.88)</b>	<b>(0.48-0.60)</b>	<b>(0.00-0.02)</b>	<b>(0.00-0.06)</b>	<b>(0.00-0.08)</b>	<b>4.55</b>	<b>(0.00-0.05)</b>	<b>(0.00-0.02)</b>
M-250-500 - EGasif-259	ICP_average	1.09	1.97	3.70	0.01	0.10	4.49	3.71	0.47	0.01	0.02	0.05	3.17	0.02	0.00
	SEM_average	1.45	3.05	6.77	11.65	0.30	8.40	7.84	0.68	0.00	0.00	0.00	5.04	0.00	0.00
	<b>Valor</b>	<b>(1.09-1.45)</b>	<b>3.05</b>	<b>(3.70-6.77)</b>	<b>11.65</b>	<b>0.10</b>	<b>8.40</b>	<b>(3.71-7.84)</b>	<b>(0.47-0.68)</b>	<b>(0.00-0.01)</b>	<b>(0.00-0.02)</b>	<b>(0.00-0.05)</b>	<b>3.17</b>	<b>(0.00-0.02)</b>	<b>0.00</b>
M-800 - EGasif-259	ICP_average	1.57	2.18	3.24	0.02	0.19	6.95	4.38	0.43	0.01	0.05	0.05	2.82	0.03	0.01
	SEM_average	1.10	1.26	3.82	9.88	0.08	4.32	3.32	0.26	0.02	0.67	0.53	24.85	0.00	0.00
	<b>Valor</b>	<b>(1.10-1.57)</b>	<b>1.26</b>	<b>(3.24-3.82)</b>	<b>9.88</b>	<b>0.19</b>	<b>4.32</b>	<b>(3.32-4.38)</b>	<b>(0.26-0.43)</b>	<b>(0.01-0.02)</b>	<b>(0.05-0.67)</b>	<b>(0.05-0.53)</b>	<b>2.82</b>	<b>(0.00-0.03)</b>	<b>(0.00-0.01)</b>
MC-260	ICP_average	1.15	1.90	3.43	0.01	0.13	4.60	3.98	0.44	0.01	0.04	0.05	3.22	0.04	0.00
	SEM_average	1.86	3.53	5.85	8.98	0.32	4.39	5.98	0.52	0.00	0.10	0.05	4.63	0.00	0.00
	<b>Valor</b>	<b>(1.15-1.86)</b>	<b>3.53</b>	<b>(3.43-5.85)</b>	<b>8.98</b>	<b>0.13</b>	<b>4.39</b>	<b>(3.98-5.98)</b>	<b>(0.44-0.52)</b>	<b>(0.00-0.01)</b>	<b>(0.04-0.1)</b>	<b>0.05</b>	<b>3.22</b>	<b>(0.00-0.04)</b>	<b>0.00</b>
M-250 - EGasif-260	ICP_average	0.97	1.99	3.19	0.02	0.22	2.63	5.62	0.46	0.01	0.10	0.06	3.45	0.08	0.01
	SEM_average	1.35	2.62	4.94	8.22	0.25	2.14	7.75	1.53	0.00	0.12	0.00	4.33	0.00	0.00
	<b>Valor</b>	<b>(0.97-1.35)</b>	<b>2.62</b>	<b>(3.19-4.94)</b>	<b>8.22</b>	<b>0.22</b>	<b>2.14</b>	<b>(5.62-7.75)</b>	<b>(0.46-1.53)</b>	<b>(0.00-0.01)</b>	<b>(0.1-0.12)</b>	<b>(0.00-0.06)</b>	<b>3.45</b>	<b>(0.00-0.08)</b>	<b>(0.00-0.01)</b>
M-250-500 - EGasif-260	ICP_average	1.15	1.87	3.55	0.01	0.10	4.75	3.56	0.46	0.01	0.02	0.05	3.09	0.03	0.00
	SEM_average	1.42	2.61	6.30	10.59	0.53	6.04	10.68	0.60	0.00	0.00	0.08	6.74	0.00	0.00
	<b>Valor</b>	<b>(1.15-1.42)</b>	<b>2.61</b>	<b>(3.55-6.30)</b>	<b>10.59</b>	<b>0.10</b>	<b>6.04</b>	<b>(3.56-10.68)</b>	<b>(0.46-0.60)</b>	<b>(0.00-0.01)</b>	<b>(0.00-0.02)</b>	<b>(0.05-0.08)</b>	<b>3.09</b>	<b>(0.00-0.03)</b>	<b>0.00</b>
M-800 - EGasif-260	ICP_average	1.72	2.35	3.71	0.01	0.20	6.95	4.95	0.53	0.01	0.06	0.06	3.50	0.05	0.00
	SEM_average	1.08	1.48	5.41	12.44	0.19	6.46	5.25	0.47	0.00	0.33	0.00	7.28	0.00	0.08
	<b>Valor</b>	<b>(1.08-1.72)</b>	<b>2.45</b>	<b>(3.71-5.41)</b>	<b>12.44</b>	<b>0.20</b>	<b>6.46</b>	<b>(4.95-5.25)</b>	<b>(0.47-0.53)</b>	<b>(0.00-0.01)</b>	<b>(0.06-0.33)</b>	<b>(0.00-0.06)</b>	<b>3.50</b>	<b>(0.00-0.05)</b>	<b>(0.00-0.08)</b>

Tabla 4.20. Elementos mayoritarios presentes en las cenizas volantes procedentes de la gasificación de los RAI.

ID. Muestras	Parámetros	Elementos mayoritarios (% p/p bs)													
		Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
CV-258	ICP_average	1,36	3,10	1,15	1,02	0,96	8,17	11,21	0,03	0,00	0,01	0,03	1,04	0,04	0,02
	SEM_average	0,10	2,58	1,09	3,20	0,66	6,56	15,31	0,07	0,00	0,02	0,09	1,36	0,00	0,07
	Valor	(0,10-1,36)	2,58	(1,09-1,15)	3,20	0,96	6,56	(11,21-15,31)	(0,03-0,07)	0,00	(0,01-0,02)	(0,03-0,09)	1,04	(0,00-0,04)	(0,00-0,02)
CV-259	ICP_average	1,47	3,74	1,60	1,42	1,78	7,99	12,76	0,06	0,01	0,02	0,05	2,16	0,07	0,03
	SEM_average	0,12	3,12	1,58	2,81	0,69	9,10	11,29	0,00	0,00	0,00	0,00	3,19	0,11	0,03
	Valor	(0,12-1,47)	3,12	(1,58-1,60)	2,81	1,78	9,10	(11,29-12,76)	(0,00-0,06)	(0,00-0,01)	(0,00-0,02)	(0,00-0,05)	2,16	(0,07-0,11)	(0,00-0,03)
CV-260	ICP_average	1,63	3,98	1,18	1,06	1,19	7,25	12,26	0,04	0,00	0,04	0,04	2,02	0,09	0,02
	SEM_average	0,90	1,59	0,29	2,26	0,52	11,62	10,54	0,05	0,00	0,06	0,07	0,49	0,00	0,00
	Valor	(0,90-1,63)	1,59	(0,29-1,18)	2,26	1,19	11,62	(10,54-12,26)	(0,04-0,05)	0,00	(0,04-0,06)	(0,04-0,07)	(0,49-2,02)	(0,00-0,09)	(0,00-0,02)

Tabla 4.21. Contenido de Cl y S en las cenizas de fondo procedentes de la gasificación de los RAI, y en cada una de las fracciones obtenidas.

<b>ID. Muestras</b>	<b>Cl (% p/p)</b>	<b>S (% p/p)</b>
<b>MC-258</b>	0,08	0,23
<b>M&lt;250 – EGasif-258</b>	0,10	0,44
<b>M 250 -500 – EGasif-258</b>	0,09	0,28
<b>M&gt;500 – EGasif-258</b>	0,10	0,26
<b>MC-259</b>	0,14	0,74
<b>M&lt;250 – EGasif-259</b>	0,20	1,39
<b>M 250 -500 – EGasif-259</b>	0,08	0,62
<b>M&gt;500 – EGasif-259</b>	0,08	0,33
<b>MC-260</b>	0,10	0,91
<b>M&lt;250 – EGasif-260</b>	0,10	0,91
<b>M 250 -500 – EGasif-260</b>	0,10	0,91
<b>M&gt;500 – EGasif-260</b>	0,10	0,91

Tabla 4.22. Contenido de Cl y S en las cenizas volantes procedentes de la gasificación de los RAI.

<b>ID. Muestras</b>	<b>Cl (%p/p)</b>	<b>S (% p/p)</b>
<b>CV-258</b>	1,93	3,15
<b>CV-259</b>	2,38	2,78
<b>CV-260</b>	6,24	3,00

Tabla 4.23. Determinación de la PPC a 900°C asociada a las cenizas de fondo procedentes de la gasificación de los RAI, y en cada una de las fracciones obtenidas.

<b>ID. Muestras</b>	<b>PPC 900°C (% p/p)</b>
<b>MC-258</b>	0,68
<b>M&lt;250 - EGasif-258</b>	1,88
<b>M 250 -500 - EGasif-258</b>	0,53
<b>M&gt;500 - EGasif-258</b>	4,21
<b>MC-259</b>	0,67
<b>M&lt;250 - EGasif-259</b>	1,27
<b>M 250 -500 - EGasif-259</b>	0,50
<b>M&gt;500 - EGasif-259</b>	1,18
<b>MC-260</b>	1,71
<b>M&lt;250 - EGasif-260</b>	3,52
<b>M 250 -500 - EGasif-260</b>	0,65
<b>M&gt;500 - EGasif-260</b>	1,72

Tabla 4.24. Determinación de la PPC a 900°C asociada a las cenizas volantes procedentes de la gasificación de los RAI.

<b>ID. Muestras</b>	<b>PPC 900°C (% p/p)</b>
<b>CV-258</b>	34,33
<b>CV-259</b>	27,67
<b>CV-260</b>	32,85

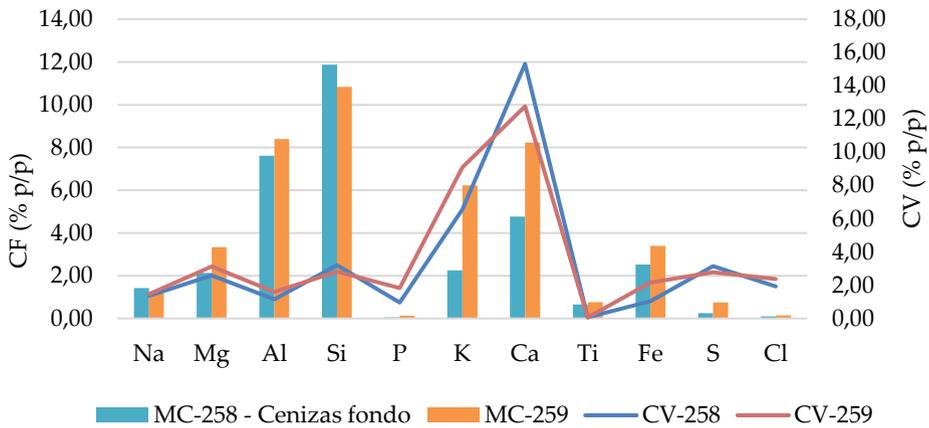


Fig. 4.38. Influencia de la temperatura de operación sobre la distribución de elementos mayoritarios, S y Cl, presentes en las CF y en las CV derivadas de las pruebas en continuo 258 y 259.

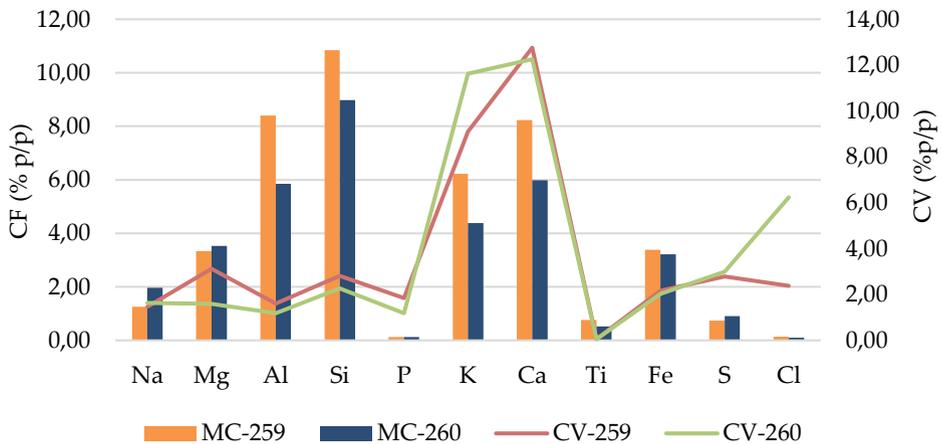


Fig. 4.39. Influencia del ER sobre la distribución de elementos mayoritarios, S y Cl, presentes en las CF y en las CV derivadas de las pruebas en continuo 259 y 260.

Como se observa sobre distribución de elementos **en las CV, los efectos derivados de las variaciones del ER son más apreciables que los asociados a la modificación de la temperatura de operación.** Elementos como el Mg, Al, Si y Cl presentan mayor variabilidad entre las pruebas 259 y 260, que entre la 258 y 259. Por el contrario, el Ca experimenta un cambio de tendencia cuando se trabaja a distinta temperatura, y no cuando se modifica la relación ER, para lo cual, su valor se mantiene constante.

Para las CF, las alteraciones son semejantes con independencia de la modificación que se realice. Si bien el Mg, Fe y S se ven más perturbados con cambios en la temperatura de operación; el Na, Al y Si se alteran con el ER.

Las CF **están constituidas en su mayoría por Al, Si, K, Ca y Fe**, lo cual resulta ser coherente cuando el material del lecho, en este caso bauxita con más del 80% de Al, está presente en el residuo sólido recogido al final de cada ensayo de gasificación. Para las CV, el K y el Ca son los elementos que ocupan un mayor porcentaje del total analizado, **estando presente el P, S y Cl en cantidades superiores a las registradas para las CF.** Para el caso del cloro, dicha cantidad se hace **más apreciable** al trabajar a **temperaturas elevadas (900 °C) y ER bajos (0,26).**

Para las distintas fracciones obtenidas de las cenizas de fondo recogidas en cada una de las pruebas, se puede comprobar como el mayor porcentaje de Al y Si está asociado al corte comprendido entre 250 y 500  $\mu\text{m}$ , aunque estos elementos continúan estando presentes en el resto de las fracciones (Fig. 4.40, Fig. 4.41, Fig. 4.42).

Este corte debería de contener la máxima cantidad de material de lecho posible, aunque, en este caso, no se cumple con lo realmente esperado.

Si no se considera la composición del corte intermedio de CF asociado a las distintas pruebas (rico en Al y Si), **la fracción de menor tamaño de partículas (< 250  $\mu\text{m}$ ) presenta una cantidad de Ca superior al resto de fracciones, independientemente de las condiciones de operación dadas en el gasificador.** Sin embargo, la distribución de Na, Mg, Ti, Fe y S entre los cortes menores a 250  $\mu\text{m}$  y mayores a 500  $\mu\text{m}$ , dependen de los valores de ER y  $T_{\text{oper.}}$  establecidos.

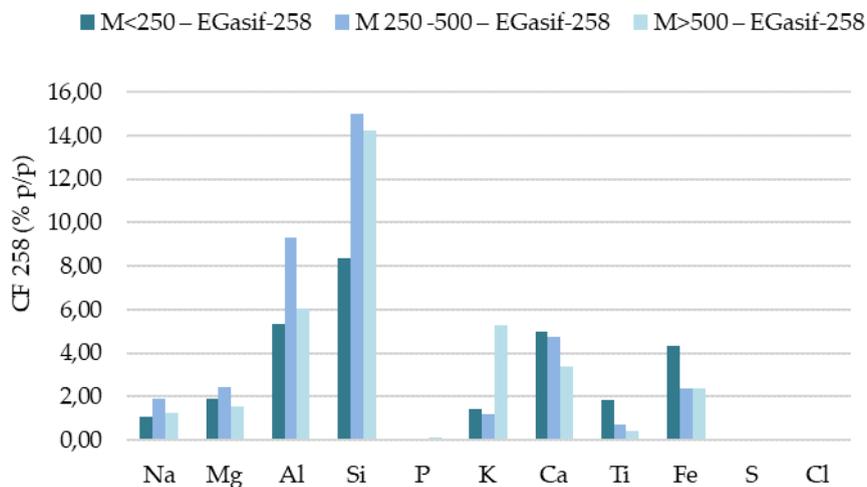


Fig. 4.40. Distribución de elementos mayoritarios, S y Cl en las diferentes cortes de la muestra de CF procedente de la prueba 258.

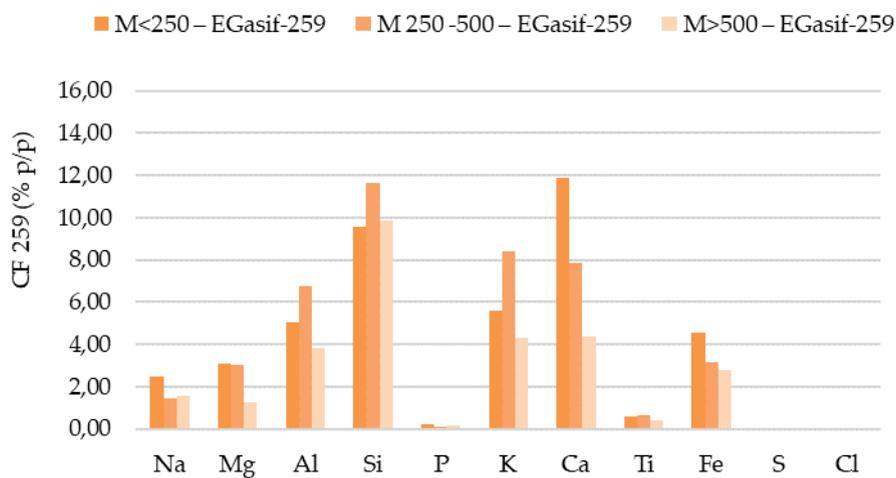


Fig. 4.41. Distribución de elementos mayoritarios, S y Cl en las diferentes cortes de la muestra de CF procedente de la prueba 259.

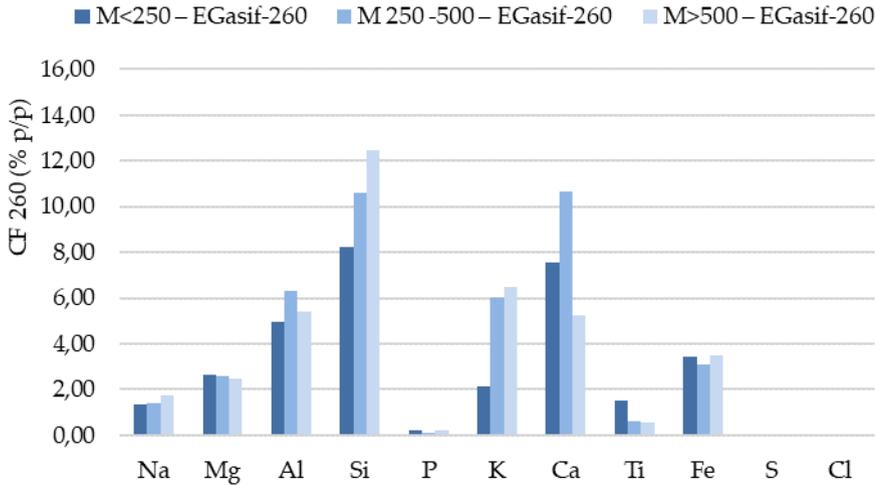


Fig. 4.42. Distribución de elementos mayoritarios, S y Cl en las diferentes cortes de la muestra de CF procedente de la prueba 260.

Las tablas Tabla 4.25 y Tabla 4.26 se presentan como medio para analizar de forma simplificada, la **viabilidad técnica** que muestran estas cenizas para su empleo **como materiales de construcción**. Esta aplicación resulta estar entre las más destacadas para el empleo de cenizas procedentes de procesos de valorización como la combustión. No obstante, cabe resaltar que, por las propiedades asociadas a las mismas, éstas pueden ser evaluadas para su empleo como fertilizantes o materia prima para fertilizantes, y como combustible [109].

**Para el caso de las CV**, la composición química varía en función de las condiciones de operación a las que se lleven a cabo las pruebas de gasificación, partiendo de la base que el residuo alimentado en cada una de ellas es el mismo, y que, por tanto, dichas variaciones no se deben a la materia alimentada al proceso. Prueba de estas variaciones, son, por ejemplo, los valores de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{CaO}$  total, donde para el primero el porcentaje disminuye al bajar el valor de ER, y para el segundo la proporción aumenta con la disminución de la temperatura de operación.

Tabla 4.25. Componentes mayoritarios de las cenizas volantes procedentes de la gasificación de los RAI, expresado en forma de óxidos.

	CV-230	CV-237	CV-200
PPC 900°C	34,33	27,67	32,85
Cl <sup>-</sup>	1,93	2,38	6,24
Na <sub>2</sub> O	1,83	1,98	1,83
K <sub>2</sub> O	7,90	10,96	14,01
CaO <sub>r</sub>	21,43	17,86	17,16
MgO	4,27	5,17	2,63
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,49	3,09	2,89
SiO <sub>2</sub>	6,85	6,01	4,83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,17	3,02	2,23
SO <sub>3</sub>	7,87	6,96	7,51
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,20	4,21	2,73

Tabla 4.26. Componentes mayoritarios de las cenizas de fondo procedentes de la gasificación de los RAI, y de cada una de sus fracciones, expresado en forma de óxidos.

Parámetros	Prueba 258			Prueba 259			Prueba 260			
	CF	M <sub>250</sub>	M <sub>250-500</sub>	M <sub>250</sub>	M <sub>250-500</sub>	M <sub>500</sub>	CF	M <sub>250</sub>	M <sub>250-500</sub>	M <sub>500</sub>
PPC (%)	0,68	1,88	0,53	0,67	1,27	0,50	1,71	3,52	0,65	1,72
Cl <sup>-</sup>	0,10	0,11	0,09	0,14	0,20	0,08	0,10	0,17	0,02	0,08
Na <sub>2</sub> O	1,93	1,46	2,55	1,70	2,01	1,95	2,51	1,82	1,91	2,32
K <sub>2</sub> O	2,71	1,76	1,45	7,50	6,71	10,12	5,28	2,58	7,28	7,78
CaO <sub>r</sub>	6,66	7,01	6,62	11,52	16,63	10,98	8,37	10,85	14,95	7,35
MgO (%)	3,54	3,18	4,03	5,54	5,09	5,06	5,86	4,34	4,33	4,06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,60	6,19	3,39	4,85	6,51	4,53	4,60	4,93	4,42	5,00
SiO <sub>2</sub>	25,41	17,93	32,07	23,19	20,41	24,92	19,21	17,59	22,66	26,61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,38	10,09	17,59	15,87	9,52	12,79	11,05	9,33	11,90	10,22
SO <sub>3</sub>	0,62	1,33	0,56	1,85	3,46	1,55	2,28	2,32	3,04	1,15
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,13	0,19	0,10	0,28	0,54	0,23	0,29	0,49	0,24	0,45

El **contenido de K<sub>2</sub>O** resulta ser elevado para las CV obtenidas de las pruebas 259 y 260, aunque cabe mencionar que sus valores resultan ser **inferiores a los medidos en las cenizas procedentes de la combustión** de otras biomásas, como es en este caso, en **orujillo** [110]. El **contenido en Cl** es elevado en todas las muestras de CV analizadas, quedando **por encima de los valores definidos en norma** (límite máximo menos restrictivo<sup>21</sup>: 0,10%) [111], [112]. De la misma manera, el **contenido de SO<sub>3</sub> supera los límites especificados** (límite máximo menos restrictivo: 3,50%) [111], [112]. Por último, y atendiendo a los valores requeridos para el análisis de viabilidad de las cenizas, el **contenido de MgO** procedentes de las pruebas 258 y 259 es importante, lo cual **podría sugerir riesgos de generar productos expansivos en presencia de cemento**. Sin embargo, y comparando con los valores registrados en cenizas derivadas de la combustión de otras biomásas, este valor resulta ser inferior al medido en aquellas procedentes de la combustión de corteza de lignina [110].

Los componentes más relevantes para ser evaluados en el caso de las CF, son el SiO<sub>2</sub>, Ca<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, este último procedente del material del lecho (bauxita), al no registrarse Al en los RAI analizados en este trabajo. El **contenido de MgO** en las cenizas de fondo sigue siendo importante, pero en el caso de la prueba 258 su proporción es inferior a la registrada en sus CV. No obstante, los valores registrados para las tres pruebas analizadas **son inferiores a las medidas sobre las CF procedentes de centrales térmicas donde se queman orujillo o la mezcla de éste con poda de olivo** [110]. El **contenido de Cl y SO<sub>3</sub> se puede considerar aceptable** en todos los casos, tanto en las CF propiamente dichas como en sus fracciones, **si se desea utilizar estas cenizas en la producción de hormigones**. No obstante, **de considerarse su uso en la producción de cementos, estas cenizas requerirían de un tratamiento previo** para reducir el contenido de éstos hasta los valores máximos exigidos en norma, a excepción de las CF procedentes de la prueba 258, y de la fracción de mayor tamaño procedentes de esta misma prueba y de la 259. Cabe destacar que el contenido de Cl sería preocupante en el caso de que se empleara armadura en la aplicación pretendida. En caso contrario, este parámetro no sería tan restrictivo. El porcentaje de **K<sub>2</sub>O es aceptable** en este caso, y el **contenido de CaO**

---

<sup>21</sup> Se considera el límite menos restrictivo establecido en dos de las normas analizadas para la evaluación de esta aplicación: (1) UNE-EN 450-1:2013 Cenizas volantes para hormigón (% Cl < 0,10%; % SO<sub>3</sub> < 3,50%); (2) Real Decreto 256/2016, de 10 de junio, por el que se aprueba la Instrucción para la recepción de cementos (RC-16) (0,03 < % Cl < 0,05%; SO<sub>3</sub> < 1,00 %).

total es **menor que el presente en sus correspondientes CV**. El contenido de Si es un aspecto que destacar, al ser un componente importante para la reactividad con los cementos. Un contenido de  $\text{SiO}_2$  superior al 25% sería el adecuado para el empleo de estas cenizas como aditivos a cementos, cumpliendo con este requisito las CF de la prueba 258, junto a sus fracciones de tamaño de partícula medio y superior; la fracción media de las CF procedentes del ensayo 259; y el corte de mayor tamaño derivado de las CF de la 260.

Un análisis realizado mediante microscopía de barrido (SEM-EDX), en cada una de las muestras de cenizas anteriormente evaluadas, permite intuir la morfología que presentan cada una de las muestras recogidas, y corroborar el análisis de composición realizado anteriormente empleando otros métodos analíticos.

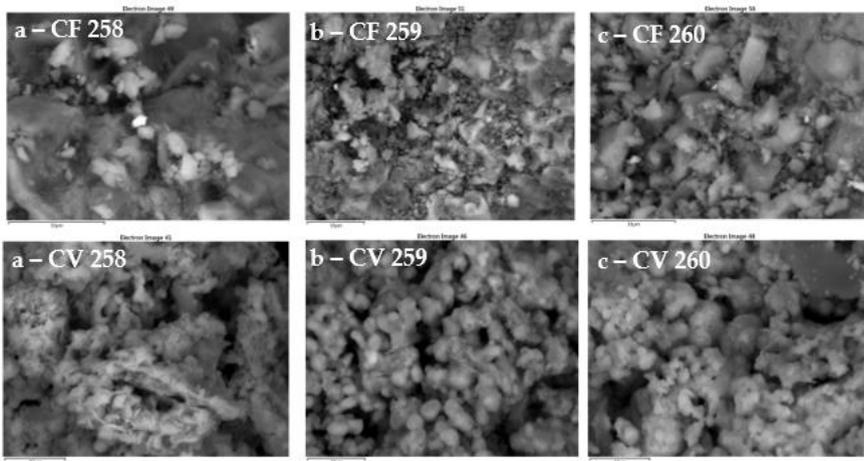


Fig. 4.43. Morfología en SEM de las partículas de CF y CV de las pruebas 258 (ER=0,34;  $T_{\text{oper.}} = 850^{\circ}\text{C}$ ), 259 (ER=0,34;  $T_{\text{oper.}} = 900^{\circ}\text{C}$ ), y 260 (ER=0,26;  $T_{\text{oper.}} = 900^{\circ}\text{C}$ ).

Las **CF tienen un aspecto irregular y coloración variable** posiblemente debido a partículas formadas por Si (< 26,00%), Al (< 16,00%) y Ca (< 11,60%), siendo su contenido en álcalis, principalmente el K, apreciable especialmente sobre las muestras CF-259 y CF-260. Las CF-260 parecen estar formadas por partículas de mayor tamaño y distribuidas de forma uniforme sobre toda la superficie analizada, no siendo así para las muestras CF-259 y CF-258, donde para esta última aparecen

partículas pequeñas depositadas sobre partículas de mayor tamaño.

En el caso de las CV aparecen **aglomerados de partículas heterogéneas** con contenido en Si inferiores al 6,00%, y elevados contenidos en Ca (< 21,00%), K (< 14,00%) y Mg (< 5,20 %). Las CV-258 poseen un aspecto muy irregular, distinguiéndose una mayor aglomeración y formación de microesferas entre las partículas presentes en las muestras CV-259 y CV-260.

Del estudio de composición realizado sobre las cenizas de gasificación procedentes de las diferentes pruebas de gasificación, se considera **que el uso de las CV como materiales de construcción, requiere de un tratamiento previo que reduzca tanto el contenido de álcalis como el de sulfatos y cloro**, siendo especialmente necesario la eliminación de este último, si se requiere el uso de armaduras en las aplicaciones finales. Respecto a las CF, cabe señalar el **posible uso directo de las CF-258 para la producción de hormigón y/o cementos, así como de sus fracciones de tamaño medio y superior, siempre que se reduzcan para éstas el contenido de Mg y K respectivamente**. De la misma forma, **sería posible reutilizar la fracción superior a 500 µm procedente de la prueba 259, reduciendo previamente el contenido en Na y K para aumentar la proporción de Si por encima del 25,00 % exigible en norma [112]**.

**De la evaluación de la morfología y de los resultados** proporcionados por el EDX, se observa que:

- Un **aumento de la temperatura de operación** podría ocasionar un **incremento de las combinaciones de Cl, K, Na y Ca, en las cenizas volantes**.
- Una **bajada en el valor del ER** podría provocar el **aumento** de la presencia de posibles **compuestos formados por silicatos, aluminatos o carbonatos en las cenizas de fondo**, así como el **Cl, S, K, Ca y Na en las cenizas volantes**.
- Las **altas temperaturas** durante la gasificación de los RAI provocan la fusión de ciertos compuestos y la **formación de microesferas** dispuestas sobre una estructura que cobra aspecto poroso (CV-259; CV-260 vs. CV-258).
- Las **bajas temperaturas** producen **partículas irregulares** (CV-258 vs. CV-

259 y CV-260).

- Los **bajos valores de ER** producen más **huecos entre partículas**, y **partículas de mayor tamaño** (CV-260 vs. CV-258 y CV-259).

Hay que señalar que los resultados aquí presentados son fruto de un **trabajo realizado** en el marco de una **estancia predoctoral en la Universidad de Cranfield**, durante el desarrollo de la fase final de la tesis doctoral. Dicha propuesta se realiza como complemento al objetivo principal perseguido en este trabajo, debiéndose considerar, por tanto, los resultados presentados en este apartado, como punto de partida para el desarrollo de futuros trabajos de investigación dentro de la línea de valorización de residuos.

#### 4.1. Conclusiones

La gasificación térmica de cualquier tipo de residuo (forestal, agrícola o urbano), es considerada una tecnología sostenible de gran potencial y valor añadido para la generación de energía térmica y eléctrica. Esta tecnología, sostenible con el medioambiente, podría llegar a integrarse en los planes de gestión de residuos de países, tanto desarrollados como emergentes, impulsando la producción de una energía baja en carbono, y disminuyendo la dependencia energética de los combustibles fósiles.

Dentro del campo de la valorización energética, la gasificación tiene una gran competidora, la combustión y/o co-combustión de residuos. Además de llevar asociado los problemas comunes que presentan las instalaciones de combustión, ésta debe de hacer frente a los procedentes de la propia corriente de alimentación al proceso (composición variable, impurezas, humedad, cenizas, etc.), y a una fase de acondicionamiento exigente del syngas producido en función del uso final que se persiga con el gas combustible obtenido.

En este caso en particular, dadas **las características que presenta este gas** ( $[Cl] \approx 0,86\%$  p/p;  $[S]^{22} \approx 0,50\%$  p/p), y dado el uso final del mismo, esta fase de **limpieza no**

---

<sup>22</sup> La cantidad de S en el gas no fue directamente medida en los laboratorios. Esta cantidad ha sido estimada a partir del contenido de S cuantificado en las CV y en las CF de la prueba 258, ensayo extrapolable a la realidad y de condiciones de operación semejante a las óptimas estimadas; y a partir de la caracterización química del residuo alimentado al gasificador. Este valor debe, por tanto, tomarse con precaución. Para el

es **necesaria**, por lo que la aplicación de la gasificación como medio de valorización para este tipo de residuos podría considerarse viable tanto para el medio ambiente, como para el sector en el que se aplique.

En este capítulo se ha llevado a cabo la puesta a punto de un modelo de simulación a través del cual se ha podido predecir el funcionamiento y el comportamiento de un gasificador de RAI a escala industrial en condiciones autotérmicas. A partir de él, y gracias a los resultados obtenidos de las distintas pruebas de laboratorio, se han **establecido** las condiciones de operación (capacidad del gasificador (Th) y relación de aire a la que debe operar (ER)) y el poder calorífico esperado del gas obtenido bajo dichas **condiciones óptimas de operación**. Junto a estos parámetros y obtenido a partir de datos experimentales, se define la **cantidad de syngas obtenido por kg de RAI alimentado al gasificador** ( $Yield_{Syngas}$ )<sup>23</sup>.

Tabla 4.27. Condiciones de operación óptimas para un gasificador industrial de RAI y principales características del gas combustible obtenido ("Syngas").

Condiciones de operación			Características "Syngas"		
T (°C)	Th (kg/h·m <sup>2</sup> )	ER (kg air/kg air. esteq.)	Yield <sub>Syngas</sub> (Nm <sup>3</sup> /kg RAI)	PCI (MJ/Nm <sup>3</sup> )	d (kg/Nm <sup>3</sup> )
852	180,0	0,394	2,47	5,00	0,45

Para **incentivar el uso de esta tecnología** como medio de aprovechamiento energético de los RAI, se ha analizado la posibilidad de **reutilizar los residuos sólidos generados durante la conversión de los residuos (CV y CF) como materiales de construcción**, aunque sin descartar otros posibles usos potenciales (fertilizantes, combustibles, etc.). Para ello se ha llevado a cabo una caracterización completa de las cenizas obtenidas de cada una de las pruebas de gasificación en continuo realizadas en los laboratorios, y se ha evaluado el **efecto producido por los**

---

Cl se ha procedido de la misma manera, aunque para verificar la coherencia de su medida en el laboratorio (balance de materia del elemento en el gasificador).

<sup>23</sup> El  $Yield_{Syngas}$  (Nm<sup>3</sup>/kg RAI) correspondiente a las condiciones de operación establecidas, ha sido estimado por extrapolación de los valores calculados para este parámetro, en las pruebas de laboratorio realizadas bajo condiciones de temperatura semejantes a la establecida (ER=0,34 y 850°C; ER=0,26 y 850°C).

**cambios en las condiciones de operación** (ER y Temperatura) **sobre la composición química de dichos residuos**. En este sentido, se puede decir que:

- Se detectan **más variaciones en la composición** química de las cenizas **cuando se modifica** el valor del ER.
- Trabajar con **altos ER** hace que **se eleve el contenido de Cl** en las cenizas volantes, las cuales presentan, en todo caso, una mayor cantidad de este elemento respecto de las cenizas de fondo. Por otro lado, no se detecta que este parámetro se vea alterado con la temperatura.
- Operar a **bajas temperaturas** hace que el **contenido de Ca** en las cenizas volantes **se reduzca**. Este parámetro no se ve afectado por variaciones en el ER.
- El contenido de **Ni, Cr y Cu** presente en las cenizas analizadas en este trabajo es **inferior al medido en las cenizas** derivadas de la gasificación **de otro tipo de residuos**.
- El **contenido de carbono** presente en las **CV decrece al aumentar el contenido de oxígeno** presente en el gasificador (aumento del ER). Esta **tendencia debería ser la opuesta**, y podría justificarse si se tiene en cuenta que para mejorar de la conversión de carbón no es suficiente modificar únicamente el valor del ER.
- Las **cenizas de fondo** están constituidas en su mayoría por **Al, Si, K, Ca y Fe**, mientras que en las **cenizas volantes** lo están por **K y Ca**, siendo el contenido de **P, S y Cl** en éstas últimas, superior a los registrados en para las cenizas de fondo.
- En cualquier caso, se estima que, los **residuos sólidos** procedentes de la gasificación de los RAI contienen una **cantidad mínima de Cl y S**, en **comparación** con la arrastrada **con el gas combustible**.
- Las **condiciones de operación** también **afectan a la morfología** de las partículas, detectándose la formación de microsferas a elevadas temperaturas; partículas irregulares a temperaturas más reducidas; y mayor número de huecos entre ellas (partículas más grandes) cuando se establecen valores bajos de ER. Teniendo en cuenta lo anterior, y considerando las condiciones de temperatura y ER óptimos establecidos (852°C y 0,39), se podría decir que **no se esperarían**

**problemas operativos derivados de la aglomeración de las cenizas** en el interior del gasificador. Además, el hecho de utilizar bauxita como material de lecho, hace que la tendencia a la formación de aglomerados se reduzca, en comparación al uso de otro tipo de material, como puede ser arena [113].

En cuanto al **posible uso** de estos residuos **como materiales de construcción**:

- Las **CV requieren de un tratamiento previo** que reduzca tanto el contenido de álcalis como el de sulfatos y cloro, siendo especialmente necesario la eliminación de este último si se requiere el uso de armaduras en las aplicaciones finales.
- Las **CF procedentes** de la prueba 258 (más **cercana a las condiciones reales de operación** definidas), **podrían emplearse sin necesidad de ser acondicionadas** para la producción de hormigón y/o cementos, al cumplir con los requerimientos químicos especificados en las respectivas normas. **No obstante**, de proponerse su uso final, sería **necesario evaluar otra serie de parámetros físicos** no contemplados en este trabajo.

Siguiendo el mismo esquema de presentación de capítulos anteriores, en el Capítulo 5 se describe el análisis llevado a cabo para evaluar la idoneidad de valorizar los residuos agrícolas de invernadero mediante un proceso biológico, la digestión anaeróbica. Este estudio se ha desarrollado en el marco de un análisis teórico de dicha tecnología, partiendo de la caracterización de los RAI realizada en los laboratorios, y de una evaluación bibliográfica detallada de los modelos teóricos existentes para llevar a cabo dicha valoración. Como resultado se buscará la obtención de un biogás apto para su co-combustión en el horno de clínker de la planta de cementos ya mencionada a lo largo de esta tesis doctoral.

## 5. DIGESTIÓN ANAEROBIA DE LOS RESIDUOS AGRÍCOLAS DE INVERNADERO

---

### 5.1. Introducción

La Directiva 2009/28/CE sobre el fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables [114] ha hecho que, en los últimos años, Europa cuente con un gran número de desarrollos en el ámbito de la generación de biogás. En esta Directiva se establecen una serie de objetivos, entre el que destaca el uso de fuentes de energías renovable para la producción de electricidad y calor, y con el que se incentiva el uso del biogás producido a partir de materias primas de origen agrario o de residuos de origen animal u orgánico, como fórmula indispensable para el desarrollo sostenible de las zonas rurales y como herramienta para obtener nuevos ingresos entre los ganaderos y agricultores de estas zonas.

En la Unión Europea (UE) la valorización energética del biogás progresa principalmente en la generación de energía eléctrica, lo que ha llevado a diferentes países miembros a desarrollar nuevas estrategias que incluyan dentro de su política energética, el uso de fuentes y tecnologías a partir de las cuales se genere este gas limpio de características combustibles (vertederos municipales, digestión de lodos de depuradoras, digestión o co-digestión de residuos ganaderos, agrícolas, etc.).

Italia, Alemania y Dinamarca son los países que han presentado un mayor grado de implantación tecnológica en el año 2017, y son los principales responsables del 3% de crecimiento en la producción de biogás en 2016, hasta alcanzar los 16 millones de toneladas equivalentes de petróleo [115].

La digestión anaerobia o biometanización es un proceso biológico que se da en ausencia de oxígeno y a través del cual, mediante el desarrollo de diferentes etapas en las que intervienen un grupo heterogéneo de microorganismos, se va

transformando la fracción más degradable de la materia orgánica, en biogás y en otros compuestos de más difícil digestión, los cuales constituirán el denominado digestato. Este biogás va a estar compuesto principalmente por metano ( $\text{CH}_4$ ) y dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), junto a otros gases en menor proporción, como el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) y el sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ), entre otros.

Tabla 5.1. Composición típica del biogás procedente de la digestión anaerobia de residuos [116].

<b>Compuesto</b>	<b>Concentración</b>
$\text{CH}_4$ (% p/p)	50 – 70
$\text{CO}_2$ (% p/p)	30 – 50
$\text{H}_2$ (% p/p)	1 – 10
$\text{N}_2$ (% p/p)	< 3
$\text{O}_2$ (% p/p)	< 0.1
$\text{H}_2\text{S}$ (ppm)	0 – 8000

El hecho de que en la digestión intervengan distintos grupos de microorganismos, hace que la calidad de la materia alimentada al proceso, o sustrato, influya en la velocidad de las reacciones dadas en cada una de las etapas que intervienen, pues podrían llegar a formarse compuestos intermedios, como el  $\text{NH}_3$ , que actúen de inhibidores en las reacciones dadas a lo largo del proceso. Por este motivo, es fundamental establecer unas condiciones de trabajo que propicien el equilibrio entre las distintas etapas, y que favorezca el alcance de un equilibrio que evite la acumulación de dichos compuestos intermedios y que favorezca el crecimiento de los microorganismos, así como el avance de las distintas etapas (hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis).

La digestión anaerobia se ve condicionada en gran medida por las circunstancias en las que se desarrolla el proceso, por lo que el control y seguimiento de parámetros tanto ambientales como operacionales, va a ser fundamental para asegurar un buen rendimiento operacional.

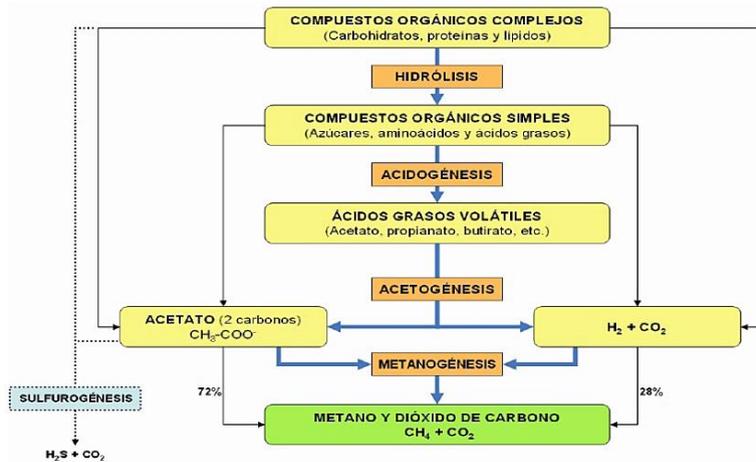


Fig. 5.1. Esquema de las diferentes etapas de la digestión anaerobia [116].

### 5.1.1. Parámetros de la digestión anaerobia

La Tabla 5.2 presenta los parámetros más relevantes dentro del proceso de digestión, así como los rangos de trabajo más adecuados para cada uno de ellos.

El control del pH es fundamental para asegurar el mantenimiento del equilibrio del sistema y la actividad de los microorganismos existentes en las distintas etapas de la digestión. Igualmente, la alcalinidad debe mantenerse en los valores adecuados, para evitar así la acidificación del medio y, por tanto, las ineficiencias en el proceso.

Los residuos a digerir deben presentar una relación de nutrientes adecuada que permita el desarrollo de los microorganismos que van a intervenir en cada una de las etapas de la digestión. Los elementos más importantes son el nitrógeno (N), carbono (C) y fósforo (P). La relación C/N debe de estar comprendida entre 15/1 y 45/1 durante todo el proceso, siendo la situación óptima, aquella en la que se mantuviesen valores comprendidos entre 10/1 y 45/1 en las etapas de hidrólisis y acidificación, y entre 20/1 y 30/1 en la metanogénesis. Por otro lado, la relación C/P debe mantenerse en el entorno de 150/1, ya que valores inferiores producirían la inhibición del proceso.

Tabla 5.2. Parámetros ambientales y operacionales a controlar durante el proceso de digestión anaerobia [117].

<b>Parámetros ambientales</b>	<b>Rango operación</b>
pH	6,00 < pH < 7,5
Alcalinidad	> 1,5 g Ca <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /L
Potencial redox	< 300 mV
Nutrientes (C, N y P)	15,0 < C/N < 45,0 P/C ≥ 150,0
Tóxicos e inhibidores	Metales pesados (Cu, Cr, Ni), alcalinos (Na, K), Cl, S, entre otros.
<b>Parámetros operacionales</b>	
Temperatura	15,00 < T (°C) < 70,0
Tamaño de partícula	Menor posible
Agitación/mezclado	Completo
Tiempo de retención hidráulico (TRH)	> 5 días
Velocidad de carga orgánica (OLR)	Propia en cada instalación

La cantidad de tóxicos o inhibidores puede afectar a la cinética de degradación de la materia orgánica y, por tanto, a la cantidad de CH<sub>4</sub> en el biogás producido. Una lista de los compuestos inhibidores más destacados, se muestran en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Principales inhibidores en el proceso de digestión anaerobia de residuos [118].

<b>Inhibidores</b>	<b>Concentraciones inhibitoras</b>
SO <sub>4</sub>	5.000 ppm
NaCl	4.000 ppm
Nitratos (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	0,05 mg/L
Cu	100 mg/L
Cr	200 mg/L
CN	25 mg/L
Ni	200 – 500 mg/L
Na	3.500 – 5.500 mg/L
K	2.500 – 4.000 mg/L
Ca	2.500 – 4.000 mg/L
Mg	1.000 – 1.500 mg/L

Sin embargo, si el aumento de los compuestos tóxicos se realiza de forma lenta y controlada, se puede adaptar el proceso a concentraciones sorprendentemente elevadas de sustancias tóxicas [119].

Por otro lado, la temperatura de operación va a influir decisivamente en el desarrollo del proceso anaerobio, pues de este parámetro va a depender la velocidad de reacción de la digestión, el crecimiento de los microorganismos, y la formación de determinados compuestos. Una mayor temperatura aumenta la tasa de crecimiento de las bacterias y la destrucción de los patógenos. Sin embargo, un mayor valor de ésta también incrementa la producción de inhibidores y otros compuestos que modifican el pH. Desde un punto de vista técnico y económico, la elección de la temperatura de trabajo es un factor importante que debe ser considerado, pues trabajar bajo condiciones más severas (rango termofílico) hace que se necesiten equipos, tuberías, válvulas y accesorios más costos.

Tabla 5.4. Condiciones de trabajo para los distintos tipos de bacterias anaerobias predominantes en los procesos de digestión.

Tipo de bacterias	Temperatura (°C)			THR (días)	Sensibilidad (°C/h)
	Mínima	Máxima	Óptima		
<b>Psicrofílicas</b>	4-10	25-30	15-18	>100	± 2
<b>Mesofílicas</b>	15-20	35-45	28-33	30-60	± 1
<b>Termofílicas</b>	25-45	75-80	50-60	10-16	± 0,5

En cuanto al tamaño de partículas, la velocidad de solubilización de la materia orgánica introducida con el residuo va a estar íntimamente relacionada con su granulometría. Algunos investigadores muestran que la etapa limitante de la velocidad del proceso, puede ser también la transferencia del material de las partículas sólidas del residuo al medio líquido en fermentación. Un tamaño de partícula menor consigue un aumento de la superficie de contacto disponible y, por tanto, una mejora del proceso biológico y del rendimiento de la producción de biogás, particularmente en sustratos con un alto contenido en fibras y baja biodegradabilidad.

El tiempo de retención hidráulico (TRH) se define como el cociente entre el volumen del digestor y el caudal de sustrato tratado. La Fig. 5.2 muestra la tendencia general

de los índices de eliminación de materia orgánica, expresado en término de materia sólida volátil (SV), y de la producción específica de gas por unidad de volumen de reactor (Pv), en función del tiempo de retención.

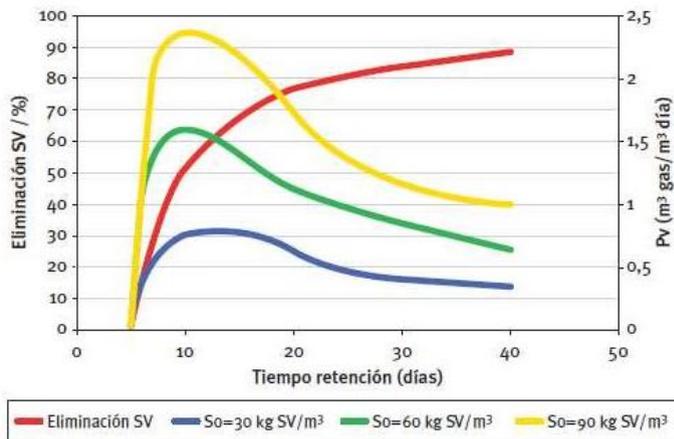


Fig. 5.2. Tendencia de la eliminación de sólidos volátiles – SV (%) y de la producción de biogás (m³/m³ digestor·día) en un reactor anaerobio continuo de mezcla perfecta, con el tiempo de retención (días) [120].

En esta figura se observa como existe un tiempo de retención mínimo de aproximadamente 5 días, por debajo del cual, el reactor no presenta actividad. Igualmente, puede comprobarse como la eliminación de materia orgánica sigue una tendencia asintótica en el tiempo, lo que llevaría a una eliminación del 100% de la materia orgánica en un tiempo infinito (digestión ideal). Por otro lado, se aprecia en cuanto a la producción de gas por unidad de volumen de reactor (Pv), un máximo a los 10 días de iniciarse el proceso de digestión, donde entre el 40 - 60% del sustrato es eliminado. Un aumento en el tiempo de retención causa un aumento en la degradación de los residuos, pero hace que la producción de gas decaiga de forma brusca.

En cuanto a la velocidad de carga orgánica o ORL, se define como la cantidad de materia orgánica expresada en kg de sólidos volátiles introducidos en el digestor,

por unidad de volumen y tiempo. Un valor bajo de ORL implica una baja concentración de SV en la corriente alimentada al digestor, y/o un elevado tiempo de retención. Un incremento de este parámetro conllevaría la reducción de la producción de gas por unidad de materia orgánica tratada, por lo que sería necesario, para cada instalación en particular o residuo a tratar, buscar un valor óptimo desde el punto de vista técnico y económico.

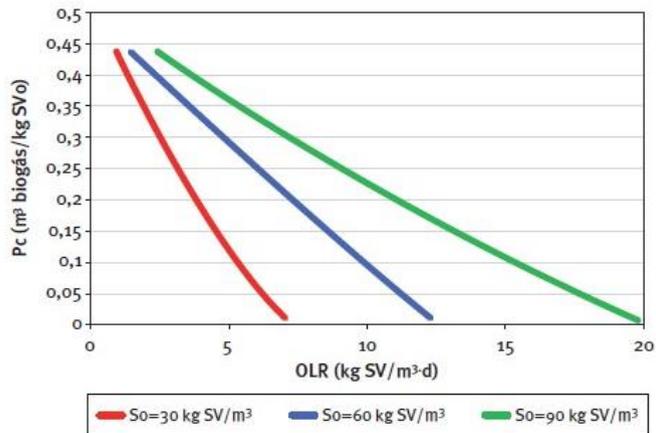


Fig. 5.3. Producción de biogás ( $\text{m}^3/\text{kg SV}_0 \cdot \text{día}$ ) con la evolución de la carga orgánica ( $\text{kg SV}/\text{m}^3 \text{ digestor} \cdot \text{día}$ ) [120]

En la Fig. 5.3 se observan algunos ejemplos del comportamiento de la carga orgánica en función de la materia orgánica presente en el residuo a tratar ( $S_0$ ). Si la velocidad de carga orgánica es demasiado baja, la actividad de las bacterias se verá alterada, provocándose incluso la inactividad total o muerte de las mismas por la falta de sustrato, por lo que la presencia de  $\text{CH}_4$  en el biogás producido sería muy reducida. Por el contrario, si la OLR es demasiado alta podría producirse una sobrecarga en el sistema, y conllevar a un aumento en la cinética de las reacciones que haga que se genere una mayor cantidad de  $\text{CO}_2$ .

Un sustrato puede ser considerado adecuado para su valorización energética en forma de biogás, cuando sus características técnicas se encuentran entre los valores indicados en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Características técnicas más adecuada para la óptima digestión anaerobia de los residuos. *Adaptado de [121].*

<b>Parámetros</b>	<b>Rangos óptimos</b>
Sólidos Totales – ST (%)	10,0 – 20,0
Humedad - W (%) <sup>(1)</sup>	80,0 – 90,0
Sólidos Volátiles – SV (% sb ST) <sup>(2)</sup>	> 60,0
Balance C/N	20– 30

<sup>(1)</sup> No especificada. Necesaria para la fermentación, pero no transformable en biogás.

<sup>(2)</sup> Sólidos volátiles respecto al de sólidos totales (% sb ST).

Los residuos de origen animal, como el purín porcino, tienen un contenido de sólidos totales inferior al 10 %, mientras que otros residuos pueden incluso superar el 20 % ST, como por ejemplo, la cascarilla de arroz con un 88,0% ST o los residuos de la industria cárnica con aproximadamente un 53,0 % ST [121]. El agua contenida en los residuos no se convierte en biogás. Sin embargo, su presencia es fundamental para el desarrollo de la etapa fermentativa de los residuos. Por ello se debe de alcanzar un equilibrio entre la producción de biogás asociada al aporte de sólidos, y la humedad necesaria para la digestión.

En cuanto al contenido de sólidos volátiles se estima que valores inferiores al 60% respecto del contenido de sólidos totales, hacen que los sustratos no sean buenos candidatos para ser digeridos [122]. Un contenido de SV adecuado es fundamental para obtener un alto rendimiento en metano.

Una ratio C/N comprendida entre 20 – 30 se considera adecuada para obtener la degradación óptima del residuo o mezcla de residuos introducidas en el digester. Valores inferiores implican un exceso de nitrógeno y posibles problemas de inhibición por amoníaco. No obstante, valores superiores de hasta 70, no crean problemas importantes, debido a la tasa de transformación celular de los microorganismos anaerobios [122].

### 5.1.2. Tipos de digestores anaerobios

Con carácter general, los digestores anaerobios se pueden clasificar según el sistema

de carga, en digestores continuos o discontinuos; y según el estado de la biomasa bacteriana dentro del digestor, en sistemas con microorganismos en suspensión y sistemas con microorganismos adheridos a superficies fijas o móviles.

Los digestores continuos han sido los más estudiados en los últimos años, y dado que la carga y descarga de sustrato se realiza de forma continua, tienen un rendimiento mucho mayor que el dado en los digestores en discontinuo.

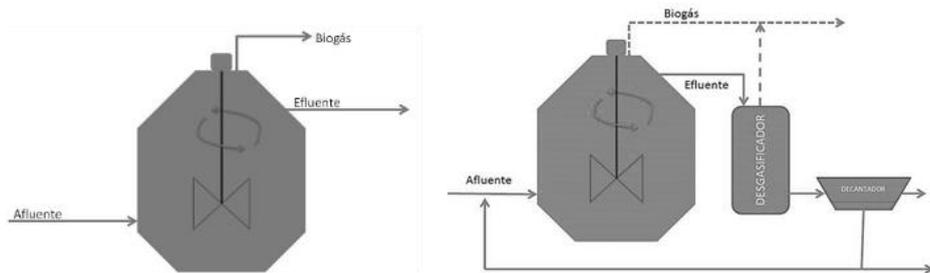


Fig. 5.4. Esquema de digestor continuo de mezcla completa (izda.) y digestor continuo de mezcla completa con recirculación (drcha.)

La Fig. 5.4 muestra el esquema de un digestor en continuo de mezcla completa sin y con recirculación en el sistema. Los reactores de mezcla completa mantienen una distribución homogénea de la mezcla (residuo + microorganismos) mediante la agitación continua de la misma con un sistema de hélices o palas situadas en el interior del reactor, evitándose la aparición de problemas de decantación y aumentando la capacidad de producción de biogás.

De cara al tratamiento de los residuos agrícolas de invernadero, y debido a la sencillez técnica de los reactores mostrados en la figura, se podría plantear el empleo de estos reactores para la evaluación del potencial de generación de biogás asociado a los residuos agrícolas de invernaderos estudiados en esta tesis doctoral.

Los reactores de mezcla completa sin recirculación no ofrecen problemas de diseño y son los más utilizados de cara a valorizar residuos por la vía biológica. Comparado con otros reactores, llevan asociado un tiempo de retención más alto, debido a que la concentración de cualquier especie que se mantiene en el reactor en régimen estacionario es la misma que la que se pretende conseguir en el efluente.

Para el caso de los reactores de mezcla completa con recirculación, o también denominados reactores anaerobios de contacto, se contaría además de con un digestor como el descrito anteriormente, con un desgasificador y un decantador para tratar el efluente del sistema. El residuo decantado se recircularía nuevamente al reactor, optimizándose de esta forma la producción de biogás, y la minimización en la producción del digestato.

La adecuación del uso de un tipo u otro de digestor para el tratamiento de los residuos, dependerá de la cantidad de carga orgánica asociada al sustrato alimentado.

Otras cuestiones que considerar a la hora de seleccionar un tipo u otro de reactor adecuado a la tipología de residuos a tratar, serían el capital disponible para la inversión; la calidad el biogás que se quiere generar; la materia prima que se va a introducir en el digestor (caudal, cantidad de sólidos volátiles y digestibilidad); el número de digestores a instalar; y el aislamiento de los reactores, entre otros.

### 5.1.3. Consideraciones para la implantación de una planta de digestión

Cuando se plantea la instalación de una planta de generación de biogás a partir del uso de residuos, hay que considerar cuatro etapas fundamentales:

- **Pretratamiento de la materia prima alimentada** al proceso, para adecuar sus características a las necesidades de la digestión.
- **Proceso biológico anarobio** en el que la fracción orgánica biodegradable del sustrato tratado es transformada por microorganismos en biogás y biosólido (digestato).
- **Postratamiento del biosólido** para adaptar sus características a las exigidas en la legislación en función del uso final del mismo.
- **Tratamiento y utilización del biogás obtenido** para eliminar aquellos compuestos necesarios (agua, ácido sulfhídrico, dióxido de carbono, etc.) dependiendo de la aplicación a la que se destine.

A pesar de que el núcleo principal de una instalación de biogás es el digestor, los sistemas de tratamiento de las entradas y salidas de éste, son de vital importancia

para asegurar el cumplimiento de los objetivos perseguidos.

En el caso de las operaciones de pretratamiento del sustrato, éstas dependerán del origen y del estado físico en el que se encuentre (líquido o sólido). Para el tratamiento de residuos como los evaluados en este trabajo, de carácter sólido, las operaciones consideradas serán principalmente de carácter físico. La Tabla 5.6 presenta los pretratamientos de sustratos sólidos más comúnmente llevados a cabo en función del objetivo que se persiga.

En cuanto al digestato obtenido, no considerado como un residuo debido a sus posibles aplicaciones, el postratamiento de éste se centra en la reducción de su contenido en agua y de su materia orgánica. En este caso, cabe resaltar que los tratamientos térmicos permiten, en general, conjuntar la reducción de volumen, la estabilización y la desinfección, ya que del proceso de digestión se deriva un digestato no estabilizado que debe de gestionarse según la legislación aplicable.

En el caso de hacer uso de tratamientos físicos para la adecuación del biosólido, éste podría ser utilizado como enmienda orgánica al terreno, como materia para su posterior compostaje, o como combustible similar a la madera o al lignito, aunque este último uso en la práctica es menos conocido.

El biogás generado de la digestión de los residuos no es totalmente puro (vapor de agua, polvo, gases traza, etc.), por lo que debe ser acondicionado en consonancia con su aplicación final.

En la Tabla 5.7 se muestra una batería de tecnologías existentes para el tratamiento del biogás generado en el proceso de digestión, así como los aspectos más relevantes asociadas a las mismas.

El biogás puede ser empleado en aplicaciones de combustión, generación de electricidad, integración en la red de gas natural, combustible para vehículos y como combustible para pilas de combustible, exigiéndose un menor grado de refinamiento para aplicaciones en procesos de combustión, y una mayor calidad para su uso en pilas de combustible.

Tabla 5.6. Pretratamiento de sustratos sólidos en función del objetivo que se persiga [123].

<b>Objetivo</b>	<b>Operación o procesos</b>
Eliminación de fracciones no deseadas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Separación magnética (materiales férricos y aluminio)</li> <li>• Separación electrostática (separación de vidrios, plásticos, metales)</li> </ul>
Adecuado tamaño de partícula	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reducción de tamaño (adecuación de tiempos de residencia y facilitar la interacción con microorganismos)</li> <li>• Separación por tamaño (cribado)</li> <li>• Separación por densidad (materiales ligeros, papel, metales, etc.)</li> </ul>
Adecuación del flujo de entrada	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Calentamiento/ enfriamiento (adecuación a la temperatura del digestor)</li> <li>• Mezcla con otros efluentes (co-digestión)</li> <li>• Mezcla con flujos de recirculación (en digestores con recirculación)</li> <li>• Acidificación (en caso necesario, previo al digestor)</li> <li>• Dilución/ concentración de materia orgánica (adaptación a las características del digestor)</li> </ul>

Tabla 5.7. Tecnologías para el postratamiento del biogás en función del objetivo que se persiga.

<b>Objetivo</b>	<b>Método de limpieza</b>	<b>Aspectos relevantes</b>
	Separación criogénica	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevados costes de inversión y operación</li> <li>• Aplicaciones experimentales</li> </ul>
	Lavado con agua	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Eficiencias del 90 – 95%</li> </ul>
<b>Eliminación de CO<sub>2</sub></b>	Lavado con disolventes orgánicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Eficiencias del 99 %</li> <li>• Más costoso que el lavado con agua</li> </ul>
	Carbón activo	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Eficiencias elevadas</li> <li>• Costes de operación elevados</li> </ul>
	Separación por membranas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Costes elevados (altas presiones)</li> <li>• Pérdidas de CH<sub>4</sub></li> </ul>

<b>Eliminación del agua</b>	Absorción en sílica gel o $Al_2O_3$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Costes de operación elevados</li> </ul>
	Absorción en glicol o sales higroscópicas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Costes de operación elevados</li> <li>• Recuperación de las sales utilizadas</li> </ul>
	Refrigeración	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Método más utilizado (condensación del agua)</li> <li>• Elevado coste energético para obtener altas eficiencias</li> </ul>
<b>Eliminación del <math>H_2S</math></b>	Carbón activo	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reducción de eficiencia con el tiempo (saturación del material)</li> <li>• Costes de operación elevados (mejor eficiencia a altas presiones)</li> </ul>
	Adición de sales férricas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Operación sencilla</li> <li>• Reducción hasta valores inferiores a 150 ppm</li> <li>• Exceso de <math>Fe^{3+}</math> disminuye producción de biogás</li> </ul>
	Desulfuración biológica	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reducción hasta valores inferiores a 50-100 ppm</li> <li>• El biogás debe oxigenarse previo a este tratamiento (2 - 6% vol. <math>O_2</math>)</li> </ul>
	Lavado con soluciones de aminas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevados costes de operación</li> <li>• También elimina <math>CO_2</math></li> </ul>
	Lavado con soluciones alcalinas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Inhibe de la corrosión y formación de espumas</li> <li>• Elevado consumo de energía</li> </ul>
	Lavado con NaOH	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Generación de un residuo final que hay que eliminar</li> </ul>
<b>Eliminación de gases trazas</b>	Carbón activo	<ul style="list-style-type: none"> <li>• El método más empleado</li> <li>• Eficiencias mayores al 95%</li> <li>• Disminución de la eficiencia con el tiempo (saturación del material)</li> <li>• Costes elevados (altas presiones)</li> </ul>
	Adsorción sílica gel	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Eficiencias superiores al 98%</li> <li>• En aplicaciones experimentales</li> </ul>
	Absorción en disolvente orgánicos no volátiles	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rangos de eliminación de hasta el 60%</li> <li>• En desarrollo</li> </ul>

#### 5.1.4. Modelos predictivos de producción de biogás

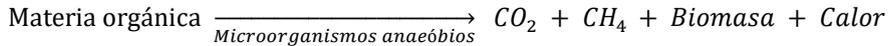
Los modelos de producción de biogás son herramientas que permiten estimar a partir de una serie de parámetros de entrada apropiados y de datos de campo, la cantidad de biogás o de la fracción de  $\text{CH}_4$  generada durante la digestión de un volumen de residuos determinado.

El objetivo principalmente perseguido por estos modelos es describir de forma sencilla y simplificada, las complejas reacciones que tienen lugar durante la descomposición de la materia orgánica contenida en los residuos alimentados a un digester [124]. Los resultados obtenidos de la aplicación de los modelos de predicción, independientemente de la complejidad del modelo utilizado; y las medidas en campo, pueden diferir en mayor o menor grado debido a diferentes causas, entre las que se pueden destacar, la suposición de que la composición de los residuos alimentados es homogénea, de que todo el biogás generado es recolectado, que la temperatura de operación no se ve alterada, y que el mezclado en el interior del reactor es completo [125]. Sin embargo, el uso de estos modelos también lleva asociada una serie de ventajas, siempre que se apliquen considerando sus limitaciones y las desviaciones que pueden arrojar respecto del valor que verdaderamente se da en una instalación real.

La estimación del volumen de biogás producido en función de la cantidad de residuo alimentado, también denominado *potencial de producción de biogás*, *índice potencial de biodegradabilidad anaerobio* o *biomethane potential (BMP)*, se lleva a cabo en la mayoría de los casos, a partir del uso de ecuaciones estequiométricas que describen la degradación de la materia orgánica introducida con el paso del tiempo, y cuyo ajuste se realiza a partir del conocimiento de la composición de los residuos alimentados y de su contenido en materia orgánica.

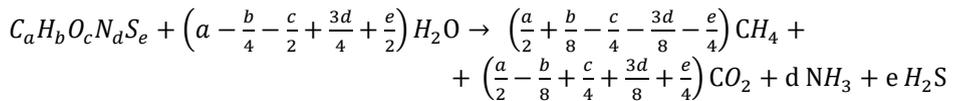
Las reacciones en las que intervienen microorganismos vivos suelen ser por lo general, homogéneas y elementales [125], y para que tengan lugar es preciso que el sustrato contenga fuentes nutritivas, tales como carbono (C), nitrógeno ( $\text{N}_2$ ), oxígeno ( $\text{O}_2$ ), hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) y fósforo (P); y que exista un foco de energía (materia orgánica) para el crecimiento de los microorganismos. Éstos son los responsables de generar gases ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , etc.) fácilmente separables de la fase líquida del proceso. La Ecuación 5.1 muestra la reacción global y simplificada de un proceso anaerobio.

Ecuación 5.1. Ecuación global y simplificada de un proceso de digestión anaerobia.



Una de las ecuaciones estequiométricas más conocidas y empleadas en el campo de la digestión anaerobia, es la *ecuación de Buswell – Mueller mejorada por Boyle* (Ecuación 5.2). Dicha ecuación permite calcular de forma simplificada, el rendimiento teórico de producción del CH<sub>4</sub> y del CO<sub>2</sub>, además de las concentraciones correspondientes de otros componentes minoritarios generados durante el proceso, como el NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>S, a partir del término C<sub>a</sub>H<sub>b</sub>O<sub>c</sub>N<sub>d</sub>S<sub>e</sub> [126]–[128].

Ecuación 5.2. Ecuación de Buswell – Mueller mejorada por Boyle.



Como se observa, en dicha ecuación la materia orgánica presente en el sustrato alimentado, expresada como una combinación de C, H, O, N y S, sufre una descomposición completa, permitiendo de esta forma estimar la **máxima producción potencial teórica de biogás** asociada a la digestión de un residuo en particular. La aplicación de esta ecuación proporciona información útil de cara a comparar el potencial de diferentes materiales en función de su composición. No obstante, cabe resaltar que los resultados obtenidos a partir de ella serán una sobreestimación del rendimiento real del gas obtenido, pues el sustrato estará formado por una mezcla de materiales complejos (lignina, hemicelulosa, celulosa, etc.) que no admitirá la fermentación total de la corriente alimentada [129].

La Tabla 5.8 presenta los rendimientos teóricos de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> obtenidos para diferentes tipos de sustratos a partir de la ecuación de Buswell-Mueller modificada, y de la composición elemental de cada uno de ellos [121].

Tabla 5.8. Rendimientos teóricos de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> de diferentes sustratos.

Residuos	CH <sub>4</sub> (% v/v)	CO <sub>2</sub> (% v/v)
Purín	65,90	30,40
Alperujo	53,00	45,90
Pulpa de pera	50,30	48,80
Paja de cereal	54,00	45,50
Pulpa de remolacha	49,10	49,70
Maíz ensilado	57,80	41,40
Residuos cármicos	67,10	29,20
Lodos depuradora	60,50	36,80

El potencial bioquímico de metano o BMP es un indicador experimental de la cantidad máxima de CH<sub>4</sub> producido por cantidad de sólidos volátiles (SV) introducidos en el digestor, utilizado para estimar la biodegradabilidad del sustrato y diseñar y operar reactores anaerobios. En la práctica, este valor se obtiene incubando la materia prima a 52 °C (termofílica) o a 35 °C (mesofílica) y dejándola fermentar en lotes. Transcurrido un tiempo de retención se mide el volumen de biogás producido y se determina la cantidad de CH<sub>4</sub> y de CO<sub>2</sub>.

Teóricamente este índice puede ser calculado a partir del carbono contenido en el sustrato (C<sub>%ST</sub>), la degradación de la materia orgánica (Degradabilidad%) y el rendimiento teórico de metano (CH<sub>4%</sub>) obtenido de la Ecuación 5.2.

Ecuación 5.3. Estimación del potencial teórico del metano (BMP) [121].

$$BMP_{Cálculado} \left( m^3 CH_4 / kg SV \right) = \left( \left( \frac{C_{\%ST}}{100} \right) \cdot \left( \frac{Degradabilidad\%}{100} \right) \cdot \left( \frac{CH_{4\%}}{100} \right) \cdot \left( \frac{ST}{SV} \right) \right) \cdot 1,867$$

De esta forma, y a partir de la ecuación anterior, es posible estimar el valor del potencial teórico del metano, de no ser posible llevar a cabo ensayos experimentales.

Para conocer la degradabilidad del proceso, y por tanto, la degradación de la materia

orgánica asociada al sustrato digerido, se emplea la *fórmula matemática de Chandler modificada por Kayhanian y Tchobanoglous* [130]. Para ello es preciso conocer el porcentaje de lignina presente en el sustrato a tratar. Este valor puede ser obtenido de forma experimental a través de un análisis específico de este parámetro, o puede ser estimado a partir de valores bibliográficos representativos de sustratos semejantes a los que se estén evaluando en un determinado momento.

Ecuación 5.4. Fórmula matemática de Chandler modificada [130].

$$\text{Degradabilidad (\%)} = 100 - 5,41 \cdot (\% \text{ Lignina})^{0,76}$$

La Tabla 5.9 presenta una comparativa entre los valores del BMP obtenidos para diferentes residuos a partir de la Ecuación 5.3, y los registrados en distintos ensayos de laboratorio.

Como se observa, el BMP asociado a residuos cárnicos, lodos de depuradora, paja de cerea y purín, presentan una correlación acorde con sus características químicas, siendo apropiados para la producción de metano como monosustrato o sustrato individual, siempre y cuando en pruebas experimentales no se produzca inhibición.

Sin embargo, otros sustratos, como el alperujo, el maíz ensilado, y la pulpa de remolacha muestran diferencias más acusadas entre los valores teóricos obtenidos y los medidos en laboratorio (Fig. 5.5). Estas diferencias pueden ser causadas por la variabilidad de los residuos (contenido en lignina, que afecta a la biodegradabilidad) y por la propia simplificación del modelo, el cual resulta difícil ajustar para unos residuos que presentan características diferentes. Además, hay que tener en cuenta que el potencial bioquímico de metano medido en ensayos de laboratorio considera la influencia de factores como la temperatura, el tiempo de retención, y la carga orgánica; los cuales influyen en el proceso de digestión anaerobia, y no están contemplados dentro del modelo teórico definido.

Cada vez existen un mayor número de modelos a utilizar, y éstos resultan cada vez más y más complejos. Sin embargo, no por ser más complejos son necesariamente mejores. El nivel de complejidad depende de la finalidad perseguida por el modelo y de la información que vaya a ser tratada [131].

Tabla 5.9. Comparativa BMP  $\text{C}\text{á}\text{l}\text{c}\text{u}\text{l}\text{a}\text{d}\text{o}$  (Ecuación 5.3) y BMP experimental obtenido de diversos ensayos de laboratorio [121].

Residuos	BMP $\text{C}\text{á}\text{l}\text{c}\text{u}\text{l}\text{a}\text{d}\text{o}$	BMP $\text{E}\text{x}\text{p}\text{e}\text{r}\text{i}\text{m}\text{e}\text{n}\text{t}\text{a}\text{l}$
Purín	0,345	0,347
Alperujo	0,065	0,089
Pulpa de pera	0,236	0,250
Paja de cereal	0,240	0,243
Pulpa de remolacha	0,322	0,360
Maíz ensilado	0,385	0,323
Residuos cárnicos	0,574	0,600
Lodos depuradora	0,322	0,330

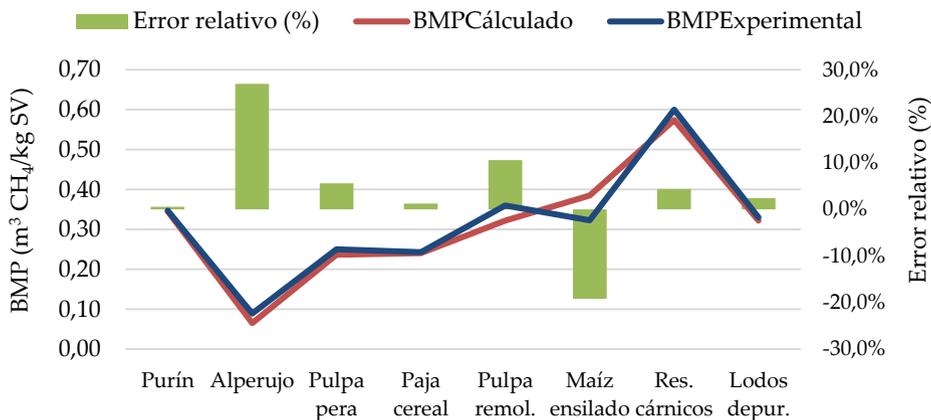


Fig. 5.5. BMP  $\text{C}\text{á}\text{l}\text{c}\text{u}\text{l}\text{a}\text{d}\text{o}$  vs. BMP  $\text{E}\text{x}\text{p}\text{e}\text{r}\text{i}\text{m}\text{e}\text{n}\text{t}\text{a}\text{l}$  asociado a la digestión anaerobia de distintos residuos. Estimación del error relativo.

De esta forma, dado que los modelos más sencillos predicen la producción de biogás mediante la resolución algebraica de ecuaciones empíricas sin tener en cuenta las reacciones bioquímicas fundamentales que intervienen en el proceso; y dado que son aceptables cuando se conoce la composición química de los residuos o mezclas de residuos a tratar; para este caso en particular, se hará uso de modelos teóricos

simples y comunes, como los descritos en este apartado.

### **5.1.5. Co-digestión anaeróbica de residuos**

El término co-digestión hace referencia a la digestión conjunta de dos o más sustratos de diferente origen, aprovechando los beneficios asociados a las mezclas de residuos para compensar las carencias de cada uno de los sustratos por separado. Con ello, se persigue mejorar los perfiles de la digestión, haciéndolos más eficientes respecto a los que se obtendrían del procesado de los residuos de forma individual.

La co-digestión resulta una metodología aconsejable cuando los residuos son muy heterogéneos, pues combinándolos con otros sustratos se pueden llegar a amortiguar las variaciones asociadas a su composición, aumentando la producción y calidad del biogás obtenido en comparación con el que se derivaría de la digestión de cada sustrato por separado [132]. Además de lo anterior, la co-digestión permite compartir instalaciones de tratamiento y unificar los métodos de gestión empleados en este tipo de instalaciones, lo que reduce los costes de inversión y explotación, haciendo que este tipo de plantas sean más económicamente más atractivas.

A día de hoy, se han conseguido buenos resultados para mezclas de residuos ganaderos con varios tipos de residuos de la industria de carne y mataderos, consiguiendo altas producciones de metano (47 Nm<sup>3</sup>/t residuo); con la co-digestión de lodos de depuradora y la fracción orgánica de residuos municipales; la mezcla de estos últimos con aguas residuales urbanas; y la co-digestión de fangos de depuradora y residuos de frutas y verduras [133].

Sin embargo, la digestión conjunta de los residuos también puede presentar algunos problemas, desde el punto de vista de la falta de nutrientes necesarios para el desarrollo de los microorganismos; o del excesivo contenido en sólidos, lo que podría ocasionar problemas mecánicos. Por este motivo, residuos que presenten una buena aptitud frente a estas características, se complementarán de forma adecuada con aquellos que no las presenten.

La Tabla 5.10 presenta, a modo de ejemplo, las características asociadas a cada uno de los sustratos indicados, con objeto de seleccionar la combinación de residuos más acertada de cara a llevar a cabo la co-digestión de los mismos.

Tabla 5.10. Análisis de las características de ciertos sustratos para evaluar la complementariedad de los mismos de cara a su co-digestión. *Adaptado de [131].*

	<b>Residuos ganaderos</b>	<b>Lodos de depuradora</b>	<b>foRSU</b>	<b>Residuos industria alimentaria</b>
<b>Micro y macronutrientes</b>	Alto	Alto	Bajo	Bajo
<b>Relación C/N</b>	Bajo	Medio	Alto	Alto
<b>Alcalinidad</b>	Alto	Medio	Bajo	Bajo
<b>Biodegradabilidad</b>	Bajo	Medio	Alto	Alto

La digestión anaerobia como medio de valorización para la generación posterior de energía térmica, no es una tecnología muy desarrollada a nivel industrial. Sus mayores aplicaciones van encaminadas al aprovechamiento del biogás producido para la generación de energía eléctrica.

El objetivo principal en este estudio es evaluar la adecuación de la digestión como medio para producir un combustible gaseoso que se integre posteriormente en la operación diaria de una instalación industrial, para la sustitución de parte del combustible tradicionalmente utilizado. En este sentido, la novedad de este estudio se pone de manifiesto. De la misma manera, la evaluación de la digestión mono-sustrato o de la co-digestión de una mezcla de residuos agrícolas procedentes de invernaderos semejante a la analizada en este trabajo, no se ha visto reflejada hasta el momento en ninguna investigación, si bien pueden encontrarse experiencias con residuos agrícolas de otra categoría al analizado, entre los que se incluyen el orujo, el raspón, la paja de cebada o el maíz [134].

En el capítulo 5 de esta tesis doctoral, se describe la metodología desarrollada para evaluar el potencial que presentan los RAI para producir un biogás con características combustibles mediante la digestión individual o conjunta con otros sustratos previamente seleccionados. Esta evaluación se lleva a cabo desde un punto de vista teórico mediante el empleo de una serie de ecuaciones y fórmulas matemáticas como las presentadas en apartados anteriores, de cuyos resultados se valore el interés de la utilización de esta tecnología como método para la llevar a cabo la valorización de estos residuos.

## 5.2. Desarrollo experimental

Con el propósito de evaluar la aptitud que presentan los RAI para ser digeridos mediante un proceso anaerobio, y teniendo presente que el método seleccionado para ello se basará en la **aplicación de modelos teóricos simples**, se define un plan de trabajo a partir del cual se conseguirá la información suficiente para valorar el potencial que presentan dichos residuos para ser valorizados mediante el uso de esta tecnología.

El procedimiento de trabajo se divide en dos escenarios. El primero de ellos se centra en la *evaluación del comportamiento teórico experimentado por los RAI* cuando se plantea una *digestión individual* de los mismos, es decir, cuando éstos no se mezclan con otros sustratos previo a su alimentación en el proceso de digestión; y el segundo se basa en el *análisis de la digestión conjunta de los RAI con otros residuos de características complementarias* con objeto de favorecer la calidad del biogás generado, y de definir una mezcla de sustratos como alternativa eficiente a la digestión anaerobia individual.

### 5.2.1. Evaluación de la digestión anaerobia de los RAI

La evaluación de la aptitud de los RAI para ser procesados como mono-sustrato mediante digestión anaerobia, se plantea como se muestra en procedimiento de trabajo de la Fig. 5.6.

La primera fase definida en la metodología corresponde a la *recepción y acondicionamiento de los RAI* previo a la caracterización química de éstos en los laboratorios de la ETSI. Este acondicionamiento es función del tipo de análisis que vaya a ser llevado a cabo sobre cada una de las muestras de residuo consideradas. En este caso en particular, dicha caracterización se basa en un **análisis elemental** (C, H, N, O) **incluyendo S y Cl**; y en un **análisis inmediato**, correspondiente a la determinación del contenido de sólidos volátiles (SV), cenizas (Cz), y humedad (W)), de las distintas muestras de residuo consideradas; quedando definido en la correspondiente norma de preparación de muestras [135], los requerimientos que deben de cumplir éstas previo al análisis de las mismas.

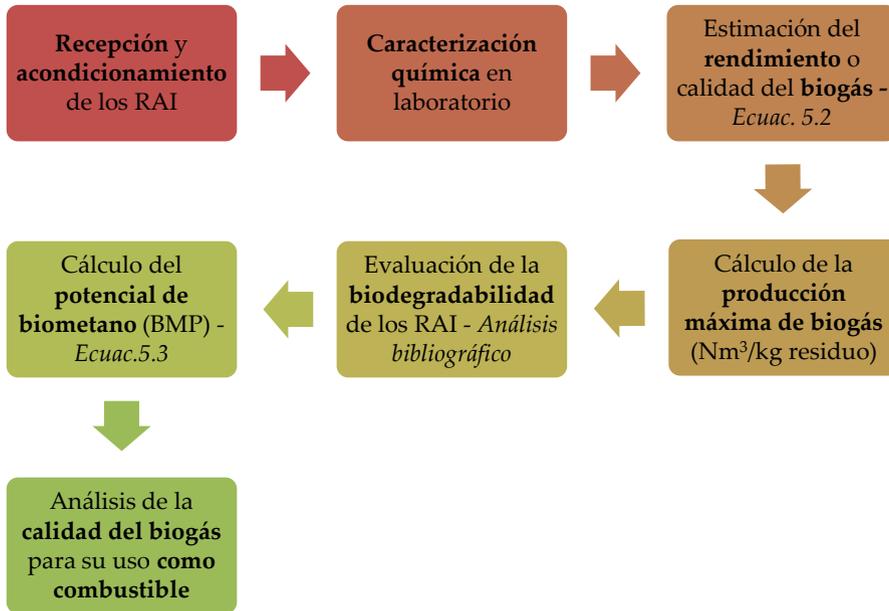


Fig. 5.6. Metodología de trabajo desarrollada para evaluar el potencial que presentan los RAI para ser valorizados mediante digestión anaerobia.

A partir de la caracterización química de los residuos es posible conocer su adecuación para ser usados como sustratos en un proceso de digestión. Para ello, previo a la aplicación de los modelos teóricos correspondientes, se deben estimar y analizar los parámetros característicos definidos para evaluar este aspecto, tales como el contenido de sólidos totales (% ST); la humedad (% W); los sólidos volátiles presentes en el residuo (% SV sb ST); y la relación C/N (Tabla 5.5).

El conocimiento de estos parámetros es suficiente para la *estimación del rendimiento de CH<sub>4</sub> y de CO<sub>2</sub>* asociado a la producción de biogás a partir de los RAI analizados. Así, se desarrollan los cálculos oportunos siguiendo la ecuación estequiométrica de Buswell-Mueller modificada (Ecuación 5.2), asumiendo en un primer momento que, la degradación de los residuos introducidos en el digestor va a ser completa. A partir de los resultados obtenidos del uso de esta ecuación, y dado que se asume la digestión completa de los RAI, se obtiene la *máxima producción teórica de biogás*

(Nm<sup>3</sup>/kg RAI introducido).

El conocimiento de la biodegradabilidad asociada a un sustrato es importante para obtener unos resultados representativos de la realidad del procesado de un residuo. En este caso particular, un análisis bibliográfico permite asociar un *grado de degradabilidad* adecuado al tipo de residuo evaluado en este trabajo. A partir de los valores obtenidos de bibliografía, basados en la cantidad de lignina asociada a los residuos de tipos hortícola [136], y aplicando la *fórmula matemática de Chandler modificada* (Ecuación 5.4), se obtiene un **valor medio característico** para este tipo de residuos.

Con este valor, y una vez conocido el rendimiento de CH<sub>4</sub> del biogás producido, es posible estimar *el máximo potencial de biometano o BMP<sub>Máx.</sub>* asociado a los RAI haciendo uso de la Ecuación 5.3. Este parámetro representará la máxima producción de metano si los residuos se mantuviesen durante un tiempo infinito retenidos en el reactor, es decir, si se otorgara al proceso un tiempo suficiente como para llevar a cabo la eliminación completa de los sólidos volátiles contenidos en los RAI.

En una planta real, este tiempo está limitado por las condiciones del proceso, por lo que, para obtener unos valores de BMP más afines a la realidad, es necesario seleccionar un conjunto de parámetros físicos condicionantes finales de la calidad y cantidad de biogás generado. Estos parámetros serán:

- La temperatura de operación, para lo cual se necesita establecer el modo de operación de la planta (caudal de sustrato, n<sup>o</sup> de digestores, tipo de digestores, disposición en planta, etc.).
- Tiempo de retención hidráulico (THR).
- Grado de eliminación de sólidos volátiles (% SV eliminados).

Una vez seleccionado el número de digestores utilizados para el procesado del caudal de RAI definido, el tiempo de retención hidráulico (THR) en ambos digestores será fijado haciendo uso de *curva Temperatura (°C) – Periodo de digestión (días)* que se muestra en la Fig. 5.7.

Conocido el periodo de digestión total de los residuos o TRH, la **cantidad de sólidos volátiles eliminados durante el proceso** (% SV eliminados) puede ser estimada haciendo uso de la Fig. 5.2 mostrada en el apartado anterior.

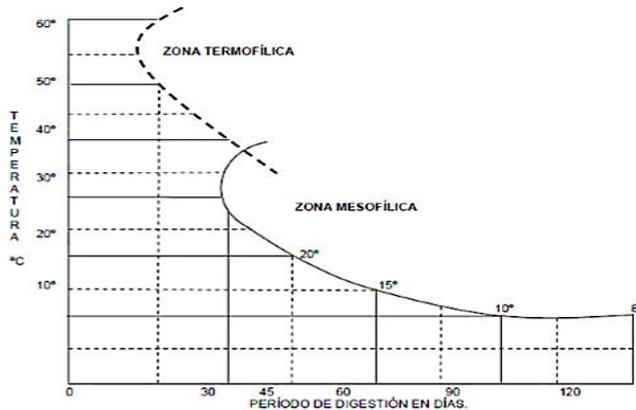


Fig. 5.7. Periodo de retención del sustrato en función de la temperatura de operación en el digestor.

La aplicación de la Ecuación 5.3 para la estimación de un BMP representativo de los RAI ( $BMP_{RAI}$ ), conlleva aceptar **las siguientes asunciones**:

- El residuo introducido al proceso está constituido únicamente por C, H, O, N y S.
- Los productos obtenidos de la digestión de los RAI serán  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$  and  $H_2S$ .
- La temperatura de operación permanecerá constante.
- Régimen de operación será en mezcla perfecta.
- El grado de eliminación de sólidos volátiles asociado a los residuos dependerá del tiempo de retención del sustrato en él o los reactores, y seguirá el comportamiento descrito por la curva correspondiente representada en la Fig. 5.2.

Una vez realizados los cálculos pertinentes, se evalúa la *calidad energética* asociada al biogás obtenido del estudio de digestión, de cara a ser empleado en la planta de cementos objeto de estudio en esta tesis, como combustible sustituto al coque de petróleo. Para ello, se estima a partir del rendimiento del gas generado, el poder calorífico inferior del biogás o  $PCI_{Biogás}$  expresado en  $kJ/Nm^3$ .

De forma complementaria se estima el *volumen de digester o digestores* necesarios para llevar a cabo de forma eficiente la digestión de los RAI, así como la *velocidad de carga orgánica o ORL* asociada al proceso de digestión, valor que indicará la adecuación de las condiciones de operación establecidas para el procesamiento de los residuos.

## 5.2.2. Evaluación de la co-digestión anaerobia de los RAI

Con el propósito de analizar el efecto asociado de la co-digestión de los RAI sobre la calidad de biogás generado, se establece el procedimiento de trabajo mostrado en la Fig. 5.8.

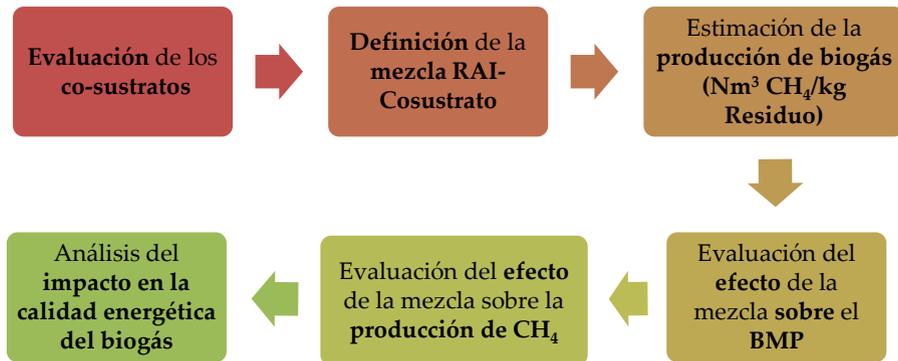


Fig. 5.8. Metodología establecida para la evaluación de la co-digestión anaerobia de los RAI.

La *selección de cosustratos* parte de la evaluación de los parámetros fundamentales asociados a cada uno de los sustratos, con objeto de conocer la complementariedad de cada uno de ellos sobre los RAI a procesar. Estos parámetros son la cantidad de sólidos totales (ST), el contenido de sólidos volátiles (SV), y el BMP representativo de cada uno de ellos; y serán obtenidos de un análisis bibliográfico realizado específicamente para tal fin. A partir de esta información, se seleccionarán aquellos residuos que parezcan a simple vista, los más acertados para la constitución de una mezcla de sustratos adecuada para favorecer la producción y calidad del biogás generado respecto al obtenido de su digestión individual.

Tras esta fase de selección de residuos, se definen las *mezclas a evaluar*, estableciendo además de la combinación de cada uno de ellos, las proporciones en las cuales lo harán. La mezcla se plantea de forma que únicamente se considere la combinación de dos residuos (RAI + Cosustrato), en una proporción que maximice el empleo de los residuos agrícolas. En este sentido, se plantea analizar el efecto de la mezcla RAI + Cosustrato = 90/10, donde un 90% de la combinación esté formada por RAI y el 10% restante por un sustrato complementario.

Para el cálculo de la *producción de biogás asociada al proceso de co-digestión*, se utilizará la Ecuación 5.5, obtenida del modelo de Boyle.

Ecuación 5.5. Fórmula para el cálculo del potencial de biogás ( $m^3 CH_4/kg$  Residuo) asociado a la co-digestión de residuos [121].

$$CH_4 \left[ \frac{m^3 CH_4}{kg \text{ resid}} \right] = SV_1 \left[ \frac{kg \text{ SV}}{kg \text{ resid}} \right] \cdot BMP_1 \left[ \frac{m^3 CH_4}{kg \text{ SV}} \right] + SV_2 \left[ \frac{kg \text{ SV}}{kg \text{ resid}} \right] \cdot BMP_2 \left[ \frac{m^3 CH_4}{kg \text{ SV}} \right]$$

Donde,  $SV_1$  y  $SV_2$  corresponde a la cantidad de sólidos volátiles (SV) asociados a los residuos 1 y 2, respectivamente, que constituyen la mezcla; y  $BMP_1$  y  $BMP_2$ , al potencial de biometano relacionado a cada uno de ellos.

A partir de estos resultados se evalúa el *efecto* que provoca la digestión de la/s mezcla/s definidas *sobre el potencial de metano* y sobre la *producción específica de  $CH_4$*  respecto a la digestión monosustrato. De la misma forma, se analiza el impacto de esta alternativa sobre la *calidad energética del biogás* finalmente obtenido de cara a su aprovechamiento en la planta de cementos.

### 5.3. Resultados y discusión

A lo largo del desarrollo de este trabajo de investigación, se han caracterizado en laboratorio un total de ocho muestras de RAI. Los resultados obtenidos del análisis

elemental e inmediato realizado sobre cada una de ellas se presentan en la Tabla 5.11.

Tabla 5.11. Características químicas de las muestras de RAI a digerir.

Muestra	C (% bs)	H (% bs)	N (% bs)	S (% bs)	O (% bs)	Cl (% bs)	Cz (% bs)	SV (% bs)
M-01	40,30	4,30	2,79	0,54	35,25	1,14	16,82	62,56
M-02	33,51	3,65	2,11	0,49	32,38	1,38	27,85	55,26
M-03	30,89	3,31	2,10	0,33	23,47	1,59	39,89	55,03
M-04	40,26	4,41	2,40	0,23	33,69	1,54	19,00	62,03
M-05	40,91	4,29	2,38	0,38	33,43	1,41	18,60	61,87
M-06	47,05	4,61	1,49	0,31	34,41	1,61	12,12	64,45
M-07	28,78	2,83	2,61	0,66	20,75	1,10	44,38	49,20
M-08	41,45	5,66	2,26	0,73	30,45	0,99	19,45	60,61

Como se comentó en el *Capítulo 2. Caracterización energética de los RAI*, el 85 % de la producción de los residuos agrícolas de invernadero están representados por las muestras M-01, M-02, M-04 y M-08, de características muy similares. No obstante, y con el propósito de analizar la influencia de la composición de los residuos sobre la calidad del biogás generado, se estima oportuno evaluar el potencial asociado a la digestión de cada una de las muestras de RAI analizadas.

La adecuación de los RAI para ser valorizados mediante este tipo de tecnología se evalúa a través del cálculo de una serie de parámetros característicos, como los presentados en la Tabla 5.5 del apartado anterior. Para el caso que nos ocupa, dichos parámetros muestran los siguientes valores.

Los resultados mostrados en la Tabla 5.12 dejan ver que los residuos agrícolas de invernadero no presentan en un primer momento, unas características adecuadas para ser digeridos de forma óptima en un digestor anaerobio. Con carácter global, si se analiza el valor promedio asociado a una mezcla de RAI representativa de su carácter estacional<sup>24</sup>, se comprueba que la **cantidad de sólidos totales (ST)** presentes en los mismos es **demasiado elevada** (aprox. 49 % de ST) respecto al rango

<sup>24</sup> Promedio obtenido considerando que la máxima representatividad de los RAI a lo largo de un año viene representada por las muestras M-01, M-02, M-04 y M-08.

considerado adecuado para este tipo de parámetro (10 – 20 % ST).

Tabla 5.12. Parámetros técnicos asociados a los RAI de cada a su digestión anaerobia.

Muestras	ST (%)	W (%)	SV (% sb ST)	Relación C/N
M-01	54,47	45,53	69,23	14,43
M-02	44,18	55,82	59,63	15,86
M-03	55,74	44,26	59,04	14,69
M-04	44,63	55,37	67,17	16,78
M-05	49,57	50,43	68,43	17,16
M-06	70,57	29,43	70,11	31,61
M-07	14,73	85,27	52,48	11,03
M-08	55,09	44,91	66,45	18,34
<b>Promedio</b>	<b>49,30</b>	<b>50,70</b>	<b>65,20</b>	<b>16,70</b>

No obstante, existen residuos con un alto porcentaje en sólidos totales, como, por ejemplo, la cascarilla de arroz, los residuos cárnicos, y la paja de cereal, que son utilizados en la actualidad como sustratos o cosustratos en este tipo de procesos. La cantidad de sólidos totales está asociada al contenido de agua presente en el residuo. Así, un grado de humedad elevado lleva asociado un contenido en sólidos totales bajo, y viceversa. De esta forma, **el establecimiento de un sistema de pretratamiento de los residuos enfocado al control del contenido en humedad, podría ser una opción acertada para reducir la cantidad de ST presente en los RAI, y aumentar de esta forma, la eficiencia del proceso de digestión.**

Si se presta atención a la **muestra M-07**, se puede comprobar como la cantidad de ST y la humedad (W), se encuentran dentro del rango óptimo establecido ( $ST_{M-07} = 14,70\%$ ;  $W_{M-07} = 85,3\%$ ), por lo que la digestión de los **RAI recolectados en la época del año para la cual esta muestra es representativa (noviembre, diciembre y enero), podría ser una opción a considerar si no se plantea llevar a cabo un pretratamiento de los RAI.**

En cuanto al **contenido de sólidos volátiles (SV) cabe señalar que su valor es superior al 60,0 % recomendado**, en todas las muestras recolectadas salvo en la M-

07, para la cual dicho contenido es próximo al 52,0 %. Una cantidad adecuada de SV es fundamental para asegurar un alto rendimiento en metano y, por tanto, para aceptar o no un residuo como sustrato en un proceso de digestión. Sin embargo, la proximidad del contenido de SV de la muestra M-07 al límite mínimo establecido, hace que se mantenga el interés de digerir los residuos recogidos en las épocas húmedas del año sin necesidad de someterlos a ningún tipo de tratamiento previo a su digestión. Para el resto de los residuos recolectados (representados en su mayoría por el valor promedio calculado), la digestión anaerobia puede resultar una alternativa atractiva, siempre y cuando se controle el nivel de humedad presente en los mismos o se utilicen como cosustratos junto a otros residuos complementarios.

En cuanto a la **relación C/N**, un valor bajo implica un contenido de nitrógeno elevado en el sustrato. Esto puede dar lugar a problemas durante la operación, pues la formación de  $\text{NH}_3$  hace que se originen inhibiciones en el proceso. En este caso en particular, los **valores resultantes son inferiores al límite inferior del rango óptimo** establecido (20 – 30), salvo para los residuos representados por la muestra M-06, para los cuales su valor es próximo al límite superior ( $C/N_{M-06} = 31,60$ ). En el supuesto de llevar a cabo una digestión de los RAI, se recomendaría considerar el control de la inhibición del proceso, lo cual podría minimizarse con la mezcla y alimentación de varios tipos de residuos de forma combinada.

### 5.3.1. Evaluación de la digestión anaerobia de los RAI

Una vez caracterizadas las distintas muestras de RAI recibidas a lo largo del desarrollo de este proyecto, y a pesar de conocer que estos residuos **no presentan una óptima aptitud para ser valorizados mediante un proceso de digestión**, salvo los recolectados en los meses más húmedos del año (muestra M-07), se plantea analizar la calidad del biogás que se obtendría si se llevase a cabo la digestión anaerobia de los mismos.

Hay que señalar que, aunque a priori no presenten unas características técnicas adecuadas para alcanzar una óptima digestión, éstos si pueden ser digeridos, aunque el rendimiento de metano en el gas generado no resulte ser tan elevado como el que se registraría en la digestión de residuos con mejores características que los evaluados en este proyecto.

La Tabla 5.13 presenta los resultados obtenidos tras aplicar la ecuación de Buswell –

Mueller modificada (Ecuación 5.2), haciendo uso de los resultados obtenidos de la caracterización química de los RAI en los laboratorios de la ETSI.

Tabla 5.13. Rendimientos teóricos del biogás generado durante la digestión anaerobia de los RAI.

Muestras	CH <sub>4</sub> (% v/v)	CO <sub>2</sub> (% v/v)	NH <sub>3</sub> (% v/v)	H <sub>2</sub> S (% v/v)
M-01	44,38	49,56	5,58	0,47
M-02	43,48	50,90	5,10	0,52
M-03	46,65	47,48	5,49	0,38
M-04	46,30	48,64	4,85	0,20
M-05	45,98	48,94	4,74	0,33
M-06	48,48	48,64	2,63	0,24
M-07	44,27	47,79	7,15	0,79
M-08	52,02	42,92	4,44	0,63
<b>Promedio</b>	<b>46,52</b>	<b>48,04</b>	<b>4,99</b>	<b>0,45</b>

Si se presta atención a los resultados conseguidos para cada una de las muestras evaluadas, puede comprobarse como **a pesar de existir ciertas diferencias en la composición química del residuo** recibido a lo largo de todo un año, **la calidad del biogás obtenido no se ve muy alterada** (Fig. 5.9).

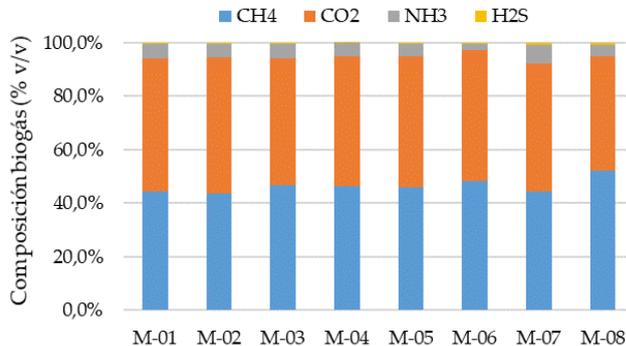


Fig. 5.9. Estimación de la composición del biogás generado durante la digestión anaerobia de los RAI, expresado en % v/v.

Todo residuo orgánico lleva asociado un *potencial máximo de producción de metano* ( $BMP_{Máx.}$ ), el cual está condicionado por la composición y grado de degradabilidad que presenten los mismos. Para los RAI este valor ha sido calculado haciendo uso de bibliografía [136], y de la fórmula matemática de Chandler modificada. De esta forma, y como se detalla en la Tabla 5.14, el **valor medio de biodegradabilidad** considerado representativo de las muestras de residuos evaluadas, correspondería al **80,7 %**.

Tabla 5.14. Estimación de la degradabilidad asociada a los RAI.

% Lignina RAI <sup>(1)</sup>	Degradabilidad (%) <sup>(2)</sup>		
	Máxima	Mínima	Media
1,00 – 10,00	94,6	68,9	80,7

<sup>(1)</sup> Contenido de lignina típico en residuos hortícolas de invernadero [136].

<sup>(2)</sup> Estimado a partir de la fórmula matemática de Chandler.

A partir del rendimiento de metano (% CH<sub>4</sub>) obtenido anteriormente, y del valor de degradabilidad estimado, se obtienen los valores del  $BMP_{Máx.}$  representativos de cada una de las muestras de RAI analizadas, haciendo uso de la Ecuación 5.3.

Tabla 5.15. Potencial máximo de CH<sub>4</sub> asociado a la digestión de los RAI, expresado en Nm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg SV.

Muestras	C (% sb ST)	CH <sub>4</sub> (%)	Ratio ST/SV	BMP <sub>Máx.</sub> (Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /kg SV)
M-01	64,42	44,38	1,44	0,622
M-02	60,64	43,48	1,68	0,666
M-03	56,14	46,65	1,69	0,668
M-04	64,91	46,30	1,49	0,674
M-05	66,12	45,98	1,46	0,670
M-06	73,01	48,48	1,43	0,761
M-07	58,49	44,27	1,91	0,743
M-08	68,39	52,02	1,50	0,807
<b>Promedio</b>	<b>64,42</b>	<b>46,52</b>	<b>1,54</b>	<b>0,695</b>

La Fig. 5.10 presenta los valores de  $BMP_{Máx.}$  de cada una de las muestras de RAI analizadas, así como la producción de biogás generado respecto a la cantidad de RAI alimentado al proceso de digestión ( $P_{Biogás}$ ). Sobre ella se comprueba como las muestras M-06, M-07 y M-08 son las que presentan un mayor potencial en la generación de  $CH_4$  respecto a las restantes muestras analizadas, debido al elevado porcentaje de carbono expresado en base al contenido en ST, presente en su composición, y al valor de rendimiento de  $CH_4$  asociado al biogás generado. Sin embargo, en esta figura también se manifiesta que **un BMP elevado no conlleva necesariamente una producción de biogás elevada** ( $P_{Biogás}$ ). Por ejemplo, a partir de la muestra M-06 se puede conseguir una cantidad de biogás más elevada que la que se registraría con la digestión de la muestra M-08, a pesar de que el BMP de esta última presenta un valor superior. En el caso de la muestra M-07, este hecho se manifiesta en mayor grado, pues a pesar de tener un BMP superior al de las primeras muestras de RAI analizadas, la producción de gas relativa a su procesado resulta ser inferior.

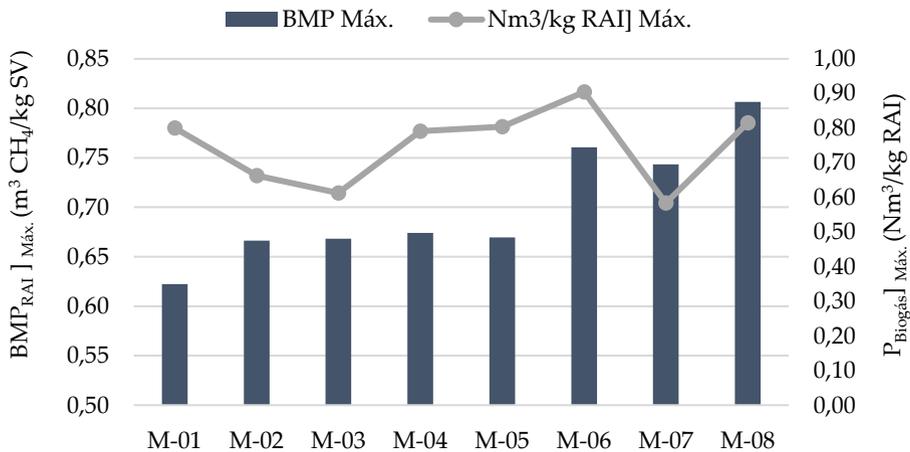


Fig. 5.10.  $BMP_{RAI}$  máximo y producción máxima de biogás -  $P_{Biogás}$  ( $Nm^3/kg$  RAI) para cada una de las muestras de RAI evaluadas.

El interés de producir un gas de mayor a menor calidad, frente al beneficio de generar un volumen de gas superior, dependerá del uso final del biogás producido. En este caso en particular, se persigue la producción de un combustible gaseoso con una calidad energética aceptable para ser introducido en el horno rotativo de una planta de cemento, cumpliendo con las exigencias de calidad establecidas por la instalación en cuestión (mínimo contenido de Cl y S en el combustible). En este sentido, y dadas las calidades del biogás obtenidas para cada una de las muestras de RAI, éste cumpliría con los requisitos impuestos en cuanto al contenido de azufre ( $[S]_{\text{Biogás, M}^\text{áx.}} = 0,1 - 0,3 \%$  p/p bs), si bien la cantidad de cloro presente en el mismo no puede ser determinada de forma directa a partir del modelo teórico utilizado. No obstante, se estima que gran parte del cloro presente en el sustrato quedará retenido en el digestor junto con el material no digerido (biosólido o digestato), al registrarse en otras investigaciones cantidades totales de cloro en el gas comprendidas entre el  $0 - 5 \text{ mg/Nm}^3$  [136]<sup>25</sup>. Por ello, siempre que la energía contenida en el biogás haga rentable el aprovechamiento de los RAI vía digestión anaerobia, tendrá sentido valorizar este tipo de sustratos independientemente de si se consigue una mayor o menor calidad del gas combustible, o si se obtiene una elevada o baja cantidad de éste.

En un proceso real de digestión de un sustrato hay que tener presente que no toda la fracción biodegradable del residuo es transformada. Parámetros operativos, como la temperatura y el tiempo de retención del residuo (THR), son los responsables de que no se consiga alcanzar un rendimiento máximo en el biogás o una producción elevada en esta corriente, y esto es debido, a su vez, a la cantidad de SV presentes en el residuo que son eliminados durante el proceso de digestión.

Con la intención de obtener las **características del biogás** que se **produciría en una instalación real**, se definen los parámetros principales que condicionarían la calidad y cantidad de biogás finalmente generado (Tabla 5.16).

El número de digestores se ha fijado teniendo en cuenta que las condiciones óptimas de operación en cada una de las etapas que constituyen el proceso de digestión son diferentes. Así, por ejemplo, en la etapa de hidrólisis/ acidificación la temperatura de operación adecuada está definida entre  $25 - 35^\circ\text{C}$ ; mientras que en la de formación

---

<sup>25</sup> Es necesario destacar que, en toda la bibliografía consultada, salvo la referenciada en el texto y de autor desconocido, no se hace mención del contenido de cloro presente en el biogás generado, si bien se deja constancia del carácter inhibitor asociado al mismo.

de CH<sub>4</sub> o metanogénesis está comprendida entre 32-42°C, si se opera en el rango mesofílico, y entre 50 – 58°C si se hace en el termofílico. Por este motivo, y con el fin de obtener el mayor rendimiento posible en la producción de biometano, **se propone** la posibilidad de **trabajar con dos reactores de digestión de mezcla perfecta en continuo**, en los cuales, en cada uno de ellos, prevalezcan las condiciones de operación adecuadas a la etapa del proceso de digestión que se esté desarrollando.

Tabla 5.16. Definición de los parámetros principales que condicionan la calidad y cantidad de biogás producido durante la digestión anaerobia de los RAI.

Nº digestores	Tipo operación	Temperatura (°C)	TRH (días)	SV Eliminados (%)
2 (D1 y D2)	Mezcla perfecta en continuo	D1: 30 °C D2: 55 °C	25	80,0

Establecido el número de digestores, es necesario definir el periodo de digestión del residuo en cada uno de ellos. En **el primer digestor (D1)** se llevará a cabo la **etapa de hidrólisis/acidificación** a una temperatura típica del rango mesofílico ( $T_{D1} = 30^{\circ}\text{C}$ ), para poder tener un mejor control del pH y del estado de los microorganismos en el arranque, y para evitar la elevada formación de productos derivados del nitrógeno, el fósforo y el azufre contenidos en los RAI alimentados. En él, el residuo estará retenido aproximadamente 15 días, para pasar a continuación a **un segundo digestor (D2)**, en el que se operará dentro del rango termofílico de temperaturas ( $T_{D2} = 55^{\circ}\text{C}$ ) durante 10 días, lo cual favorecerá la **formación de metano**. Al estar los digestores dispuestos en continuo, el **tiempo total que el residuo permanecerá retenido** en el proceso será de **25 días** (Fig. 5.11). Una vez conocido el THR es posible obtener la **cantidad de sólidos volátiles que serán eliminados** durante el proceso de digestión, procediendo como se detalla sobre la (Fig. 5.12).

De esta forma, para un tiempo de retención de 25 días, el porcentaje de sólidos eliminados alcanzará el **80,0 %**.

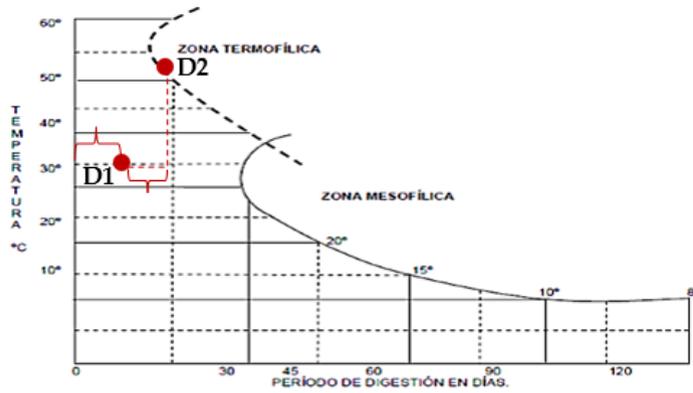


Fig. 5.11. Estimación del TRH (días) total de los RAI en la instancia de digestión propuesta.

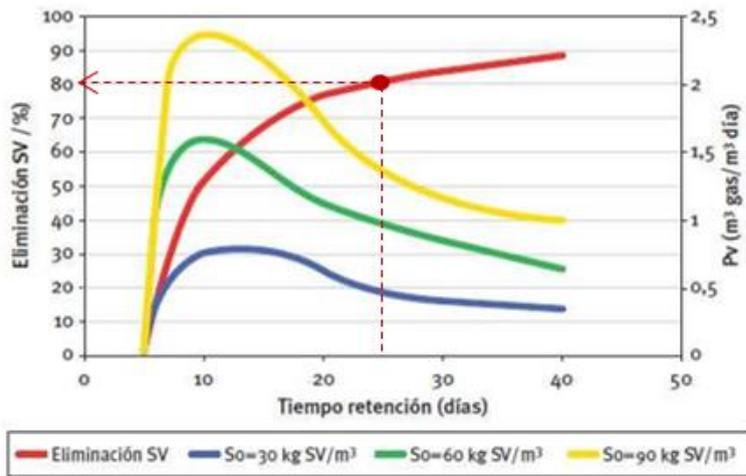


Fig. 5.12. Estimación de la cantidad de sólidos volátiles eliminados (% SV eliminados) durante el proceso de digestión de los RAI.

Este valor podría interpretarse como la eficiencia de conversión de la fracción biodegradable del residuo, en biogás. Así, el valor obtenido a partir de la figura anterior se traduce como la degradación del 80,0% de la materia orgánica biodegradable presente en los RAI, estimada esta última anteriormente, a partir de bibliografía.

La obtención de estos tres parámetros permite estimar un *BMP más representativo de una operación real* ( $BMP_{RAI}$ ) de características semejantes a las establecidas. De la aplicación de la Ecuación 5.3, se obtienen los resultados mostrados a continuación.

Tabla 5.17. Comparativa entre el  $BMP_{Máx.}$  y el  $BMP_{RAI}$  asociado a la digestión de los RAI bajo las condiciones de operación establecidas.

Muestras	$BMP_{Máx.}$ ( $m^3 CH_4/kg SV$ )	$BMP_{RAI}$ ( $m^3 CH_4/kg SV$ )
M-01	0,622	0,498
M-02	0,666	0,533
M-03	0,668	0,535
M-04	0,674	0,539
M-05	0,670	0,536
M-06	0,761	0,609
M-07	0,743	0,595
M-08	0,807	0,645
<b>Promedio</b>	0,695	0,556

La Fig. 5.13 muestra la **desviación existente entre el máximo potencial de producción de metano ( $BMP_{Máx.}$ ) y el potencial de producción de metano asociado a la digestión de los RAI bajo las condiciones cercanas a la realidad ( $BMP_{RAI}$ ).**

La **cantidad de sólidos volátiles eliminados afecta igualmente a la cantidad de biogás generado**, como se pone de manifiesto en la Fig. 5.14, sobre la cual, la producción máxima de biogás derivada de la digestión anaerobia de los RAI bajo condiciones ideales ( $P_{Biogás}^{Máx.}$ ), superaría a la que se obtendría en un procesado real de los residuos ( $P_{Biogás}$ ).

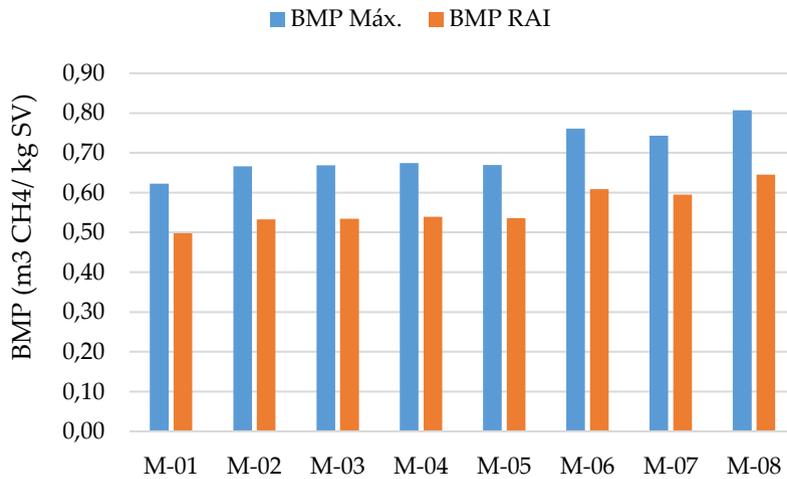


Fig. 5.13. Comparativa entre el  $BMP_{Máx.}$  y el  $BMP_{RAI}$  asociado a la digestión de los RAI bajo las condiciones de operación establecidas.

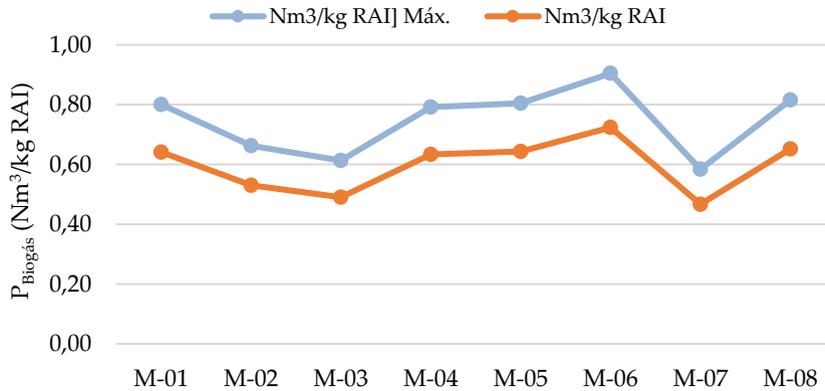


Fig. 5.14. Comparativa entre la  $P_{Biogás} \text{ Máx.}$  y la  $P_{Biogás}$  asociada a la digestión de los RAI bajo las condiciones de operación establecidas.

Aunque las ineficiencias del proceso produzcan la merma tanto del potencial de producción de metano como de la cantidad de biogás generada, es posible minimizar estos efectos si se plantea la co-digestión de los RAI con otros sustratos complementarios. De esta forma, las carencias asociadas a las características técnicas de los residuos agrícolas de invernadero (contenido ST elevado; cantidad de SV baja en algunos casos; y relación C/N por debajo del límite mínimo recomendado) pueden ser compensadas con las procedentes de otros residuos de características más favorables.

No obstante, cabe resaltar que la digestión anaerobia de los RAI puede resultar interesante, al igual que llega a serlo el procesado de otros residuos con resultados menos prometedores (Fig. 5.15).

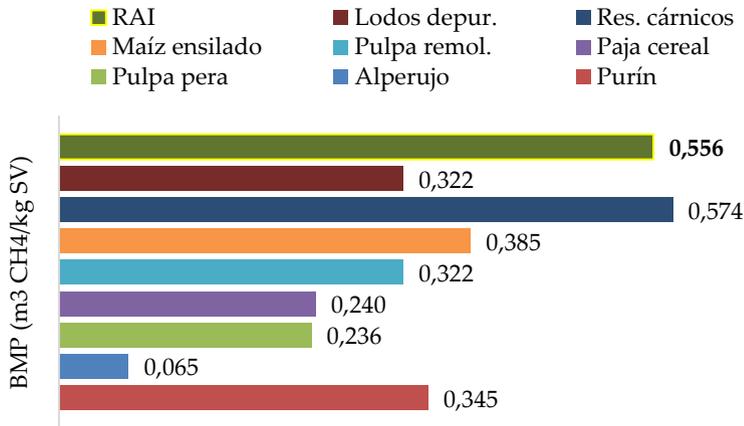


Fig. 5.15. Potencial de producción de metano (BMP) asociado a diferentes tipos de sustratos alimentados al proceso de digestión anaerobia. Relevancia del procesado de los RAI.

La **calidad energética del biogás** se ve afectada, de igual manera, por las ineficiencias del proceso. El contenido energético asociado a la corriente de gas producido depende de la calidad del biogás que se genere, y éste a su vez, de la cantidad de sólidos volátiles eliminados durante la digestión de los residuos. La Fig. 5.16 muestra en contenido energético del biogás por kg de RAI alimentado al sistema (kJ/kg RAI),

bajo condiciones ideales ( $THR \gg 25$  días  $\rightarrow$  %  $SV_{Eliminados} = 100\%$ ); y considerando las características establecidas en la Tabla 5.16 ( $THR=25$  días  $\rightarrow$  %  $SV_{Eliminados} = 80,0\%$ ). En ella se observa como la no degradación completa de la materia orgánica disponible en el sustrato alimentado produce la reducción de la energía obtenida por unidad de residuo tratado, obteniéndose un biogás final con un **contenido energético** de aproximadamente **10.660 kJ/kg RAI alimentado**<sup>26</sup>.

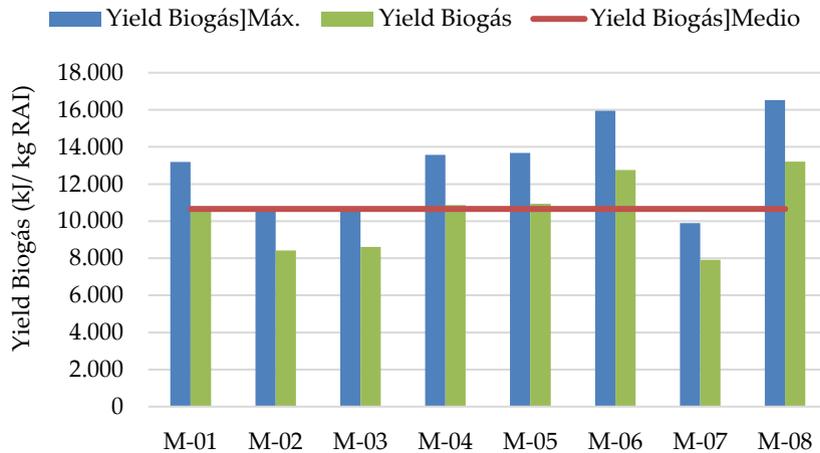


Fig. 5.16. Contenido energético del biogás por kg de RAI alimentado al proceso de digestión bajo condiciones ideales (Yield Biogás]Máx.) y bajo condiciones reales establecidas (Yield Biogás).

Si el residuo no es degradado en su totalidad, parte de éste pasa a formar parte de la **fracción no digerida** y extraída del proceso. Esta corriente de carácter sólido/líquido, es el denominado **digestato**, y estará compuesto en su mayoría por  $H_2O$ , pues toda ella no es consumida durante la digestión; cenizas e inertes, los cuales no intervienen en ninguna reacción intrínseca del proceso y, por lo tanto, salen formando parte de

<sup>26</sup> La estimación de este parámetro parte del contenido de metano presente en el gas generado y del poder calorífico inferior asociado a este compuesto ( $PCI_{CH_4} = 32.740$  kJ/Nm<sup>3</sup>). Teniendo en cuenta lo anterior, se estima un  $PCI_{Biogás}$  de entre **15.000 – 19.500 kJ/Nm<sup>3</sup>**.

este subproducto.

A partir de la composición obtenida del biogás generado, y considerando las características químicas de los RAI evaluados en este trabajo, se ha estimado mediante balance de materia, la **composición media asociada al digestato obtenido** de la digestión de los residuos agrícolas de invernadero. En la Fig. 5.17 se presentan los resultados obtenidos del balance de materia realizado al conjunto sustrato – biogás – digestato, suponiendo un caudal de alimentación de RAI al proceso de 35.000 t/año; 8.600 horas de operación; y una humedad presente en el biogás del 1,5 % v/v, aproximación basada en las referencias bibliográficas consultadas para la realización de este capítulo.

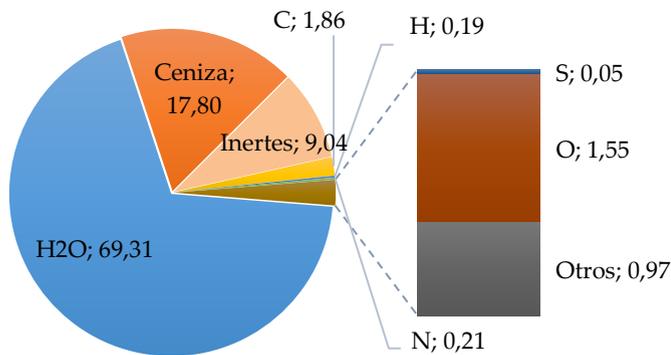


Fig. 5.17. Estimación de la composición media del digestato (% p/p) obtenido de la digestión anaerobia de los RAI.

El **digestato** obtenido del proceso de digestión anaerobia de residuos **puede ser empleado como subproductos** en distintas aplicaciones, donde la más destacada es su uso como fertilizante o su empleo en la fabricación de compost. Sin embargo, una pequeña parte de éste puede ser empleado como combustible, lo cual podría interesar para el aprovechamiento máximo del residuo como combustible alternativo en el horno de clínker. Para ello, esta corriente debe ser sometida a un post-tratamiento para su purificación y acondicionamiento de cara a favorecer las características que la hagan adecuada para el uso final al que finalmente se destine.

Debido a que su aplicación práctica como combustible no es muy conocida ni comúnmente analizada, y dado que para ello sería necesario realizar un estudio en mayor profundidad de esta corriente, lo cual no forma parte del alcance de este capítulo ni del objetivo principal definido en esta tesis doctoral, se plantea la posibilidad de analizar este aspecto en **futuros trabajos de investigación**. Igualmente, los posibles efectos derivados de la combustión de esta fracción son desconocidos (emisiones de componentes nocivos, corrosión, deposiciones, etc.), reafirmando la necesidad de analizar este subproducto de forma más detallada.

La estimación de **la composición del digestato permite comprobar que la mayor parte del cloro** contenido en los RAI **saldría con la fracción no digerida** del proceso ( $[O_{\text{Otros}}]_{\text{Digestato}} = 1\% \text{ p/p}$ ), quedando una cantidad en el biogás inferior a los límites establecidos en la AAI correspondiente a la planta de cementos objeto de estudio. Por otro lado, se observa que la **proporción de azufre en el digestato no es significativa** ( $[S]_{\text{Digestato}} = 0,05 \% \text{ p/p}$ ), como era de esperar tras analizar la composición del biogás obtenido. Aún así, el porcentaje de azufre en el gas se mantiene dentro de los requisitos de calidad exigidos por la instalación, para la aceptación de nuevos combustibles alternativos al proceso.

Con el fin de digerir como un caudal de residuos de 35.000 t/año, se plantea la instalación de dos digestores como los mencionados con anterioridad, con un volumen total tal que permita el procesado de los residuos de manera eficiente. Para estimar este volumen se supone que la carga de materia orgánica vinculada al sistema será de 90 kg SV/ m<sup>3</sup> digestor, ya que valores inferiores hacen que la eficacia de la producción de metano decaiga, y valores superiores provocarían una posible sobrecarga del proceso y el mal funcionamiento de la instalación.

A partir de este valor y conocida la cantidad total de sólidos volátiles aportados por los RAI durante periodo de retención (THR) establecido para los residuos en el sistema, es posible estimar el volumen total necesario asociado los equipos de digestión correspondiente (Ecuación 5.6).

Ecuación 5.6. Estimación del volumen total necesario (m<sup>3</sup>) para la digestión de los RAI.

$$V_{\text{Total digestor}} (\text{m}^3) = \frac{\text{SV aportados (kg SV/ día)} \cdot \text{TRH (días)}}{\text{Carga SV (kg SV/m}^3_{\text{digestor}})} \cdot 1,2$$

De esta forma, considerando un tiempo total de retención de los residuos en el sistema de 25 días, un caudal de SV aportados de 30,5 t/día, y un coeficiente de seguridad del 1,2; se obtiene un **volumen total necesario para la digestión de 9.475 m<sup>3</sup>**. Por lo general, el primer digestor es el que comienza el proceso de fermentación debe tener un volumen superior al segundo reactor para asegurar el arranque del digestor y el correcto funcionamiento del agente inoculante. Teniendo en cuenta lo anterior, el sistema quedaría definido como se detalla en la Tabla 5.18.

Tabla 5.18. Características básicas de la instalación de digestión anaerobia de los RAI.

	T <sub>Operación</sub> (°C)	TRH (días)	Volumen (m <sup>3</sup> )
Digestor 1 (D1)	30	15	6.100
Digestor 2 (D2)	55	10	3.375

Donde se define un **primer reactor** con un volumen de **6.100 m<sup>3</sup>**, y un **segundo reactor** con una capacidad de **3.375 m<sup>3</sup>**. La velocidad de carga orgánica o ORL es un parámetro característico de cada planta de digestión. En este caso en particular, la estimación de esta variable se realiza a través de la Ecuación 5.7.

Ecuación 5.7. Expresión para el cálculo del ORL (kg SV/m<sup>3</sup><sub>digestor</sub> · día) asociado a la digestión anaerobia de los RAI.

$$\text{ORL (kg SV/m}^3_{\text{digestor}} \cdot \text{día)} = \frac{\text{SV aportados (kg SV/ día)}}{V_{\text{Total digestor}} (\text{m}^3)}$$

Con la cantidad de SV aportados por los residuos y el volumen total de digestor estimado anteriormente, el **OLR<sub>RAI</sub>** resulta ser de **3,21 kg SV/m<sup>3</sup><sub>digestor</sub> · día**, inferior al 3,5 a partir del cual la producción de biogás por m<sup>3</sup> de digestor comienza a decaer.

### 5.3.2. Valoración de la co-digestión de los RAI

El uso de cosustratos para la digestión anaerobia de los RAI podría resultar de interés para favorecer tanto el BMP asociado a los mismos, como la cantidad de gas producida durante su digestión.

Para llevar a cabo una co-digestión es necesario **seleccionar la mejor mezcla posible a digerir**, evaluando las características que presentan cada uno de los sustratos que conformarán la mezcla final alimentada al proceso, y buscando la complementariedad de aquellos parámetros que resulten deficientes para considerar aceptable la digestión independiente de cada uno de los sustratos seleccionados.

En la actualidad existe un gran número de residuos que son utilizados para llevar a cabo los procesos de co-digestión. Una muestra de ello se presenta en la Tabla 5.19, confeccionada a partir de la información extraída del análisis de diferentes artículos científicos [137]–[139] y de los resultados obtenidos de la evaluación de la digestión de los RAI. Sobre dicha tabla se destacan los sustratos que presentan mejores características para complementar a los RAI analizados en este trabajo, destacándose con un **símbolo rojo** aquellos valores que son **superiores a los límites establecidos como los adecuados para considerar digestión de los residuos**; en **verde** los que **se encuentran en los rangos óptimos de operación**; y en **amarillo** los que **estarían más cerca de conseguirlos**.

Si observamos columna asociada al BMP, los RAI presentan un valor aceptable en comparación con los mostrados para otros residuos evaluados. Sin embargo, a pesar de presentar un potencial relativamente aceptable, éstos poseen una serie de carencias en cuanto al contenido de sólidos totales (ST) y en cuanto a la relación C/N, ambas resaltadas con un símbolo en rojo. El primero de ellos resulta un valor elevado respecto del límite establecido ( $ST(\%) > 30,0$ ), mientras que la ratio C/N presenta un valor por debajo del adecuado ( $C/N < 20,0$ ) suponiendo riesgos de aparición de inhibiciones en el proceso.

La mezcla de residuos agrícolas de invernadero con otros sustratos que presenten valores en estos parámetros complementarios a los dados en los RAI, sería una opción que podría aumentar el BMP e incluso beneficiar al rendimiento del biogás finalmente obtenido.

Tabla 5.19. Características técnicas de sustratos utilizados en el proceso de co-digestión. Evaluación de sus parámetros respecto a los valores óptimos.

Sustratos	ST (%)	SV (% ST)	BMP (Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /kg SV)	Relación C/N
Purín	→ 7,4	● 67,0	0,347	● 5,4
Cascarilla de arroz	↓ 88,0	● 91,4	0,043	→ 77,4
Alperujo	↓ 44,2	● 90,8	0,089	→ 31,9
Pulpa de pera	↓ 35,4	● 97,9	0,250	→ 50,6
Paja de cereal	↓ 86,0	● 90,0	0,243	→ 60,0
Pulpa de remolacha	● 17,5	● 92,7	0,360	→ 37,3
Maíz ensilado	↓ 33,0	● 96,0	0,323	→ 70,8
Residuos cárnicos	↓ 53,3	● 72,9	0,600	● 7,0
Lodos residuales	→ 9,5	● 63,0	0,330	● 14,6
Residuos de frutas	● 17,5	● 75,0	0,338	→ 35,0
Restos de alimentos	● 10,0	● 80,0	0,413	● 15,0
Hierba	↓ 22,5	● 90,0	0,440	● 19,0
RAI	↓ 49,3	● 65,2	0,556	● 16,7

La Tabla 5.20 pretende poner de manifiesto los residuos que resultarían más adecuados para combinarlos con los RAI de cara a llevar a cabo la digestión conjunta de los mismos. Los sustratos seleccionados para la co-digestión deben de complementar las carencias de los RAI. Por este motivo, y sobre la tabla, se resalta en **rojo** aquellos **sustratos de características inferiores a las mostradas por los RAI**; en **verde** los **que presentan mejores propiedades para su mezcla**; y en **amarillo** los que **podrían utilizarse sin riesgo a disminuir el BMP o la producción de metano** asociada a la digestión individual de los RAI.

Por otro lado, el parámetro C/N es importante en cuanto a la prevención de problemas operacionales durante el desarrollo de la digestión. Estos problemas pueden ser controlados de forma adecuada para minimizar su efecto en la eficiencia de producción del proceso.

Tabla 5.20. Evaluación de la complementariedad de los sustratos para ser codigeridos con los RAI.

Sustratos	ST (%)	SV (% ST)	Relación C/N	BMP (Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /kg SV)
Purín	● 7,4	● 67,0	● 5,4	● 0,347
Cascarilla de arroz	● 88,0	● 91,4	● 77,4	● 0,043
Alperujo	● 44,2	● 90,8	● 31,9	● 0,089
Pulpa de pera	● 35,4	● 97,9	● 50,6	● 0,250
Paja de cereal	● 86,0	● 90,0	● 60,0	● 0,243
Pulpa de remolacha	● 17,5	● 92,7	● 37,3	● 0,360
Maíz ensilado	● 33,0	● 96,0	● 70,8	● 0,323
Residuos cárnicos	● 53,3	● 72,9	● 7,0	● 0,600
Lodos residuales	● 9,5	● 63,0	● 14,6	● 0,330
Residuos de frutas	● 17,5	● 75,0	● 35,0	● 0,338
Restos de alimentos	● 10,0	● 80,0	● 15,0	● 0,413
Hierba	● 22,5	● 90,0	● 19,0	● 0,440
<b>RAI</b>	<b>49,3</b>	<b>65,2</b>	<b>16,7</b>	<b>0,556</b>

Los sustratos presentados en la tabla anterior presentan una relación C/N superior (señalada en rojo) o inferior (señalada en verde) a la presente en los RAI, o inferior al límite mínimo definido como óptimo para una adecuada operación (señalado en rojo). En este sentido, y observando la tabla, todos los sustratos seleccionados, salvo el alperujo y la hierba, presentan un valor C/N inadecuado para compensar al dado en los RAI, por lo que se descartaría la posibilidad de controlar los problemas de inhibición llevando a cabo una co-digestión de los residuos.

Dado que la mayoría de los residuos seleccionados muestran unos valores apropiados de ST y SV para compensar los dados en los RAI, se estima oportuno evaluar el efecto de la mezcla de cada uno de ellos con los residuos evaluados en este trabajo, a pesar de que los valores de BMP resultan ser inferiores. Para ello, se definen las mezclas que se detallan a continuación.

Tabla 5.21. Mezclas definidas para la co-digestión de los RAI.

Mezclas	Sustratos
COD. 01	RAI + Purín
COD. 02	RAI + Cascarilla de arroz
COD. 03	RAI + Alperujo
COD. 04	RAI + Pulpa de pera
COD. 05	RAI + Paja de cereal
COD. 06	RAI + Pulpa de remolacha
COD. 07	RAI + Maíz ensilado
COD. 08	RAI + Residuos cárnicos
COD. 09	RAI + Lodos residuales
COD. 10	RAI + Residuos de frutas
COD. 11	RAI + Restos de alimentos
COD. 12	RAI + Hierba

La evaluación de cada una de ellas se lleva a cabo haciendo uso de la Ecuación 5.5, donde cobra relevancia la cantidad de sólidos volátiles aportados por el cosustrato y el valor del BMP asociado a cada uno de los residuos combinados.

La Tabla 5.22 muestra el **efecto** derivado de la **co-digestión de los RAI sobre el potencial de metano ( $\Delta$  BMP)** y sobre la **producción de  $\text{CH}_4$  ( $\Delta$   $\text{CH}_4$ )** vinculada al proceso.

Con el objetivo de valorizar la máxima cantidad de RAI posible, se ha definido una proporción de mezcla 90:10, donde el 90 % de la alimentación esté constituido por un 90% de RAI, y el 10% restante por otro cosustrato. Los resultados obtenidos de este análisis dejan ver que **la co-digestión de los RAI con residuos cárnicos produciría un incremento de hasta el 122% de la producción de metano respecto de la digestión monosustrato de los residuos agrícolas**, siendo este valor el mayor de los obtenidos para el resto de las combinaciones planteadas. De la misma forma, una co-digestión junto con hierba, pulpa de remolacha o restos de alimentos, llevaría asociada un aumento superior al 90% respecto a una digestión individual de los residuos.

**Una co-digestión con cáscara de arroz o alperujo parece resultar menos interesante** a pesar de contener un alto valor de SV, pues el incremento del BMP es inferior al resto de mezclas propuestas. No obstante, una combinación de RAI con alperujo

aportaría estabilidad al proceso ya que, al presentar un bajo contenido de nitrógeno, complementaría el bajo valor de C/N asociado a los residuos agrícolas, minimizando los problemas de inhibición característicos de resultados bajos en este parámetro.

Tabla 5.22. Efecto de la co-digestión de los RAI sobre el BMP y sobre la producción de metano.

Mezclas	Proporción		SV aportados (kg SV/t resid.)	BMP <sub>Codig.</sub> (Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> / kg SV)	Δ BMP (%)	Δ CH <sub>4</sub> (%)
	RAI (%)	Cosust. (%)				
COD. 01	90	10	670,0	0,915	<b>64,5%</b>	<b>65,3%</b>
COD. 02	90	10	914,0	0,592	<b>6,5%</b>	<b>11,0%</b>
COD. 03	90	10	908,0	0,655	<b>17,8%</b>	<b>22,7%</b>
COD. 04	90	10	979,0	0,891	<b>60,2%</b>	<b>68,7%</b>
COD. 05	90	10	900,0	0,862	<b>55,1%</b>	<b>61,4%</b>
COD. 06	90	10	927,0	1,031	<b>85,4%</b>	<b>93,7%</b>
COD. 07	90	10	960,0	0,991	<b>78,2%</b>	<b>87,1%</b>
COD. 08	90	10	729,0	1,222	<b>119,8%</b>	<b>122,8%</b>
COD. 09	90	10	630,0	0,882	<b>58,6%</b>	<b>58,4%</b>
COD. 10	90	10	750,0	0,935	<b>68,2%</b>	<b>71,1%</b>
COD. 11	90	10	800,0	1,045	<b>88,0%</b>	<b>92,6%</b>
COD. 12	90	10	900,0	1,128	<b>103,0%</b>	<b>111,2%</b>

La Fig. 5.18 pone de manifiesto lo que se venía comentando en apartados anteriores. Cosustratos que aportan una cantidad importante de SV al proceso, no llevan asociado un incremento en el BMP finalmente alcanzado, como es el caso, por ejemplo, de la mezcla COD. 02 (RAI + Cáscara de arroz), COD. 03 (RAI + Alperujo) o COD. 04 (RAI + Pulpa de pera), para los cuales el aporte de SV es elevado pero el BMP de cada uno de estos residuos es muy reducido respecto del vinculado al residuo al que complementan. Sin embargo, el uso de residuos cárnicos (COD. 08) como sustrato adicional a los RAI, aporta una baja cantidad de volátiles, pero incrementa el BMP de forma significativa respecto al resto de cosustratos analizados, pues su potencial es más elevado que el BMP<sub>RAI</sub>. Con ello, se puede concluir que para aumentar la eficiencia de la digestión de los RAI de manera relevante, se necesita combinar estos residuos con otros con un BMP próximo o superior a 0,556 Nm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/ kg SV y elevada cantidad de SV.

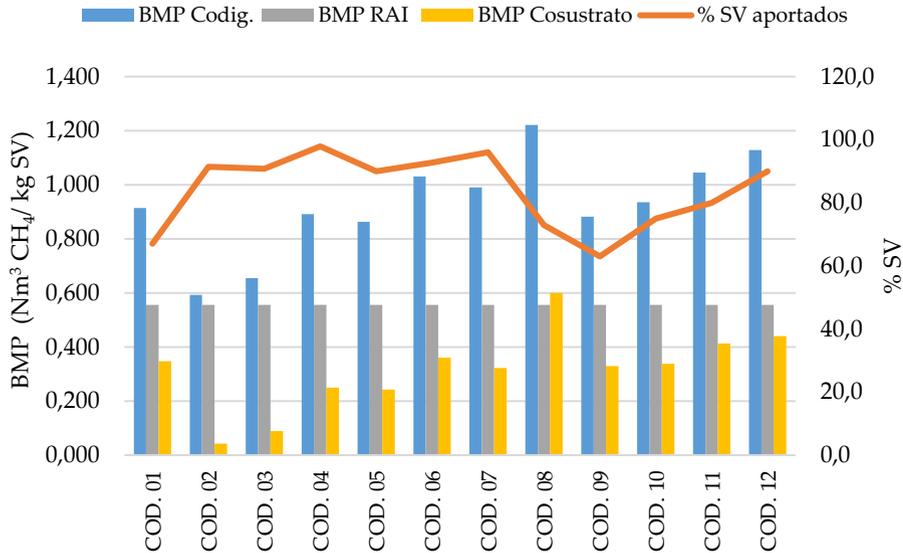


Fig. 5.18. Potencial de metano alcanzado con la co-digestión (BMP<sub>Codig.</sub>) y aporte de SV (% SV) de los cosustratos a los aportados por los RAI.

Un aumento en la producción de metano lleva asociado un incremento de la calidad energética del biogás producido, como así se refleja en la Fig. 5.19 donde se muestra la energía contenida en el biogás producido de la co-digestión de la mezcla de residuos ( $Yield_{Biogás} [Mezcla]$ ).

De esta forma, una **co-digestión de los RAI con residuos cárnicos (COD.08)** proporcionaría **un biogás con un contenido energético** aproximado de **26.000 kJ/kg mezcla alimentada**, lo que se traduce en un aumento de unos 15.300 kJ/kg de residuo digerido, respecto al asociado al gas generado en una digestión monosustrato de los RAI.

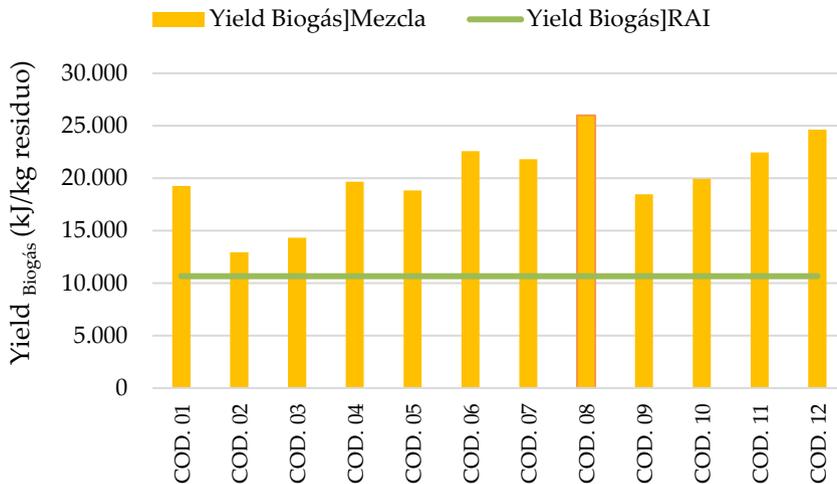


Fig. 5.19. Incremento de la calidad energética del biogás generado en la co-digestión de los RAI.

## 5.4. Conclusiones

La digestión anaerobia es la tecnología de valorización de residuos orgánicos que más se está desarrollando a nivel europeo e internacional. La degradación de la materia orgánica contenida en los sustratos, en ausencia de oxígeno y por medio de la acción de un conjunto de microorganismos específicos, permite obtener un biogás con características combustibles aprovechable para la obtención de energía eléctrica o térmica; y un digestato con cualidades adecuadas para ser aprovechado como subproducto sustituto de fertilizantes inorgánicos y químicos convencionales.

El aprovechamiento de los residuos agrícolas de invernadero (RAI) a través de su **digestión o co-digestión** con otros residuos, resulta ser una **alternativa interesante para obtener un gas** de características aceptables para ser utilizado dentro de una instalación industrial como fuente de energía térmica al proceso de producción. En este caso en particular, dicho producto gaseoso se propone como combustible alternativo sustituto del coque de petróleo utilizado en el horno rotativo de una planta de cemento.

Un tratamiento de los RAI previo su digestión sería conveniente para alcanzar un residuo con características apropiadas para ser digeridos de manera óptima. Una **reducción de tamaño** facilitaría el contacto sólido líquido dado en el interior del digestor, y una **adecuación de su contenido de humedad** permitiría conseguir un contenido de **sólidos totales (ST)** en torno al 10,0 – 20,0%, es decir, conllevaría reducir el valor medio de ST asociado los RAI **por debajo del 49,3 %** vinculado a los residuos evaluados en este trabajo. Una elevada cantidad de agua en el sustrato hace que la proporción en ST disminuya, y es por este motivo, por el que se recomienda alcanzar unos valores cercanos al 80,0 – 90,0%. Sin embargo, hay que resaltar que los **RAI presentan un grado de humedad variable en función de la época del año en la cual se recolecten**. En los meses más húmedos, estos son, noviembre, diciembre y enero, las muestras recibidas en laboratorio arrojan **valores próximos al 90,0% de humedad**, lo que proporciona unas **características ideales para ser digeridos sin necesidad de tratamiento previo**.

Por otro lado, y en cuanto al contenido de **sólido volátiles (SV)** se refiere, se registra un **valor medio mayor al 65,0 %**, el cual resulta **superior al límite mínimo establecido para llevar a cabo un correcto procesado** de los residuos. No obstante, cabe destacar una **baja relación C/N**, lo que podría ocasionar **problemas de inhibición** por la generación de  $\text{NH}_3$  **durante la digestión** de dicho sustrato, motivo por el cual dicho parámetro debe ser controlado.

A pesar de que los RAI, a simple vista, presentan un carácter heterogéneo, el **rendimiento del biogás obtenido de cada una de las muestras recibidas** a lo largo del periodo de investigación, resulta ser bastante **uniforme** (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). La homogeneidad en la composición del gas generado es representativa de la  **semejanza** que presentan dichas muestras de residuo **en su composición elemental**, es decir, en su contenido en carbono (C), hidrógeno (H), oxígeno (O), y nitrógeno (N), cuando dichos componentes se expresan **en base al residuo seco y sin cenizas**, responsables estos dos últimos parámetros de la heterogeneidad vinculada a este tipo de residuos.

El contenido de agua y de cenizas presentes en los RAI influirán sobre la cantidad de gas y digestato generado (fracción no degradada) durante el procesado de los residuos. Sin embargo, la calidad de cada uno de ellos será función de la composición que presente la parte degradable del sustrato alimentado, como así queda reflejado en la ecuación estequiométrica empleada para estimar dicha composición (Ecuación

5.2).

Resultado de un exhaustivo análisis bibliográfico y de la aplicación de la ecuación de Chandler modificada, queda establecida la biodegradabilidad de los RAI. Este valor, correspondiente al **80,7% de la materia orgánica contenida en los residuos**, junto a la cantidad de **sólidos volátiles eliminados durante los 25 días** de procesado de éstos, **bajo las condiciones de operación establecidas (80,0% del total de sólidos introducidos con el residuo)**, **influyen** de forma directa **sobre el valor del potencial de generación de metano o  $BMP_{RAI}$** . Este parámetro, aunque habitualmente es obtenido de forma experimental, también puede ser estimado de manera teórica haciendo uso de fórmulas matemáticas diseñadas para tal fin. En este caso en particular, y aplicando la Ecuación 5.3, el **BMP** asociado a la digestión de los **RAI** resulta ser de  **$0,556 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 / \text{kg RAI alimentado}$** , **valor superior al registrado para el caso de otros residuos** digeridos como pueden ser, entre otros, el alperujo, los lodos de depuradora o el purín.

El **biogás producido** de la **digestión anaerobia de los RAI** presenta un **poder calorífico inferior** ( $PCI_{\text{Biogás}}$ ) de entre **15.000 y 19.500 kJ/Nm<sup>3</sup>**, resultando una **producción** de aproximadamente **0,62 Nm<sup>3</sup>/kg de RAI introducido** al proceso.

La obtención de un biogás de mayor a menor calidad dependerá del uso final que se pretenda otorgar a dicho producto. En este caso en particular, y dado que se persigue la incorporación de la corriente gaseosa obtenida al mix de combustibles alternativos usados en el horno rotativo de una planta de cemento, la exigencia principal recae en generar un gas que cumpla con los requerimientos de calidad establecidos por la instalación en cuestión. En este sentido, hay que prestar atención al contenido de cloro (Cl) y azufre (S) presente en el biogás generado. Los resultados obtenidos de este estudio arrojan valores acordes con las calidades exigidas, derivándose **concentraciones máximas de azufre** en el biogás generado el entorno del **0,30 % p/p**, y de cloro entre **0 – 5 mg/Nm<sup>3</sup>**, **inferiores**, ambas ellas, **a los límites impuestos en la AAI** correspondiente (Tabla 5.23).

Para la digestión de un caudal de RAI de 35.000 t/año, se propone la **implantación de dos digestores de mezcla perfecta dispuestos en continuo**, en los cuales se establecen las condiciones de operación más adecuadas para llevar a cabo las etapas de digestión correspondientes. De esta forma, para el **primer digestor (D1)** se define un periodo de retención de los residuos de **15 días** para llevar a cabo la hidrólisis y acidificación de la materia en condiciones de trabajo dentro del rango mesófilo (30

$^{\circ}\text{C}$ ); y en el **segundo reactor** (D2), se establece un tiempo de retención de **10 días** para el desarrollo de la metanogénesis o formación de  $\text{CH}_4$ , bajo condiciones termofílicas ( $55^{\circ}\text{C}$ ).

Los volúmenes de ambos reactores quedan definidos en función de la cantidad de materia orgánica introducida en el proceso de digestión. De esta forma, dado que la cantidad media de SV incorporados al sistema con los RAI es de aproximadamente  $30,5 \text{ t/día}$ , y suponiendo una incorporación de éstos en el proceso durante 25 días, a razón de  $90 \text{ kg SV/m}^3$  total de digestor, para obtener unos mejores resultados, sería necesario un **volumen total de reactor** de unos  **$9.475 \text{ m}^3$** , donde el primer reactor ocuparía el 65% del volumen total ( $V_{D1} = 6.100 \text{ m}^3$ ), y el segundo el 35% restante ( $V_{D2} = 3.375 \text{ m}^3$ ).

El buen funcionamiento de los digestores quedaría patente si la **velocidad de carga orgánica** (OLR) resultase ser inferior a  $3,5 - 4,0 \text{ kg SV/m}^3 \text{ digestor} \cdot \text{día}$  (Fig. 5.3). En este caso, con una cantidad media de SV aportados por los RAI de  $30,5 \text{ t/día}$  y considerando el volumen total de digestor disponible, la OLR característica de la instalación propuesta resultaría de  **$3,2 \text{ kg SV/m}^3 \text{ digestor} \cdot \text{día}$** .

Tabla 5.23. Calidad del biogás generado de la digestión anaerobia de los RAI.

<b>Producción de biogás</b> ( $\text{Nm}^3/\text{kg RAI}$ )	$\overline{\text{PCI}}_{\text{Biogás}}$ ( $\text{kJ/Nm}^3$ )	<b>d</b> ( $\text{kg/Nm}^3$ )	<b>S</b> (% p/p)	<b>Cl</b> ( $\text{mg/Nm}^3$ )
0,62	17.250	1,32	0,10 – 0,30	0 – 5

Por otro lado, con el propósito de **mejorar la eficiencia del proceso** y obtener de esta forma una mayor energía a partir del biogás generado, se plantea la **co-digestión de los residuos**.

Un total de **12 mezclas** son analizadas en proporciones **que maximicen el aprovechamiento de los RAI generados y acumulados en el medio**. La combinación de los RAI con otros residuos de características complementarias hace que la calidad energética del biogás generado aumente respecto del producido de la digestión individual de los residuos evaluados. En este sentido, **una combinación de RAI con residuos cárnicos en la proporción 90/10**, donde el 90% de la mezcla la

constituyan residuos agrícolas como los evaluados en este trabajo, y un 10% lo formen residuos procedentes de la industria cárnica con características similares a los analizados (Tabla 5.21);  **aumenta la producción de metano en un 122% respecto a la obtenida con una digestión monosustrato de los RAI**, traduciéndose esto en la generación de un gas con un contenido energético de unos **26.000 kJ/kg de mezcla alimentada al proceso**, o en un **aumento de aproximadamente 15.300 kJ/kg sustrato respecto a la digestión individual** de los residuos.

Los resultados obtenidos en este capítulo dejan ver que **tanto la digestión anaerobia de los RAI, como la co-digestión** de éstos junto a otros residuos, pueden ser consideradas **tecnologías factibles para llevar a cabo la valorización de los residuos agrícolas de invernadero** generados en el poniente almeriense, **y para contribuir de manera eficiente a la gestión de éstos** con objeto de minimizar el impacto ambiental asociado a su acumulación en el medio natural. **El uso de esta tecnología** como medio de aprovechamiento de los residuos **podría contribuir al desarrollo de la denominada economía circular**, al generarse un producto gaseoso recuperable (biogás) y un subproducto reutilizable (digestato) que permite cerrar el flujo económico y ecológico de este recurso.

A continuación, en el Capítulo 6 se pondrá de manifiesto los beneficios asociados a la recuperación de los biocombustibles generados a partir de las distintas alternativas de valorización de RAI analizadas a lo largo de esta tesis doctoral (Co-combustión; gasificación térmica y digestión anaerobia), sobre una planta de producción de clínker situada en la provincia de Almería. A partir de estos resultados se obtendrá la tecnología que, desde un punto de vista técnico, resulte ser más interesante para ser integrada dentro de la operación real de la planta. Las particularidades asociadas al proceso productivo cuando de la incorporación de un nuevo combustible al mix de alternativos se trate, serán analizadas haciendo uso de técnicas de minería de datos, a partir de las cuales se modelizará estadísticamente la eficiencia de la instalación desde el punto de vista energético y operacional, para evaluar el efecto derivado de la sustitución de una parte del combustible tradicional (coque de petróleo), por cada uno de los combustibles derivados de la valorización de los RAI.

# 6. VALORIZACION ENERGÉTICA DE LOS RESIDUOS AGRÍCOLAS DE INVERNADERO EN UNA PLANTA DE CEMENTO

---

## 6.1. Introducción

La valorización de residuos en la industria cementera está cobrando cada vez más importancia, tanto en el ámbito nacional como en el internacional. Las actualizaciones del marco normativo en relación a la valorización de residuos en las fábricas de cementos, tales como el Plan de acción de la UE para la economía circular [140], y el Plan Estatal Marco de Gestión de Residuos (PEMAR) 2016 – 2022 [141], junto a otras acciones de carácter no legislativo centradas en el fomento de la recuperación energética de residuos no reciclables<sup>27</sup>, han tenido importancia en el despegue de esta práctica en España [143].

Con el propósito de reducir el consumo de combustibles fósiles no renovables y de dar una respuesta eficaz y segura a la sociedad en el tratamiento de sus residuos, el sector cementero esta apostando de forma decidida, por la diversificación de sus fuentes de energía, utilizando combustibles alternativos derivados de residuos en proporciones superiores al 12 %, con respecto al combustible total empleado [143]<sup>28</sup>.

Las características operativas que presentan las fábricas de cemento permiten valorizar energéticamente una gran variedad de tipos de residuos en condiciones técnicas y ambientales óptimas, contribuyendo de esta forma, a la solución de los tres

---

<sup>27</sup> En este aspecto cabe destacar la Ponencia constituida en el seno de la Comisión de Medio Ambiente y Cambio Climático del Senado en 2015 [142].

<sup>28</sup> Esta práctica, por otro lado, es fomentada en el Libro Verde de la Comisión Europea [144].

problemas fundamentales a los que se enfrenta la UE: *La lucha contra el cambio climático*, reduciendo las emisiones de gases de efecto invernadero, en particular de CO<sub>2</sub>, por sustitución de combustibles fósiles tradicionales por materiales que hubiesen sido incinerados o depositados en vertederos; *la mejora de la gestión de los residuos*, aprovechando al máximo la energía y minerales contenida en los residuos sin causar daños en el entorno y evitando su depósito en vertederos; y contribuyendo a la *economía circular*, recuperando materiales y facilitando la máxima sustitución de aquellos de carácter no renovables, como son, por ejemplo, los combustibles fósiles tradicionales.

En España un total de 78 tipos de residuos son valorizados energéticamente entre las 29 fábricas de cementos autorizadas para el uso de combustibles alternativos. De este total, sólo unas pocas están autorizadas a la utilización de combustibles alternativos considerados como *biomasa vegetal* [143], entre los que se podría incluir los residuos agrícolas procedentes de invernaderos. No obstante, **no consta ninguna planta de cemento que utilice** como sustituto de su combustible fósil tradicional, **unos residuos como los evaluados en esta tesis doctoral**, lo que otorga un grado de novedad adicional al trabajo desarrollado.

La Fig. 6.1 presenta por comunidades autónomas, los residuos que son autorizados para su valorización energética en las plantas de cemento. Dichos residuos se especifican con los dos últimos dígitos de su código LER, resaltándose la biomasa vegetal con el acrónimo BV. Como se observa, Andalucía, Castilla y León, Aragón, Cataluña y las Islas Baleares, son las únicas comunidades autónomas donde el uso de biomasa vegetal está permitido.

En 2016 cerca de 790.000 t de residuos fueron usados como combustibles alternativos en las plantas de cemento, y 1,4 millones de toneladas utilizados como materia prima alternativa al proceso. Esto hizo que se evitase el depósito de 2,3 millones de toneladas de residuos en vertedero; se recuperase una cantidad de energía suficiente como para satisfacer la demanda energética de más de 500.000 hogares; y se dejase de emitir 690.000 t de CO<sub>2</sub> a la atmósfera [145]. A pesar de alcanzarse estas cifras de recuperación, España sigue estando por debajo de la media europea en cuando al uso de residuos en cementeras se refiere, con aproximadamente un 25% de sustitución frente al 40% de media registrada para la UE - 28 (Fig. 6.2).

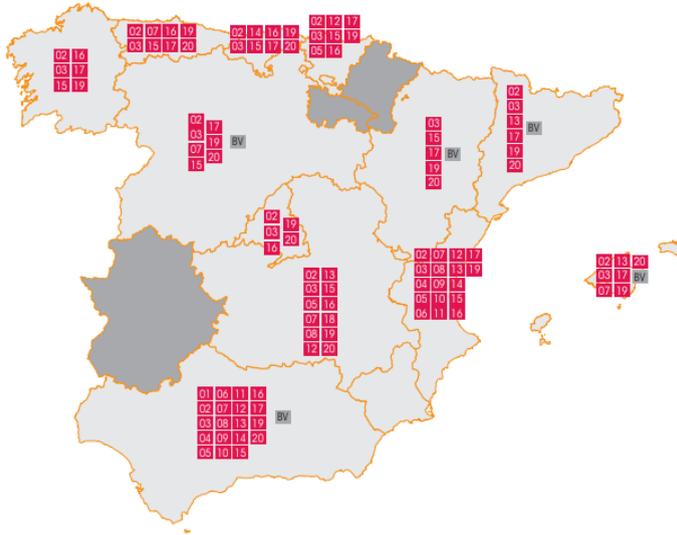


Fig. 6.1. Residuos autorizados por comunidades autónomas, para valorización energética en fábricas de cemento [143].

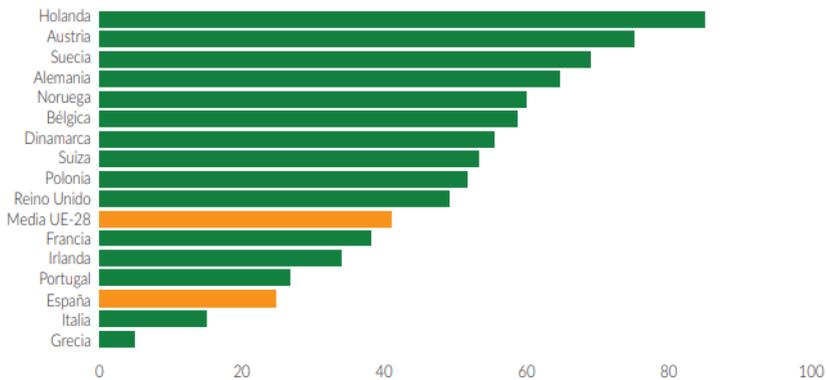


Fig. 6.2. Uso de residuos en cementeras en Europa. Porcentaje de sustitución de combustibles fósiles por residuos (2012 – 2015). [145]

Por encima, países como Holanda, Suecia o Dinamarca, superan cifras de recuperación del 60%, mientras que Italia o Grecia se sitúan por debajo del 20%.

### 6.1.1. Limitaciones del uso de residuos en plantas de cemento

Toda fábrica de cemento que valore o pretenda valorizar residuos como materia prima alternativa o como combustible sustituto al proceso, debe de contar con una autorización en la que se integre tanto la actividad de fabricación de cemento, como la autorización de la fábrica para llevar a cabo la coincineración de residuos. A este documento se le denomina *Autorización Ambiental Integrada (AAI)* y es otorgada por la Comunidad Autónoma en la que se ubique la planta en cuestión.

Con carácter general, dicha autorización indica el código LER de los residuos autorizados y cantidades a incorporar en el proceso; la capacidad de coincineración de la instalación; los procedimientos de muestreo y medición de contaminantes; y en caso de incorporación de residuos peligrosos, los flujos mínimos y máximos de cada residuo, su PCI mínimo y máximo, y los contenidos máximos de PCB, Cl, F, S, y metales pesados.

La Tabla 6.1 muestra, a modo de ejemplo, los requerimientos definidos en la AAI específica de la planta objeto de estudio en este trabajo, para la aceptación de combustibles alternativos sólidos o líquidos en el horno de clínker.

En ella se observan las *especificaciones de aceptación* asociada a distintos parámetros (PCI; Cl; F; S; etc.) relacionados con un tipo de combustible concreto, definiéndose la *cantidad máxima aceptable* en t/año, relativo a su uso en planta.

El **cumplimiento de la AAI** intenta impedir o limitar en la medida de lo posible, los efectos negativos sobre el medio ambiente o la salud humana de la entrega y recepción de los residuos. Sin embargo, dicho cumplimiento **no asegura un eficiente funcionamiento de la operación, ni evita la aparición de fenómenos que causen ineficiencias en el proceso**, como es el caso de la formación de pegaduras y bloqueos en el sistema. Por ello, **para valorizar un residuo de forma segura tanto ambiental como operacionalmente, se hace necesario evaluar con carácter particular, el comportamiento experimentado por la instalación ante el uso de combustibles alternativos** durante un tiempo determinado, y analizar posteriormente, el efecto que produce la incorporación de un nuevo residuo sobre el consumo energético

específico de la planta<sup>29</sup>. Por tanto, la **aceptación de un combustible alternativo no requeriría únicamente de la evaluación de los parámetros especificados en la autorización correspondiente, sino también de aquellos cuyos valores se vean afectados por el uso de un nuevo combustible, y que generen directa o indirectamente problemas relacionados con la operación de la planta.** (Ver Tabla 1.4 del apartado 1.1.3).

Tabla 6.1. Especificaciones de aceptación de combustibles alternativos sólidos y líquidos para su valorización energética en quemador principal y en cámara (R1) del horno [27].

TIPO DE RESIDUO		Cantidad máxima (t/año)
COMBUSTIBLES ALTERNATIVOS SÓLIDOS Y LÍQUIDOS PARA VALORIZACIÓN ENERGÉTICA EN EL QUEMADOR PRINCIPAL (R1)		65.000
Especificaciones de aceptación		
PCI (Kcal/kg)		Superior a 1.500
Contenido en halógenos totales (expresado como Cl)		Inferior a 2%
Contenido en flúor		Inferior a 0,2%
Contenido en azufre		Inferior a 5%
Contenido en metales pesados	Cd+Tl+Hg	Inferior a 100 ppm
	Tl	Inferior a 50 ppm
	Hg	Inferior a 10 ppm
	Sb+As+Co+Cu+Ni+Pb+Mn+Sn+V+Cr	Inferior a 0,5%
Contenido PCB (según definición R.D. 1378/1999)		Inferior a 30 ppm
TIPO DE RESIDUO		Cantidad máxima (t/año)
COMBUSTIBLES ALTERNATIVOS SÓLIDOS Y LÍQUIDOS PARA VALORIZACIÓN ENERGÉTICA EN LA CÁMARA (R1)		15.000
Especificaciones de aceptación		
PCI (Kcal/kg)		Superior a 1.500
Contenido en halógenos totales (expresado como Cl)		Inferior a 1%
Contenido en flúor		Inferior a 0,2%
Contenido en azufre		Inferior a 3%
Contenido en metales pesados	Cd+Tl+Hg	Inferior a 100 ppm
	Tl	Inferior a 50 ppm

<sup>29</sup> En la actualidad, la evaluación del efecto asociado a la incorporación de un nuevo combustible alternativo sobre la operación de planta se lleva a cabo mediante el control y seguimiento de las variables de operación, una vez el residuo ha sido incorporado. El desarrollo de modelos predictivos capaces de evaluar dicho efecto previo a la incorporación de un nuevo combustible al proceso resultaría interesante desde el punto de vista técnico y económico para este sector, pues evitaría la aparición de posibles ineficiencias operacionales y, por consiguiente, la generación de pérdidas económicas.

### 6.1.1.1. Efectos sobre la operación del horno rotativo

En el interior de un horno rotativo se efectúan varias operaciones que involucran fenómenos tanto físicos como químicos de naturaleza y características variadas. El material introducido en el horno va modificando su estado físico, se disocia y recombina, se aglomera, se calienta y se enfría, hasta producir un clinker dentro de los rangos de calidad exigidos para la fabricación del cemento.

Independientemente del tipo de operación de planta (vía seca o vía húmeda<sup>30</sup>), el material sólido se va descarbonatando a su paso por el precalentador de ciclones. A la entrada del horno (etapa de transición), el material debe alcanzar unos niveles térmicos que favorezcan la formación de fase líquida y su posterior aglomeración en forma de nódulos, antes de que se produzca la clinkerización del material.

El clinker producido, aún en fase líquida, debe solidificarse de manera adecuada antes de caer al enfriador, para que durante su enfriamiento el tamaño de las estructuras cristalinas formadas sea el adecuado para otorgar calidad al producto. Para ello, el perfil de temperatura alcanzado a lo largo de todo el sistema (precalentador – horno – enfriador) debe ser tal, que permita una transferencia de energía eficiente entre la corriente de gases que sale del proceso, y la de materia prima que se introduce en el mismo.

La operación del horno rotativo puede verse influenciada por el **contenido de elementos circulantes introducidos en el sistema** (álcalis, azufre y cloro). Como elementos circulantes se consideran aquellos compuestos que volatilizan en las zonas más calientes del horno y condensan en las áreas más frías del sistema, provocando un proceso cíclico que puede llegar a la acumulación de éstos en el proceso. Una excesiva entrada de álcalis ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ), de azufre y de cloro, **puede llegar a reducir la fluidez del material y provocar** que parte de éste se pegue en las paredes de los intercambiadores situados a lo largo del tren de precalentamiento, causando **problemas de bloqueo en las salidas de los ciclones** [26]. La entrada de elementos circulantes puede llevarse a cabo a través de la materia prima alimentada al proceso, o partir de los combustibles introducidos en el horno de cemento.

---

<sup>30</sup> Vía seca: Sin adición de agua a lo largo del proceso; Vía húmeda: Con adición de agua en algún punto de la operación.

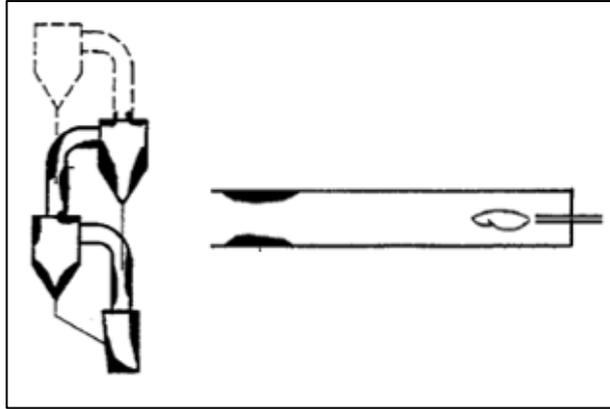


Fig. 6.3. Localización de pegaduras en precalentador de ciclones y horno de una planta de cemento [25].

El **poder calorífico asociado al combustible introducido** en el horno, en general, es un parámetro clave para valorar el interés que presenta un residuo para ser valorizado dentro de una instalación. Cuanto mayor sea el valor de este parámetro, más atractivo resultará su aprovechamiento. En este sentido, el **contenido de agua asociado a los combustibles**, ya sean alternativos o tradicionales, al igual que la proporción ligada a la materia prima alimentada al sistema, es un parámetro que debe ser controlado para evitar un exceso en el consumo de energía y, por tanto, una disminución de la eficiencia energética de la operación.

El proceso de combustión lleva asociado una generación de cenizas de composición química variable en función de los combustibles utilizados en el horno de clinker. La **composición que presenten estas cenizas** es relevante para asegurar que la integración de éstas durante la clinkerización de la materia prima **no afecte a la composición final del clinker** producido.

#### 6.1.1.2. Impacto sobre la emisión de gases contaminantes

La **composición química de los combustibles** alternativos y/o tradicionales alimentados al horno de cemento, **influye en el tipo de compuesto emitido** a la atmósfera en la corriente de gases del proceso.

Un combustible con un **contenido orgánico elevado** puede provocar la emisión de compuestos nocivos y peligrosos para el medio ambiente. Si los residuos son alimentados a través de puntos inadecuados o durante condiciones ineficientes de funcionamiento, los compuestos orgánicos pueden dar lugar a emisiones de CO, carbono orgánico total (COT) y dioxinas y furanos. Si se diesen estas condiciones, la alimentación de combustibles alternativos debe interrumpirse hasta alcanzar condiciones nuevamente estables en la operación.

El **contenido de cloro** en el sistema, al igual que provoca inestabilidades en el horno, puede causar problemas medioambientales. Los cloruros presentes en el proceso pueden combinarse con los álcalis para formar partículas finas difíciles de controlar, e incluso formar compuestos con el amoníaco presente en la alimentación, produciendo la emisión de un penacho visible de partículas con alto contenido en cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Cuando el contenido de cloruros que entra en el sistema es muy elevado, instalar un bypass<sup>31</sup> para extraer parte de los gases que circulan por el proceso, suele ser una medida acertada para reducir los efectos negativos causados por el aumento de los niveles de este compuesto.

El **contenido de metales pesados** también debe ser considerado. El comportamiento no volátil asociado a estos elementos permite que la mayor parte de éstos atraviesen el sistema, quedándose retenidos en el horno e incorporándose a la corriente de clinker. Los metales más volátiles, como el Talio (Tl) o el Mercurio (Hg) o algunas de sus combinaciones, pueden incluso acompañar a los gases del proceso y emitirse a la atmósfera.

Por otro lado, el alto **contenido en azufre** que puede acompañar a la materia prima, a los combustibles alternativos o a los combustibles tradicionales, aumentaría los niveles de  $\text{SO}_2$  en la corriente de gases de proceso emitido a la atmósfera.

La AAI de una instalación también establece los **valores límites de emisión (VLE)** de los parámetros más comprometidos con la preservación del medio ambiente (Tabla 6.2). El cumplimiento de estas emisiones se hace necesario si se desea incorporar nuevos combustibles alternativos a la operación.

---

<sup>31</sup> Una regla para calcular la cantidad de gases a extraer del sistema mediante la instalación de un bypass es: % Bypass = % Cloro introducido · 100 [25].

Tabla 6.2. Valores límites de emisión (VLE) para el uso de combustibles alternativos en el horno de clínker de la planta objeto de estudio [27].

PARÁMETROS		VLE <sup>(1)</sup>	UNIDAD	OBSERVACIONES
Partículas totales		30	mg/Nm <sup>3</sup>	Valores medios diarios
Óxidos de nitrógeno (NO <sub>x</sub> )		800	mg/Nm <sup>3</sup>	Valores medios diarios
Ácido clorhídrico (HCl)		10	mg/Nm <sup>3</sup>	Valores medios diarios
Ácido fluorhídrico (HF)		1	mg/Nm <sup>3</sup>	Valores medios diarios
Dióxido de azufre (SO <sub>2</sub> )		400	mg/Nm <sup>3</sup>	Valores medios diarios
COT		60	mg/Nm <sup>3</sup>	Valores medios diarios
Metales pesados	Hg	0,05	mg/Nm <sup>3</sup>	Valores medios medidos a lo largo de un periodo de muestreo de un mínimo de treinta minutos y un máximo de ocho horas
	Cd+Tl	0,05	mg/Nm <sup>3</sup>	Valores medios medidos a lo largo de un periodo de muestreo de un mínimo de treinta minutos y un máximo de ocho horas
	Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V	0,5	mg/Nm <sup>3</sup>	Valores medios medidos a lo largo de un periodo de muestreo de un mínimo de treinta minutos y un máximo de ocho horas
Dioxinas y Furanos		0,1	ng I-TEQ/ Nm <sup>3</sup>	Valores medios medidos a lo largo de un periodo de muestreo de un mínimo de seis horas y un máximo de ocho horas

<sup>(1)</sup> Los valores límite de emisión están referidos a condiciones normalizadas de temperatura (273 K) y de presión (101,3 kPa), en base seca y 10% de oxígeno.

### 6.1.1.3. Influencia sobre la calidad final del producto

La producción de clínker y cemento requiere de un control químico exhaustivo para verificar el cumplimiento de los requerimientos de calidad especificados en norma (Tabla 6.3).

Los **principales parámetros analizados en el cemento** son: CaO, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, junto con otros constituyentes de menor grado: SO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Dichos parámetros son analizados y controlados a través de la definición de un conjunto de indicadores o módulos. Los más utilizados en la actualidad son el límite de saturación de Cal (LS) o estándar de Cal (SC); el módulo silíceo (MS); y el módulo aluminico (MA) (Ecuación 6.1).

Un estándar de Cal alto representa a un cemento de alta resistencia ( $66 < LS_{Normal} < 120$ ). Valores de LS superiores a 120 indican la presencia de cal libre en el clínker, lo que daría lugar a cementos con inestabilidad en volumen, fraguado rápido y bajas resistencias iniciales.

El módulo de alumina (MA) caracteriza a la fase fundida obtenida durante el proceso de clinkerización ( $1,5 < MA_{Normal} < 2,5$ ). Un MA superior a 2,5 tiende a dar cementos de fraguado rápido y con altas resistencias iniciales.

El módulo de sílice (MS) debe analizarse junto con el MA. Un módulo de sílice bajo ( $1,8 < MS_{Normal} < 3,2$ ), combinado con un módulo de alumina alto, proporcionan cementos de fraguado rápido que obligan a adicionar yeso en la preparación para su regulación [146].

Tabla 6.3. Requerimientos de calidad para el cemento Portland en sus componentes químicos mayoritarios [25].

Componentes mayoritarios	Requerimientos (% p/p)
Óxido de calcio (CaO) - C	64,0
Sílica (SiO <sub>2</sub> ) - S	22,0
Alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) - A	6,0
Óxido de hierro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) - F	3,0

Ecuación 6.1. Indicadores empleados para analizar la calidad de los cementos.

$$LS = \frac{CaO * 100}{2.8 * SiO_2 + 1.18 * Al_2O_3 + 0.65 * Fe_2O_3}$$

$$SM = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

$$AM = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

La cantidad de nuevos combustibles alternativos o de nuevas materias primas incorporadas al proceso, será la adecuada para garantizar la calidad del clínker y del cemento producido. De numerosos estudios de investigación realizados, **se conoce que el efecto principal vinculado a la incorporación de residuos al proceso es la modificación de la estructura y de las propiedades del clínker**, afectando posteriormente a la velocidad de fraguado e hidratación del cemento producido [28].

### 6.1.2. Requisitos generales para la valorización de residuos en plantas de cemento

Para que una fábrica de cemento pueda valorizar energéticamente un residuo, además de tener que **contar con una autorización (AAI)**, debe de cumplir con una serie de condiciones que garanticen la *seguridad medioambiental*. Estas condiciones están centradas en la normalización de la entrega y recepción de residuos; del diseño, equipamiento y la explotación de éstos; del control y seguimiento de las emisiones; y del cumplimiento de los límites de emisión establecidos en la Parte 2 del Anejo 2 del Real Decreto 815/2013.

**Previo a la aceptación** de un nuevo material, **el operador debe determinar la cantidad y tipo del residuo entrante**. En caso de **residuos peligrosos o no habituales**, éste debe de **disponer de información sobre su composición y características**, para comprobar que son acordes con su autorización; y **conocer los riesgos asociados a su uso**, para así tomar las precauciones adecuadas (evitar mezclas, equipos de protección contra incendios, etc.).

Las **condiciones de operación** para asegurar una correcta co-combustión de los residuos quedan **definidas en el RD** mencionado anteriormente. La temperatura de los gases resultantes de este proceso debe ser superior a los 850°C durante al menos 2 segundos, o a los 1.100 °C si los residuos se consideran peligrosos con más del 1% de cloro procedente de compuestos organoclorados. Estas condiciones se establecen en general, para toda instalación de incineración o co-incineración. **En cualquier caso**, puesto que las **temperaturas de un horno de clínker superan** con creces **las requeridas**, esta comprobación no supondrá dificultad. No obstante, **la operación se realizará de modo que se cumplan los límites de emisión y se respeten las normas de calidad atmosférica**, pero en caso de que se incumpliese lo anterior por perturbaciones o fallos en algún dispositivo, **las instalaciones dispondrán de un sistema automático de alimentación que interrumpa la alimentación de residuos**.

En cuanto al **control y seguimiento de las emisiones**, la AAI establece la frecuencia de muestreo y los parámetros que se deben controlar (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). En este mismo documento quedan establecidos los valores límites a cumplir (VLE), acordes con los recogidos en los anexos correspondientes del RD mencionado.

Como ya se mencionó en apartados anteriores, y dado que, la **evaluación de los**

**riesgos operativos (aparición de incrustaciones, pegaduras o bloqueos) asociados al uso de nuevos combustibles alternativos** en una instalación de clínker no está recogido en ningún documento oficial, como requisito indispensable para su aceptación o no en el proceso, se propone el desarrollo de **una herramienta de análisis para ayudar a las plantas a tomar la decisión de incorporar o no nuevos combustibles** en su instalación, conociendo, a priori, los efectos que podrían causar el uso de los mismos sobre la operación diaria de planta, y permitiendo, de esta manera, actuar en consecuencia para minimizar los problemas derivados del uso de dichos combustibles.

### **6.1.3. Minería de datos como herramienta de evaluación para el uso de residuos en plantas de cemento**

La **minería de datos o data mining** es una tecnología con gran potencial destinada a **ayudar a las compañías a tomar decisiones** en ciertos aspectos de su día a día, en función de las tendencias y comportamientos que experimenten en un determinado momento. Dichas directrices son obtenidas a través del análisis exhaustivo de toda la información presente en su base de datos, transformándola y extrayendo conocimiento útil para llevar a cabo el seguimiento y control de las ineficiencias detectadas.

La aplicación de esta tecnología de análisis requiere del **desarrollo de una serie de fases secuenciales**. En un primer lugar, es necesario que el analista se familiarice con el problema para llevar a cabo una correcta aplicación de la técnica, esto es, que adquiera conocimientos sobre el proceso y evalúe toda aquella información que estime necesaria. Tras ello, se construyen y evalúan los modelos seleccionados para consolidar los conocimientos y resolver de forma adecuada el problema planteado. Hay que resaltar que la complejidad de un modelo no está asociada a la obtención de unos resultados satisfactorios. Todo dependerá del propósito que se persiga y de la utilidad final para la que estén definidos.

Uno de los **modelos más reconocidos** dentro del campo de la Minería de Datos es el denominado **CRIPS-DM (Cross Industry Standard Process model for Data Mining)** (Fig. 6.4). Según esta metodología se distinguen seis fases en el desarrollo del estudio de minería:

- **Análisis del problema.** Debe conocerse lo que resulte más interesante,

necesario o relevante respecto al problema que se intenta resolver. La comprensión del proceso y la familiarización con el dominio del problema, permitirán tomar posteriormente decisiones coherentes.

- **Análisis de los datos.** Es indispensable entender el origen, la naturaleza y la fiabilidad de la información disponible. Un análisis exploratorio de los datos permitirá extraer los conocimientos adecuados para abordar el problema planteado. La adecuada preparación de éstos y la posterior selección de unas apropiadas herramientas de análisis, asegurará la representatividad del proceso evaluado.
- **Modelado.** En esta fase se busca el cumplimiento del objetivo propuesto. El modelo seleccionado puede ser un modelo simple (regresión lineal multivariable) o más complejo (redes neuronales o árboles de decisión), en función de su aplicabilidad y uso final.
- **Evaluación.** Previo a poner en práctica la solución, es necesario que ésta sea validada para asegurar el éxito de su aplicación. En esta fase, el modelo original puede ser reconsiderado e incluso modificado para conseguir un mejor ajuste de la solución perseguida.
- **Desarrollo.** Esta última fase correspondería a la puesta en servicio del modelo desarrollado.

El uso de la minería de datos es tan amplio como aplicaciones existen en distintos campos de trabajo, si bien la mayor parte de ellos no están enfocados al desarrollo de herramientas para la gestión de procesos industriales [147]–[150]. No obstante, cada vez es más acusado el interés por aplicar esta técnica de análisis al sector industrial, siendo más frecuente encontrar publicaciones relacionadas con el desarrollo de la minería para el modelado de estos procesos [151]–[154].

Sin embargo, **dentro del sector cementero no se ha encontrado ningún progreso** en este sentido. Existen modelos matemáticos y simulados del proceso de producción de clinker de cemento [155], [156], pero ninguno de ellos centrados **en el desarrollo de modelos estadísticos** donde el análisis de la información histórica de la planta cobre protagonismo. Por este motivo, y dado los resultados obtenidos dentro de otros sectores industriales, **se estima interesante aplicar las técnicas de minería para**

la **evaluación del uso de residuos como combustibles alternativos** al utilizado tradicionalmente. La metodología de trabajo desarrollada para alcanzar dicha meta se describe en un apartado posterior de este capítulo.

Este desarrollo, junto a la posibilidad de incorporar al proceso residuos como los evaluados a lo largo de esta tesis doctoral, proporcionaría una **línea de actuación adicional a las consideradas hasta el momento [157] dentro del sector cementero**, el cual se encuentra **en constante evolución y pendiente de las últimas tecnologías** y desarrollos de productos innovadores que hagan compatible su crecimiento con el desarrollo sostenible.

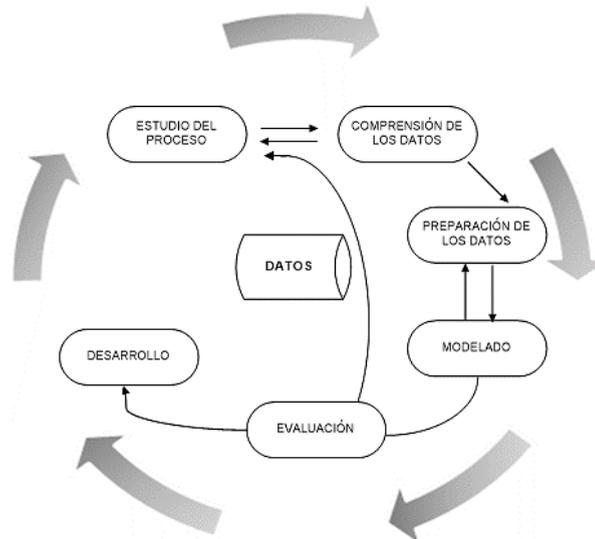


Fig. 6.4. Fases del modelo de minería de datos CRISP-DM.

## 6.2. Desarrollo experimental

Para **evaluar la incorporación en una planta de cemento**, de cada uno de los **combustibles obtenidos** de la transformación de los RAI a partir de las distintas **tecnologías de conversión** analizadas en capítulos anteriores, **se establece un procedimiento de trabajo general que habrá que particularizar**, en aquella

instalación en la cual vaya a tener lugar el aprovechamiento de los combustibles derivados de dichos residuos (CDRs).

Este procedimiento **se define partiendo de los requisitos generales** que toda instalación debe considerar **para garantizar la seguridad medioambiental** ante la valorización de un residuo; **y salvaguardando la estabilidad y eficiencia operativa del proceso** durante la incorporación de un nuevo combustible alternativo.

En este sentido, el desarrollo de **este estudio se plantea en dos pasos consecutivos, para los cuales se hará uso de la metodología de minería descrita anteriormente**. Con el primero de ellos (Paso 1) se pretende conseguir una herramienta a partir de la cual, se pueda *evaluar la aceptación o no de cada uno de los CDRs generados, como sustituto de parte del combustible fósil tradicionalmente usado* en la planta objeto de estudio; y con el segundo (Paso 2) se persigue *analizar la viabilidad económica y técnica de la incorporación de cada uno de los CDRs anteriores, al mix de combustibles alternativos* introducido en el horno de clínker.

### **6.2.1. Paso 1. Desarrollo de una herramienta de análisis para la evaluación de la aceptación de un nuevo combustible alternativo**

La aceptación o no de la entrada de un nuevo combustible alternativo a una fábrica de cemento, requiere que dicha **incorporación** resulte ser **viable tanto económica como técnicamente**. Para evaluar esto último se establecen dos criterios fundamentales:

- 1- Garantizar la **seguridad medioambiental**.
- 2- Garantizar la **estabilidad de la operación** diaria de la instalación a evaluar.

La *minimización del impacto medioambiental* asociado al uso de un nuevo combustible en el horno rotativo estará asegurada, siempre que se cumplan los **límites establecidos en la Autorización Ambiental Integrada (AAI)** de la planta objeto de estudio. Para ello es necesario analizar dicho documento y establecer claramente los requisitos que deben de cumplir los nuevos combustibles que se planteen introducir en el proceso. Esta tarea quedará completada con el intercambio de información entre el analista que plantee el problema, y el personal experto en planta, quien establecerá en base a su experiencia, las condiciones de entrega y recepción de los

nuevos combustibles a evaluar.

En este caso en particular, se analiza la AAI de la instalación de producción de clínker objeto de estudio, considerando, además, los requerimientos de calidad establecidos por el personal experto en planta para la aceptación de los combustibles propuestos – CDRs ( $[CI]_{CDR} < 1,00 \%$  p/p).

Para *garantizar la estabilidad de la operación* diaria de la instalación cuando de incorporar un nuevo combustible alternativo se refiere, será **necesario conocer** cuáles son los **límites operacionales típicos de la planta** objeto de estudio, a partir de los cuales ésta tiende a presentar ineficiencias operativas tales como la aparición de incrustaciones, pegaduras e incluso bloqueo de la operación, relacionadas todas ellas, con el ingreso excesivo de elementos volátiles al sistema a través de la materia prima y/o combustibles alimentados en el proceso de fabricación. El **enriquecimiento de elementos volátiles del sistema**, derivado de la **entrada excesiva de azufre, álcalis y cloro**, es uno de los problemas más relevantes y frecuentes con los que se encuentran las fábricas de cemento. Para este sector, conocer a priori la tendencia que presentaría la instalación a enriquecerse o no en alguno de estos elementos, ante la incorporación de un nuevo combustible al proceso, resultaría de especial interés, pues podrían actuar de forma preventiva para controlar o evitar la aparición de ineficiencias vinculadas a la modificación del mix de combustibles.

Dado que con el establecimiento de estos límites de operación se pretende conocer si la planta tiende a un enriquecimiento en alguno de sus elementos volátiles, al considerar la incorporación de una cierta cantidad de CDR, dichos valores quedarán establecidos sobre las variables de composición de las corrientes de entrada al sistema, es decir, sobre la cantidad de azufre, álcalis y cloro total presentes en las materias primas y combustibles que se introduzcan en el proceso.

Al contrario de lo que ocurre con los límites de seguridad medioambiental, los denominados límites operacionales no están registrados en ningún documento específico, aunque existen manuales en los cuales se muestran valores orientativos. Además, dichos límites son específicos de cada planta en particular, pues **dependerán del funcionamiento del proceso, y de las características del crudo y del mix de combustibles que normalmente se introduzca en la instalación**. Por este motivo, y con el fin de poder evaluar la viabilidad técnica asociada a la aceptación de un nuevo combustible al proceso objeto de estudio, se estima oportuno

desarrollar una **herramienta de análisis basada en datos históricos de la planta, capaz de definir** cuáles son los **límites operacionales a partir de los cuales se asegure la estabilidad del proceso**, al sustituir parte de su combustible fósil tradicional por un nuevo combustible alternativo, permitiendo así **prevenir la aparición de problemas asociados a una entrada excesiva de elementos volátiles**.

El procedimiento seguido para llevar a cabo dicho desarrollo se muestra en la Fig. 6.5.

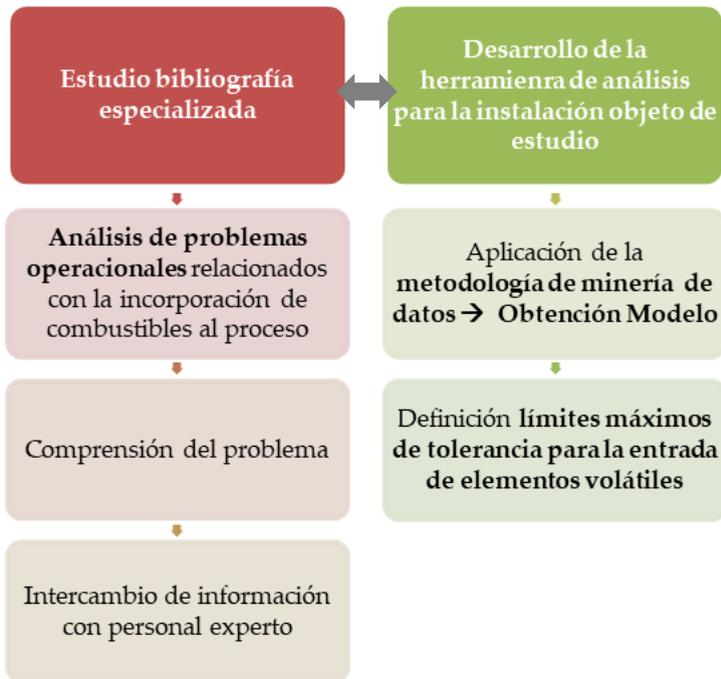


Fig. 6.5. Procedimiento de trabajo establecido para el desarrollo del Paso 1 – Desarrollo de herramienta de análisis en la planta objeto de estudio.

Previo al desarrollo de la herramienta de análisis, y con el objeto de enfocar de forma

adecuada la obtención de dicha herramienta y facilitar su posterior interpretación, se plantea llevar a cabo un exhaustivo estudio de la bibliografía especializada en el sector, e intercambiar impresiones y conocimientos con el personal experto en planta, para de esta forma, enriquecer y fortalecer los conocimientos adquiridos.

### **6.2.2. Paso 2. Evaluación de la viabilidad ante la incorporación de un nuevo combustible alternativo. Efecto sobre el consumo específico de la planta (GJ/t clínker)**

La incorporación de cada uno de los CDRs generados ( $CDR_{Co-oxidación}$ ;  $CDR_{Gasif.}$ ;  $CDR_{Digest.}$ ) al mix de combustibles alimentado al horno de clínker, puede llevarse a cabo a través del quemador principal, o mediante la cámara situada en un lateral del horno rotativo.

A través de la cámara del horno los combustibles sólidos serán alimentados de tal manera que su entrada se lleve a cabo de forma rápida y adecuada, para evitar picos de emisión de gases contaminantes que sobrepasen los valores límites establecidos en la AAI específica de la instalación. Una posible alimentación podría ser en forma de balas compactas, debiéndose optimizar sus dimensiones para minimizar el impacto de su combustión sobre la composición de los gases del proceso.

Mediante el **quemador principal** podrán ser introducidos tanto **combustibles sólidos** finamente divididos, como **combustibles líquidos o gaseosos**, siempre se cumpla con al menos, los requisitos definidos en la autorización correspondiente. Si cumpliendo con dichos límites, se comprueba que, haciendo uso de la herramienta de análisis desarrollada en el paso anterior, la incorporación de los CDRs al mix de combustible alternativos, provoca problemas internos en la operación, el operador tendrá la capacidad de aceptar o no el nuevo combustible, o de actuar para minimizar el efecto de los problemas identificados.

Cada uno de los **CDRs generados se incorpora** al proceso **como sustituto al** combustible fósil utilizado en la planta objeto de estudio (**coque de petróleo**), manteniendo constante el resto de los combustibles alternativos alimentados, y, por tanto, **respetando el consumo térmico** dado en el horno de la instalación evaluada.

Para **evaluar la viabilidad económica** ligada a la incorporación de cada uno de los CDRs generados, se tiene en cuenta la **cantidad máxima de combustible alternativo** que puede ser **introducida en el horno de la instalación**, según lo establecido en la

AAI específica de dicha planta, una vez comprobado que éste cumple con las exigencias de composición requeridas para garantizar la seguridad medioambiental.

Establecida dicha cantidad, y en base al caso base de referencia que se defina, se estima el **grado de sustitución térmica (%)** vinculado a la sustitución de una cierta cantidad de coque, por cada uno de los CDRs evaluados (Ecuación 6.2).

Ecuación 6.2. Cálculo del grado de sustitución térmica de combustible tradicional (%).

$$\text{Sustitución térmica (\%)} = \frac{\text{Potencia aportada por CDR (kW}_{CDR})}{\text{Potencia aportada por coque en caso base (kW}_{Coque})}$$

La **incorporación de este nuevo combustible** proporcionará una **disminución del consumo de coque de petróleo** respecto al caso base establecido, lo cual repercutirá en un **ahorro económico** para la planta objeto de estudio (€/año) (Ecuación 6.3).

Ecuación 6.3. Estimación del ahorro en coque derivado de la incorporación del CDR a la instalación de clínker (€/año).

$$\dot{m}_{\text{Coque ahorrado}} \text{ (kg/h)} = \frac{\text{Potencia aportada por CDR (kW}_{CDR}) \cdot 3600}{\text{PCI}_{\text{Coque}} \text{ (KJ/kg)}}$$

$$\text{Ahorro coque (€/año)} = \dot{m}_{\text{Coque ahorrado}} \text{ (kg/h)} \cdot \text{Horas oper. (h/año)} \cdot \text{Coste}_{\text{Coque}} \text{ (€/kg)}$$

Para el **establecimiento del caso base** se lleva a cabo un balance de materia y energía de la instalación objeto de estudio, a partir de los datos proporcionados por el personal de planta, con objeto de definir una operación diaria representativa de la instalación a evaluar. En base a este **escenario de referencia** se analiza la repercusión de incorporar los CDRs al proceso de fabricación de cemento.

La definición de este escenario permite conocer **la entrada de elementos volátiles en el sistema**, fundamental para el análisis de la **viabilidad técnica de la operación**. La disminución de la cantidad de coque al horno y la incorporación de los CDRs,

provoca que la entrada de dichos elementos se modifique, favoreciendo o perjudicando la acumulación de éstos en el interior del proceso (circuito de volátiles). La estimación de las variaciones de estos elementos tras la incorporación de cada uno de los CDRs evaluados, se lleva a cabo comparando el total de volátiles incorporados al sistema en el nuevo escenario de valorización, con la obtenida del caso base de referencia, es decir, antes de incorporar el nuevo combustible. A partir de estos valores, **y haciendo uso de la herramienta de minería desarrollada en el paso 1, se podrá estimar si la operación tiende al enriquecimiento en el circuito interno de volátiles (álcalis o azufre y/o cloro), y, por tanto, si presenta una mayor o menor predisposición a generar problemas operativos (incrustaciones, pegaduras, etc.) respecto al escenario de referencia.**

Al igual que el **uso de nuevos combustibles alternativos** puede provocar problemas operativos en el proceso de producción, su incorporación **puede afectar igualmente al consumo específico global de la planta (GJ/t clínker)**. Para evaluar este efecto sin llevar a cabo pruebas reales en campo, se plantea modelar dicho parámetro haciendo uso de técnicas de minería, a partir de las cuales se obtenga un **modelo simple y práctico capaz de predecir el efecto vinculado a la valorización de un nuevo combustible sobre dicho índice de consumo**. Del mismo modo, a partir de dicho modelo se podrá **identificar aquellas variables de planta con mayor influencia (VIC's) sobre el consumo específico de la instalación, para, de esta forma, facilitar el seguimiento y control de este parámetro.**

La metodología de trabajo seguida para analizar la viabilidad asociada al uso de cada uno de los CDRs generados combustible alternativo en la planta objeto de estudio, se presenta en la Fig. 6.6.

Previo a la evaluación de la viabilidad técnica del uso de CDRs en la instalación, se lleva a cabo el **modelado del indicador de consumo específico de energía (ICE) definido para la planta objeto de estudio**. La metodología de análisis empleada se describe a continuación.

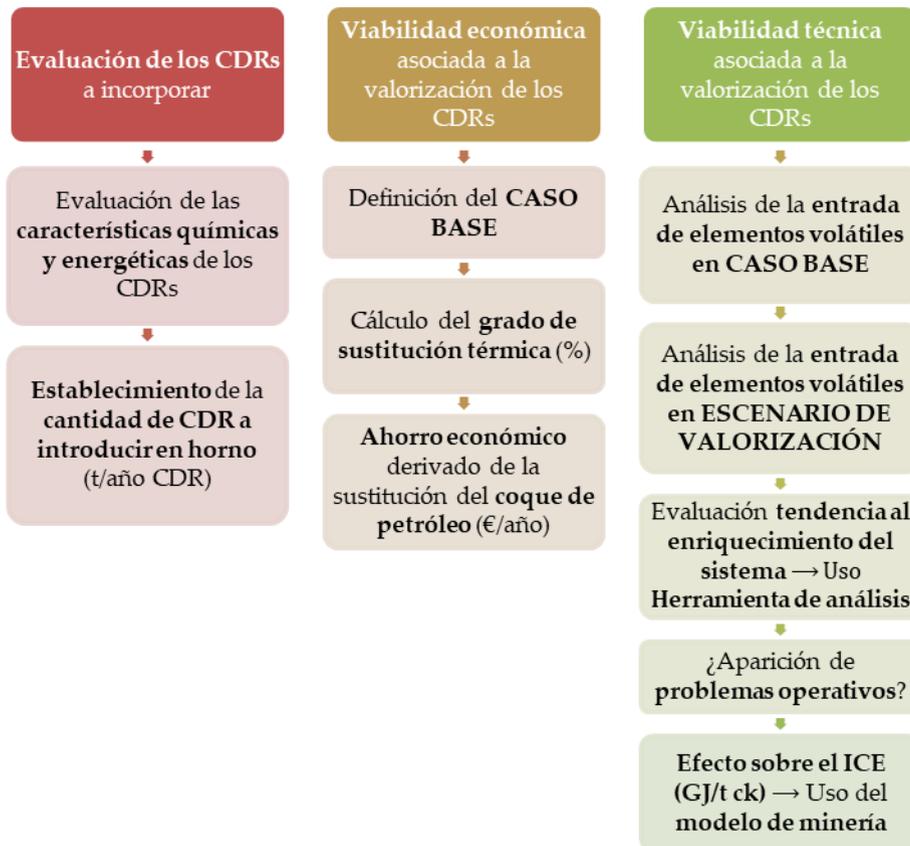


Fig. 6.6. Procedimiento de trabajo seguido para el desarrollo del Paso 2 – Estudio de viabilidad del uso de CDRs en la planta objeto de estudio.

### 6.2.3. Desarrollo de los modelos de minería para la evaluación del uso nuevos combustibles alternativos

Como se comentaba en apartados anteriores, para evaluar la posibilidad de incorporar o no un nuevo combustible alternativo al proceso de producción de clínker, hay que garantizar la seguridad medio ambiental y operativa del sistema,

además de avalar la viabilidad técnica y económica del uso de dicho combustible.

### 6.2.3.1. Modelo de árbol de decisión

Para aceptar la entrada de un nuevo combustible al sistema, no sólo se recomienda cumplir con los requerimientos exigidos por la AAI de la instalación en particular, lo cual garantiza la seguridad medioambiental, sino que también se estima conveniente conocer cómo se comporta la instalación ante la entrada de combustibles alternativos de distinta naturaleza o composición química, es decir, ante la variación de la cantidad de elementos volátiles (álcalis, sulfatos y cloro) que entran en el proceso.

Estas variaciones pueden provocar la aparición de incrustaciones, pegaduras y/o bloqueos del sistema, pudiendo causar ineficiencias en la planta e incluso la parada de la misma. Para describir este comportamiento, y de esta forma, poder **conocer la tolerancia que presenta la instalación** objeto de estudio **para enriquecerse o no en elementos volátiles**, cuando se modifica el mix de combustibles alternativos habitual de la planta, **se propone el desarrollo de un modelo de árbol de decisión capaz de clasificar el funcionamiento** de la misma **ante perturbaciones en la cantidad de álcalis, azufre y cloro que entran al sistema**. Este tipo de modelo permite definir un conjunto de condiciones, organizadas en una estructura jerárquica, de tal manera que la decisión final a tomar se puede determinar siguiendo las condiciones que se cumplen desde la raíz del árbol hasta alguna de sus hojas.

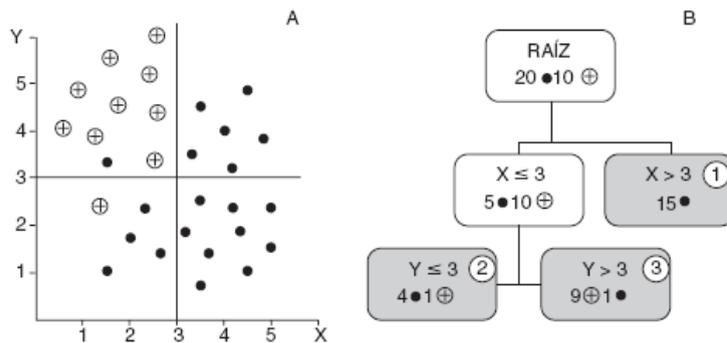


Fig. 6.7. Interpretación del procedimiento de clasificación seguido por un modelo de árbol de decisión [158].

En la Fig. 6.7 se muestra, a modo de ejemplo, el procedimiento de clasificación llevado a cabo por un modelo de árbol de decisión, utilizando los valores de dos variables X e Y. A la izquierda (A) se presenta el problema de clasificación sobre el plano XY, mientras que a la derecha (B) se muestra las condiciones establecidas por el modelo, en forma jerárquica (desde la raíz hasta sus hojas o nodos), para llevar a cabo la separación de los diferentes tipos de figuras dados en el problema (“cruces” o “puntos”). De esta forma, por ejemplo, si la variable X es mayor a 3, todas las figuras son del tipo “puntos”, independientemente del valor que tome la variable Y (15 figuras del tipo “puntos”). Sin embargo, en el supuesto en el que la variable X sea menor o igual a 3, el valor de Y será el responsable de distinguir el tipo de figura. Si Y es menor o igual a 3, la mayor parte de éstas serán del tipo “punto”, y si Y es superior a este valor, predominará el tipo de figura “cruces”.

Aplicando este concepto al objetivo que se persigue en este capítulo, el **modelo de árbol de decisión a desarrollar debe ser capaz de clasificar el tipo de operación de planta** (enriquecimiento en azufre; enriquecimiento en álcalis; enriquecimiento en cloro), **en función de la cantidad de elementos volátiles (azufre, álcalis y cloro) introducidos en el sistema**. Por tanto, para este caso en particular, y comparando con el ejemplo planteado anteriormente, el tipo de figura (“cruces” o “puntos”) correspondería al tipo de enriquecimiento dado en la instalación sobre la que se valorizarán los CDRs obtenidos; y las variables sobre las que se marcarán las condiciones (X e Y), también denominadas variables predictoras, corresponderán con cada uno de los elementos volátiles responsables de dicho enriquecimiento del sistema.

La clasificación de patrones (o separación de los distintos grupos) se realiza según una serie de preguntas (reglas de decisión) sobre las variables predictoras, empezando por el nodo raíz (primer nodo), hasta llegar a un nodo hoja, siguiendo el camino definido por las respuestas a las preguntas realizadas en cada uno de los nodos internos. Por otro lado, la etiqueta asignada al nodo hoja es la que determinará la clasificación asignada, siendo en este caso, el tipo de enriquecimiento dado en función de la cantidad de volátiles introducidos en el sistema.

Para definir el tipo de operación, o lo que es lo mismo, las diferentes etiquetas que serán asignadas al nodo hoja, **es necesario definir una serie de condiciones** a partir de las cuales, el modelo identifique los distintos tipos de grupos **alimentándose de la base de datos de planta** que se utilice para la realización de los modelos. Ésto se

hace necesario al no contar con variables de planta reales que, de una forma directa o indirecta, puedan facilitar dicha clasificación. Para la definición de estas condiciones, **vinculadas a la identificación del enriquecimiento de la planta en elementos volátiles**, se ha llevado a cabo un exhaustivo análisis de este fenómeno, con el fin de poder identificar la relación existente entre la entrada de volátiles en el sistema, y la tendencia que presenta el proceso a enriquecerse en alguno de ellos.

Para la elaboración de este modelo es preciso desarrollar una metodología de trabajo que facilite la obtención de un modelo de calidad aceptable para su posterior análisis y aplicación. Dicha metodología se presentará a continuación, y para su desarrollo se hará uso del *software IBM SPSS Clementine*, considerado uno de los programas más adecuados del mercado para el análisis de información.

### **6.2.3.2. Modelo de regresión lineal multivariable**

La **incorporación de un nuevo combustible** al proceso de producción de clínker, además de poder generar problemas operativos vinculados a la aparición de pegaduras o bloqueos del sistema, **puede repercutir sobre la cantidad de energía térmica consumida en el horno por unidad de clínker producido**.

En este caso en particular, los CDRs incorporados como sustitutos del coque de petróleo, proceden del acondicionamiento de residuos agrícolas de invernadero con carácter biomásico, los cuales presentan diferencias tanto físicas como químicas respecto al combustible fósil al que reemplazan. Mientras que la seguridad operacional se evalúa haciendo uso del modelo de árbol de decisión obtenido en la fase anterior, **para el análisis del efecto** que causa el uso de los CDRs sobre el ICE global la instalación, **se plantea un modelo estadístico de regresión lineal múltiple**, a partir del cual se identifiquen las variables de operación más influyentes sobre los consumos de la planta, incluyéndose entre ellas, las asociadas al uso de nuevos combustibles alternativos. De esta forma, se podrá predecir el impacto relacionado con la sustitución térmica del coque de petróleo sobre el consumo de energía por tonelada de clínker producido.

Este modelo parte de la asunción de que más de una variable tiene influencia o está correlacionada con el valor de una tercera variable, esperando que éstas presenten una forma funcional como se muestra a continuación.

Ecuación 6.4. Modelo genérico de regresión lineal múltiple.

$$Y_j = b_0 + b_1 \cdot X_{1j} + b_2 \cdot X_{2j} + \dots + b_k \cdot X_{kj}$$

Donde “Y” es la variable endógena, “X” las variables exógenas, y “b” los coeficientes estimados del efecto marginal entre cada X e Y. Aplicado a este estudio en particular, la variable “Y” correspondería a nuestra variable objetivo (ICE), y las variables “X’s” a las variables de operación de planta controladas durante la operación diaria de la instalación.

El proceso de obtención de este modelo pasará por una serie de fases, en las cuales se llevará a cabo una selección de aquellas variables de operación que resulten de mayor influencia sobre el consumo específico registrado en el horno de procesos (Fig. 6.8). Estas variables se denominarán *Variables de Influencia Clave* (VIC's), y la identificación de éstas ayudará a centrar los esfuerzos del seguimiento y control de la planta, en aquellas variables cuyos valores afectan en mayor proporción al consumo específico de energía.

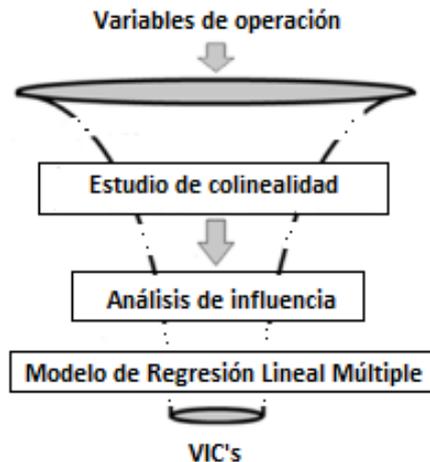


Fig. 6.8. Evolución de las variables de operación a lo largo del proceso de modelado.

Un modelo de regresión lineal multivariable se puede considerar adecuado, es decir, representativo de la realidad, cuando se cumpla que:

- a) La relación entre sus variables sea lineal, aunque alguna de éstas tenga que sufrir alguna transformación.
- b) Los residuos generados del modelo presenten “esfericidad”, es decir, se distribuyan como una normal de media cero, y no presenten autocorrelación (Fig. 6.9).

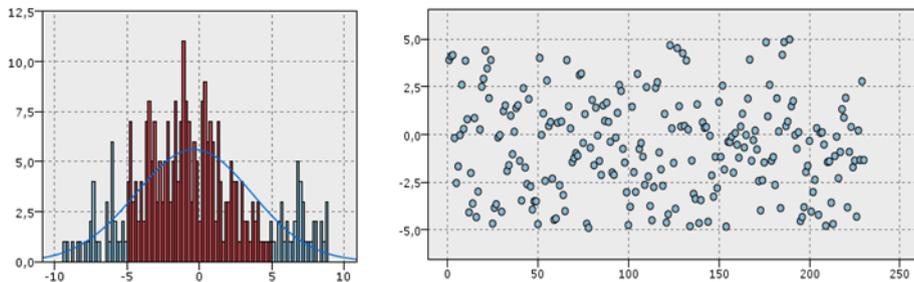


Fig. 6.9. Distribución (Izda.) y dispersión (dcha.) de errores obtenidos para un modelo de regresión lineal multivariable considerado adecuado.

Al igual que para el desarrollo del modelo de árbol de decisión, la obtención de éste se llevará a cabo siguiendo la metodología de minería que se describe a continuación, apoyándonos, para ello, en el *software IBM SPSS Clementine*.

### 6.2.3.3. Metodología desarrollada para la obtención de los modelos de minería

Para la obtención tanto del modelo de árbol de decisión como del modelo estadístico de regresión lineal multivariable, se establece una metodología de análisis de información basada en el método CRISP-DM (Fig. 6.4 del *aptdo. 6.1.3*) particularizado para la planta industrial objeto de estudio en este trabajo.

La Fig. 6.10 presenta las distintas fases que constituyen dicha metodología, así como

las acciones a realizar en cada una de ellas.

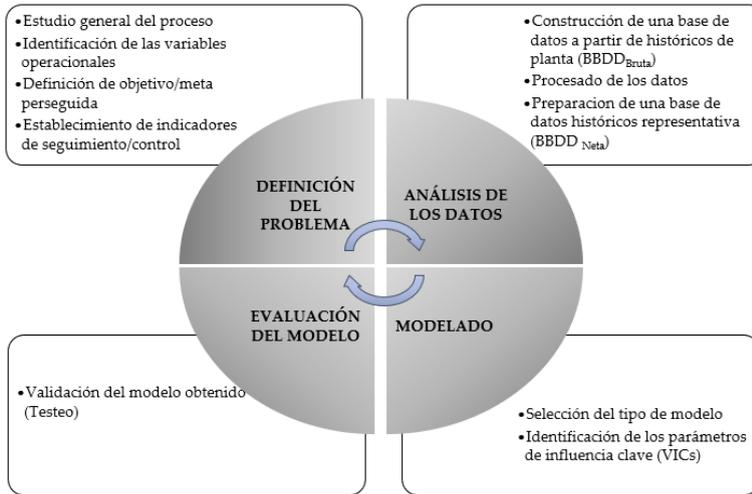


Fig. 6.10. Metodología planteada para el desarrollo de los modelos de minería propuestos para el análisis del uso de los CDRs obtenidos en la planta de producción de clínker.

Hay que resaltar que algunas de estas acciones, tales como el estudio general del proceso, la identificación de las variables, y la preparación de la base de datos, entre otras, se realizarán de forma conjunta para el desarrollo de ambos modelos de minería, si bien el objetivo perseguido por cada uno de ellos es diferente.

#### ▪ Definición del problema

Para el adecuado desarrollo de la herramienta de análisis planteada, es fundamental un **estudio general de la instalación**. En esta etapa se analizará toda documentación suministrada por el personal de planta que facilite el análisis de la operación y funcionamiento de ésta, así como la identificación de todas las variables del proceso a nivel global y local.

Para definir el problema que posteriormente se abordará mediante el uso de técnicas de minería de datos, es necesario **concretar los objetivos/ metas perseguidas**, así

como  **fijar el alcance** de dicho análisis. La **definición de indicadores** de seguimiento y control, como por ejemplo indicadores de consumo energético (ICE) o específicos de planta (Thermal Substitution Rate – TSR; Thermal Economic Equivalent - TEE), es recomendable para obtener unos resultados finales útiles y viables de cara a la aplicación final del producto obtenido.

Para este caso en particular, se definen dos objetivos principales:

- 1) Establecer qué límites de entrada de elementos circulantes definen el enriquecimiento o no de la planta objeto de estudio ante la incorporación de un nuevo combustible al mix de alternativos existente.
- 2) Conocer el efecto que produce el uso de un nuevo combustible sobre el consumo específico de la instalación de producción de clínker.

Para el primero se define un conjunto de indicadores basados en la entrada de elementos volátiles en el sistema, a partir de los cuales se desarrolla el modelo de árbol de decisión; y para el segundo se establece un indicador de consumo energético (ICE) basado en la cantidad de energía térmica consumida en el horno por unidad de clínker producido (GJ/t clínker), y el cual será modelado haciendo uso de una regresión lineal multivariable.

- **Análisis de datos**

Esta etapa suele ocupar el **80% del tiempo empleado en el desarrollo de un modelo de minería**. En esta fase es necesario definir las variables que formarán parte de la base de datos a evaluar.

Estos datos serán representativos de la operación real de la planta, y proporcionados con una periodicidad adecuada que permita identificar cualquier anomalía dada durante la operación. En este caso se acuerda con el personal experto de planta, una **periodicidad horaria en las variables de operación, y diaria para las variables de composición** de las corrientes de proceso (información procedente de laboratorio).

La base de datos proporcionada (BBDD <sub>Bruta</sub>) será preparada para eliminar aquellos registros que se encuentren fuera de los valores considerados aceptables dentro de la operación (Outliers), o aquellos valores nulos que representen, por ejemplo, una parada de la planta (BBDD <sub>Neta</sub>). La limpieza de los datos se llevará a cabo aplicando las herramientas de procesado disponibles en el *software BMI SPSS Clementine*, tales

como gráficos de evolución, Audit Data, gráficos de distribución, etc.

Adicionalmente, y dentro de esta etapa de análisis, se seleccionarán aquellas variables que resulten ser independientes entre sí, con el objeto de evitar una colinealidad entre los parámetros que formen parte del modelo de minería finalmente obtenido (estudio de colinealidad). Para ello, el uso de gráficos de matriz suele resultar interesante.

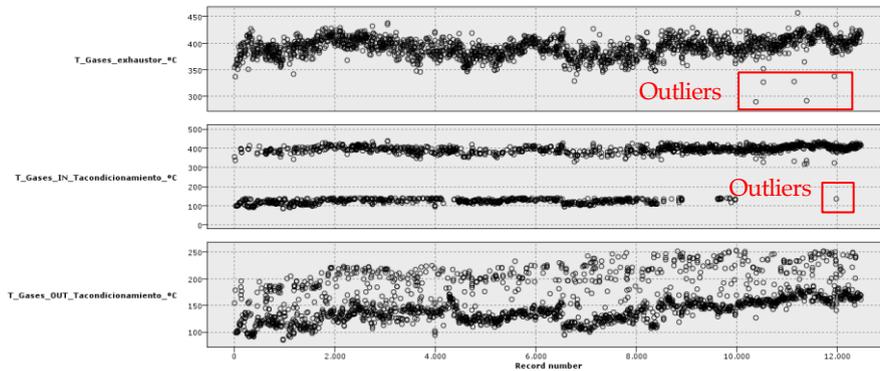


Fig. 6.11. Gráfico de evolución de variables de operación de planta. Detección de Outliers.

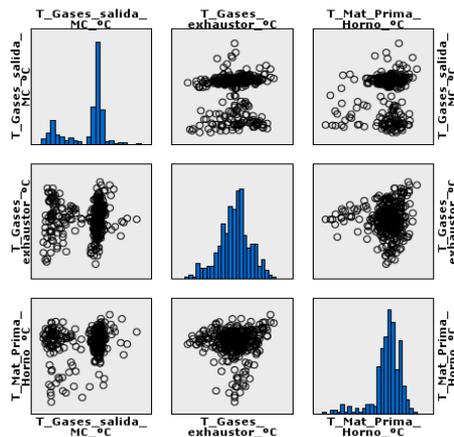


Fig. 6.12. Gráfico de matriz de variables de operación de planta. Identificación de colinealidad.

- Modelado

El modelado partirá de una base de datos históricos acondicionada y representativa de la operación normal de la instalación objeto de estudio.

En base al objetivo especificado, se seleccionará el tipo de modelo que más se adecue a la meta definida y que mejor se adapte a los datos de planta disponibles (modelos estadísticos, árboles de decisión, redes neuronales, etc.).

El software utilizado tiene una paleta de modelos bastante extensa, clasificados según la tipología que vaya a ser empleada. En este caso, se desarrollará un modelo de clasificación tipo árbol de decisión, para el desarrollo de la herramienta de análisis; y un modelo estadístico de regresión lineal multivariable, para la evaluación del indicador de consumo de energía de la planta (GJ/t ck).



Fig. 6.13. Paleta de modelado disponible en el software *IBM SPSS Clementine*.

En el modelo final estarán presentes las variables de planta con mayor influencia sobre el objetivo definido. Estos parámetros operacionales serán las ya mencionadas Variables de Influencia Clave (VICs).

- Evaluación del modelo

Previo a la obtención de cada uno de los modelos, la base de datos es dividida para constituir una partición destinada al entrenamiento del modelo (*‘Training’*), y otra para la validación de éste (*‘Testing’*).

La bondad del ajuste se evalúa haciendo uso de las herramientas de validación disponibles en el software utilizado en este trabajo. La aceptación o no de la adecuación del modelo analizado será función del objetivo que se persiga con su desarrollo. Recordamos que un modelo complejo no necesariamente tiene que proporcionar el mejor de los resultados, pues éste podría presentar un mayor ajuste, pero no tener una aplicación práctica tan directa como podría llevar asociada la obtención de un modelo más simple.

En este sentido, se buscará un **modelo sencillo y de fácil aplicación**, el cual lleve asociado un ajuste aceptable en función del tipo de modelo desarrollado.

Para el modelo de árbol de decisión se lleva a cabo la denominada *validación cruzada*. Este proceso consiste básicamente en dividir la base de datos utilizada en la fase de entrenamiento del modelo, en N partes (normalmente 10). De forma secuencial, cada una de estas partes se reserva para emplearse como conjunto de prueba frente al modelo de árbol generado por los N-1 subconjuntos restantes. Así, durante este proceso, se obtienen N modelos distintos sobre los que se evalúa la precisión de los resultados haciendo uso tanto del conjunto de aprendizaje (N-1), como de los subconjuntos de prueba (N), y se selecciona el árbol que mayor precisión alcance tanto en uno como en otro subconjunto. Aunque a primera vista este proceso resulta tedioso, este método generalmente viene implementado en los programas de mayor utilidad, entre los que se incluye el software utilizado en este trabajo. Por tanto, del nodo de modelado de árbol de decisión empleado para obtener nuestro modelo, resultará el mejor árbol que haya trascendido del conjunto evaluado en la etapa de validación. No obstante, se lleva a cabo una validación adicional a partir de la segmentación inicial realizada sobre la base de datos de partida, siendo el ajuste resultante de esta partición el de mayor relevancia (ajuste a partir de datos no utilizados durante el entrenamiento del modelo).

El ajuste del modelo de regresión lineal se medirá haciendo uso del parámetro de correlación  $R^2$  y del estudio de los residuos procedentes del modelo obtenido. Éstos, como ya se comentó en un apartado anterior, deben presentar “esfericidad”, esto es, que se distribuyan como una normal de media cero, y que no presenten autocorrelación.

### 6.3. Resultados y discusión

La valorización energética de los combustibles obtenidos a partir de la transformación de los residuos agrícolas de invernadero (RAI) mediante diferentes vías de conversión (termoquímica y biológica), se propone llevar a cabo en una **planta de producción de clínker situada en la provincia de Almería**.

Previo a la aceptación de los combustibles obtenidos del acondicionamiento de los

residuos brutos para su co-combustión en el horno<sup>32</sup> de proceso ( $CDR_{Co-Cbtión}$ ); de la gasificación térmica<sup>33</sup> de los mismos ( $CDR_{Gasif.}$ ); y de su digestión anaerobia<sup>34</sup> ( $CDR_{Digest.}$ ); la calidad de éstos debe ser evaluada, así como definida la cantidad que puede ser introducida al sistema como sustituto del combustible fósil tradicionalmente utilizado (coque de petróleo).

Las tablas Tabla 6.5Tabla 6.4Tabla 6.6 presentan las características principales de los CDRs generados a partir de la conversión de los RAI. Sobre ellas se destaca el contenido de cloro, azufre y álcalis (expresados como  $Na_2O$  y  $K_2O$ ), así como el PCI asociado a cada uno ellos, junto a otras propiedades que resultan de interés para llevar a cabo el análisis del aprovechamiento de éstos en el proceso de producción de clínker objeto de estudio. El hecho de que el gas de gasificación se obtenga a unos  $850\text{ }^{\circ}C$ , proporcionará una potencia adicional al sistema, en comparación con el resto de CDRs obtenidos.

### **6.3.1. Obtención de la herramienta de análisis para la evaluación del uso de un nuevo combustible. Modelo de árbol de decisión**

Siguiendo el procedimiento de trabajo descrito en el apartado anterior, el primer paso para realizar el estudio de valorización de los CDRs generados, consiste en desarrollar la herramienta de análisis a partir de la cual pueda ser valorado el comportamiento experimentado por la operación, cuando se incorpore cada uno de los combustibles obtenidos al mix de alternativos existente en la planta objeto de estudio.

Para ello, y siguiendo la metodología de minería mostrada en la Fig. 6.10 del subapartado 6.2.3.3, se desarrollan las distintas tareas descritas en cada una de las fases definidas.

---

<sup>32</sup> Ver Capítulo 3: Co-combustión de residuos agrícolas de invernadero

<sup>33</sup> Ver Capítulo 4: Gasificación térmica de residuos agrícolas de invernadero

<sup>34</sup> Ver Capítulo 5: Digestión anaerobia de residuos agrícolas de invernadero

Tabla 6.5. Características del CDR obtenido del acondicionamiento de los RAI (CDR<sub>CO-dición</sub>)

Pretratamientos óptimos	Cl <sup>(1)</sup> (% p/p)	S (% p/p)	Na <sub>2</sub> O <sup>(2)</sup> (% p/p)	K <sub>2</sub> O <sup>(3)</sup> (% p/p)	W (% p/p)	Cz (% p/p)	PCI (MJ/kg)
T-05	< 0,52	< 0,50	0,35	3,02	< 3,00	< 35,00	15,8
T-03'	< 0,36	< 0,50	0,35	3,02	< 3,00	< 35,00	15,8

<sup>(1)</sup> El [Cl]<sub>RAI</sub> definido se podrá ver modificado en ± 10% de su valor, en función de la calidad del agua empleada para su lavado. Los valores especificados son considerando un lavado con 0 mg/L de cloro disuelto.

<sup>(2)</sup> Valor máximo de los álcalis registrados sobre el residuo bruto sin tratar. No se detectar variaciones de estos compuestos tras el tratamiento de los RAI.

Tabla 6.4. Características del CDR obtenido de la gasificación térmica de los RAI (CDR<sub>Gasif.</sub>).

T (°C)	Cl (% p/p)	S (% p/p)	Na <sub>2</sub> O (% p/p)	K <sub>2</sub> O (% p/p)	PCI (MJ/Nm <sup>3</sup> )	W (kg/Nm <sup>3</sup> )	Yield (Nm <sup>3</sup> /kg RAI)
852	0,86	0,5	No detectado	No detectado	5,0	0,45	2,47

Tabla 6.6. Características del CDR obtenido de la digestión anaerobia de los RAI (CDR<sub>Digest.</sub>).

Cl (ppm)	S (% p/p)	Na <sub>2</sub> O (% p/p)	K <sub>2</sub> O (% p/p)	PCI (MJ/Nm <sup>3</sup> )	d (kg/Nm <sup>3</sup> )	Yield (Nm <sup>3</sup> /kg RAI)
7,92	0,3	No detectado	No detectado	17,25	1,32	0,72

### 6.3.1.1. Definición del problema

Parte de las tareas realizadas en esta fase son comunes para el desarrollo del modelo de regresión que se propone en este trabajo, y que será desarrollado en un apartado posterior. El estudio de la planta y la identificación de las variables son acciones necesarias para desarrollar modelos coherentes y útiles para los fines propuestos en este trabajo.

La **planta objeto de estudio** está situada al noreste de la **provincia de Almería**, y presenta una **capacidad de producción de 1.100.000 t/año de cemento por vía seca**. Las materias primas alimentadas a la instalación proceden de canteras cercanas, y están constituidas por caliza, marga y arena, en diferentes proporciones. Con una **tasa de sustitución de combustible fósil (TSR)** cercana al **27,0 %**, esta planta introduce, junto a su combustible fósil tradicional, coque de petróleo, una variedad de combustibles alternativos bastante amplia, entre los que cabe destacar **“Disolventes (CLS)”**; **“Serrín impregnado (CSSf)”**; **“Neumáticos o NFUs (CSSg)”**; y **“Asfaltos y aceites”**; como los **constituyentes del mix de alternativos** más comúnmente utilizado en la operación diaria de la instalación. Ésta, constituida entre otros equipos, por un precalentador de ciclones de cuatro etapas, un horno rotativo de 70 m de longitud, y un enfriador de parrilla, dispone de **un quemador** del tipo Duoflex de FLSmidth, situado en uno de los extremos del horno y **capaz de introducir al mismo tiempo combustibles de diferente naturaleza**. A través de este quemador, se plantea la introducción de los nuevos combustibles alternativos.

De la misma manera, el horno rotativo presenta una cámara lateral, próxima al precalentador, por la que hace su entrada los NFUs no triturados<sup>35</sup>. Por esta cámara se realizaron diferentes ensayos de alimentación de RAI de forma sólida y compacta (paquetes)<sup>36</sup>. Sin embargo, este estudio no se refleja en este documento al quedar

---

<sup>35</sup> Los NFUs triturados son los denominados CSSg en este trabajo. Éstos son alimentados por el quemador principal.

<sup>36</sup> Señalar que, aunque el objeto de estudio de este trabajo es la valorización de los distintos CDRs obtenidos a través del quemador, a lo largo de este trabajo se llevaron a cabo una serie de pruebas de alimentación de RAI seco por la cámara lateral del horno, a partir de las cuales se obtuvieron las dimensiones óptimas que deberían de tener los paquetes preparados, para introducir el residuo sin el riesgo de provocar picos de emisión en algunos compuestos gaseosos que pusieran en peligro la seguridad medioambiental.

fuera del alcance de esta tesis doctoral.

El análisis de la información proporcionada, y varias visitas realizadas a la instalación, permiten identificar un total de **88 variables de operación**. En la Tabla 6.7 se detalla cada una de estas variables, indicándose con un identificador (Id.) las que son controladas de forma continua por el personal experto en planta.

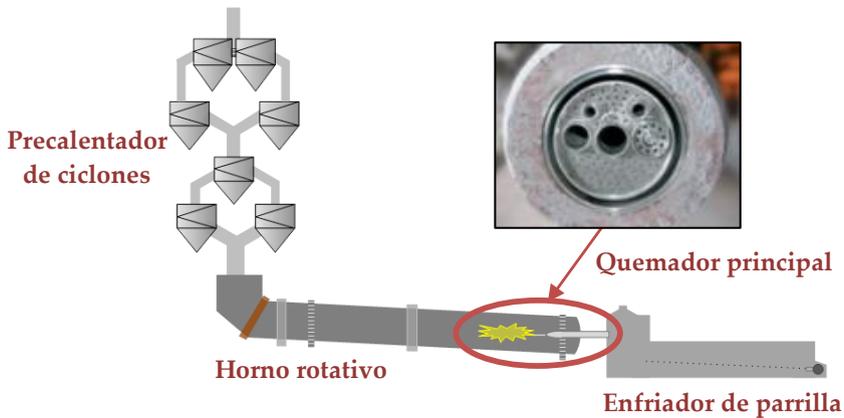


Fig. 6.14. Identificación de los equipos principales de la fábrica de cementos objeto de estudio.  
Detalle del quemador principal.

Dado que el **objetivo perseguido con el modelo de árbol de decisión es analizar el comportamiento de la operación cuando varía la entrada de elementos circulantes al sistema**, al ser éstos los principales responsables de la aparición de ineficiencias operativas en el proceso, la composición de elementos volátiles ( $\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{Cl}$ ) asociada a las corrientes de entrada y salida del sistema, debe ser conocida. Éstas variables serán solicitadas para constituir la base de datos origen para el desarrollo de los modelos de minería planteados en este trabajo.

Tabla 6.7. Identificación de variables de operación de la planta objeto de estudio.

Id.	Variable	Unidades	Id.	Variable	Unidades
	Alimentación total	t/h		Tª Entrada sólido al horno	°C
T-02-04	Tª Gases I Cámara. molino crudo	°C		Tª Después Torre Refrig.	°C
T-02-05	Tª Gases II Cámara. molino crudo	°C	V-04-22	Depresión antes exhaustor	mm.c.a
T-02-06	Tª Delante Ventilador	°C	V-04-50	Depresión después exhaustor	mm.c.a
V-02-09	Depresión antes I Cámara. molino crudo	mm.c.a	V-04-24	Depresión entrada horno	mm.c.a
V-02-08	Depresión antes II Cámara. molino crudo	mm.c.a	J-02-04	R.P.M Ventilador Exhaustor	rpm
V-02-10	Depresión delante Ventilador	mm.c.a	V-04-28	% O2	%
	Tª alimentación materia prima	°C	SI-04-35	R.P.M Horno	rpm
	Caudal gases entrada MC (marcha mixta)	Nm3/h	J-03-36	Amp. Motor	A
	Caudal gases salida MC (marcha mixta)	Nm3/h		% NOx	ppm
	Alimentación horno	t/h		Presión aire primario	mm.c.a
TI-04-10	Tª Después exhaustor	°C	V-04-56	Caudal Fuel	l/h
T-04-09	Tª Salida gases dercho	°C	H-09-17	Caudal coque	t/h
T-04-08	Tª Salida gases izdo	°C		Caudal CLS	l/h
T-04-07	Tª Gases tercer escalón	°C		Caudal Aceite/ Asfaltos	l/h
T-04-05	Tª Entrada ciclón derecho	°C	V92	Caudal CSSF	kg/h
T-04-04	Tª Entrada ciclón izdo	°C		Caudal NFU	kg/h
T-04-06	Tª Entrada horno/salida gases horno	°C		Caudal NHB	l/h

Id.	Variable	Unidades	Id.	Variable	Unidades
V-04-11	Tª aire chimenea enfriador	°C		Polvo recuperado	% base ck
PI - 04-16	Depresión Cámara 1ª enfriador	mm.c.a		Aire primario	%
PI - 04-18	Depresión Cámara 3ª enfriador	mm.c.a	V-04-34	Tª aire secundario enfriador	°C
PI - 04-19	Depresión Cámara 4ª enfriador	mm.c.a		NOX acumulado diario	mg/Nm3
	Caudal de clinker entrada enfriador	t/h		% CO tras exhaustor	%
	Tª entrada clinker	°C		% O2 tras exhaustor	Nm3/ kg ck
	Tª salida clinker	°C		Caudal gases salida horno	Nm3/kg ck
	Caudal aire entrada a enfriador	Nm3/h		Caudal gases salida 1ª etapa	t/h
	Tª aire entrada enfriador	°C		Caudal aire secundario al horno	°C
	Caudal aire secundario al horno	Nm3/kg ck		Caudal alimentación precalentador	Nm3/h
	Caudal aire chimenea enfriador	Nm3/h (Nm3/kg ck)		Tª alimentación crudo al precalentador	Nm3/h
	Composición gases chimenea	ppm/%		Caudal gases chimenea	°C
	% O2	%		Caudal gases a torre acondicion. o refreg.	ppm/%
	% N2	%		Tª entrada gases a torre de acondic.	%
	% Humedad	%		Composición gases chimenea	%
	Aliment. %	%		% CO2 gases	%
T-08-08	Tª entrada gases	°C		% H2O gases	%
T-08-19	Tª salida gases	°C		% O2 gases	°C
T-08-09	Tª entrada filtro	°C		% Restos cont. minoritarios (CO; NOx; SO2; etc.)	°C
P-08-22	Depresión antes molino carbón	mm.c.a		Temperatura de los combustibles	°C
V-08-23	Depresión después molino carbón	mm.c.a		Tª Fuel-Oil	°C
V-08-20	PDIA filtro	mm.c.a		Tª Carbón (Coque)	°C
	Caudal gases entrada molino carbón	Nm3/h		Tª AFR's Sólidos Finos (CSSF)	°C
	Caudal gases salida molino carbón	Nm3/h		Tª AFR's Sólidos Gruesos (NFU)	°C
	Caudal coque alimentado al molino	t/h		Tª CLS	°C
	Caudal coque salida	t/h		Tª Aceites/ Asfaltos	°C

Para analizar el efecto que produce sobre la operación de planta la sustitución de una cierta cantidad de coque de petróleo por cada uno de los CDRs obtenidos en este trabajo, se definen una serie de **indicadores** basados en las variaciones asociadas a la entrada de elementos volátiles al sistema, cuando el mix de combustibles alternativos se altera respecto a la situación normal de planta (caso base de referencia). Estos indicadores quedan definidos como:

- **SO<sub>3</sub> Inputs (% cli.).** Cantidad de azufre que entra en el sistema con la materia prima y/o con los combustibles en forma de sulfatos, expresado en base al clínker, y **responsable del enriquecimiento de azufre en el sistema.** La entrada de azufre en forma de sulfuro no debe ser considerada, puesto que éste puede abandonar el sistema con los gases del proceso en forma de SO<sub>2</sub>, sin generar problemas de enriquecimiento. En este sentido, se evalúa la composición de los gases de salida del proceso y se descuenta la cantidad registrada del total de azufre introducido en el sistema.
- **Cl Inputs (% cli.).** Cantidad de cloro que entra en el sistema con la materia prima y/o con los combustibles, expresado en base al clínker, y **responsable del enriquecimiento de cloro en el sistema.** El cloro es un componente muy volátil y rara vez abandona el sistema vía clínker, por lo que su entrada debe ser evitada en la medida de lo posible.
- **Álcalis Inputs (% cli.).** Cantidad de Na<sub>2</sub>O y K<sub>2</sub>O que entra en el sistema con la materia prima y/o con los combustibles, expresado en base al clínker, y **responsables del enriquecimiento de álcalis en el sistema.**
- **SO<sub>3</sub> Inputs\_HM(% cli.).** Cantidad de azufre presente en la “Hot Meal” (alimentación horno), expresado en base al clínker. Una alta concentración de SO<sub>3</sub> puede generar la aparición de incrustaciones y/o bloqueos en el sistema, en función de la cantidad de cloro que entre en la instalación.
- **Cl Inputs\_HM(% cli.).** Cantidad de cloro presente en la “Hot Meal” (alimentación horno), expresado en base al clínker. Una alta concentración de Cl puede generar la aparición de incrustaciones y/o bloqueos en el sistema, en función de la cantidad de azufre presente la Hot Meal.
- **Álcalis Inputs\_HM(% cli.).** Cantidad de Na<sub>2</sub>O y K<sub>2</sub>O presente en la “Hot Meal” (alimentación horno), expresado en base al clínker. En este caso, la cantidad de álcalis en esta corriente es medida en forma de Na<sub>2</sub>O equivalente<sup>37</sup>.

Para la valoración del enriquecimiento del sistema en alguno de estos componentes se establece además un *indicador relacionado con la afinidad* que presentan dichos

---

<sup>37</sup> Na<sub>2</sub>O equiv. = % Na<sub>2</sub>O + 0,658· % K<sub>2</sub>O

elementos volátiles a su entrada en el sistema (Fig. 6.15).

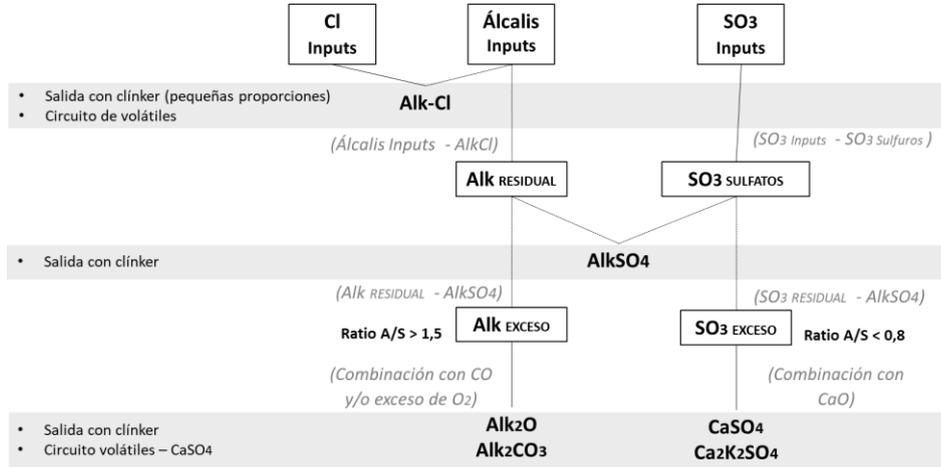


Fig. 6.15. Orden de afinidad de los elementos volátiles introducidos en el sistema. Adaptación de Ref. [159].

En función de los compuestos formados, dependientes a su vez de las cantidades introducidas de volátiles al sistema y de las condiciones de operación de la instalación (temperatura, presiones y rendimiento de la combustión), parte de los elementos volátiles abandonarán el proceso ( $\text{AlkSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4; \text{Alk}_2\text{O}$ ), y otra parte quedarán retenidos en el sistema ( $\text{Alk}_2\text{CO}_3; \text{CaSO}_4; \text{AlkCl}$ ) constituyendo los denominados *circuitos de volátiles*.

La evaluación del nivel de enriquecimiento se llevará a cabo a partir de la definición de la **ratio álcalis/sulfato**, y del establecimiento de unos valores límites para cada uno de estos indicadores [159].

**Valores superiores al 1,5** indicarán la presencia de un exceso de álcalis en el sistema (**enriquecimiento en álcalis**), mientras que **valores inferiores a 0,8** harán referencia a un exceso de azufre sobre la cantidad de álcalis residual presente en la instalación en este momento (**enriquecimiento en azufre**). La cantidad de álcalis residual ( $\text{Alk}_{\text{Residual}}$ ) será función, a su vez, de la cantidad de cloro que se introduzca en la

instalación, por lo que, este indicador deberá ser particularizado para la planta objeto de estudio teniendo en cuenta la cantidad de cloro, álcalis y azufre introducidos en el sistema en todo momento.

Ecuación 6.5. Definición de la Ratio A/S para la identificación de enriquecimiento en azufre o álcalis.

$$\text{Ratio A/S} = \frac{\text{Alk})_{\text{Residual}}}{\text{SO}_3)_{\text{Sulfatos}}} = \frac{\left(\frac{\text{K}_2\text{O}}{94} + \frac{\text{Na}_2\text{O}}{62}\right) - \left(\frac{\text{Cl}}{71}\right)}{\frac{\text{SO}_3}{80}}$$

La identificación del enriquecimiento de cloro se realizará en base a valores de referencia especificados en manuales y libros especializados [24], [159]. La acumulación de cloro se produce siempre que exista entrada de este compuesto en el sistema, con la materia prima o con los combustibles empleados. En este caso, se define el enriquecimiento cuando la **cantidad de cloro** que entra en la instalación **con la alimentación es superior a 0,05 % cli. y/o con los combustibles mayor al 1,00 % cli.**

**Un enriquecimiento en el circuito de volátiles no tiene porqué desencadenar la aparición de problemas en la operación** de la planta (incrustaciones, bloqueos del sistema).

La Fig. 6.16 presenta la concentración máxima de cloro y azufre tolerable en la Hot Meal. Como se observa, la tolerancia en cloro del sistema está relacionada con la concentración de  $\text{SO}_3$  presente en el proceso. Así, una concentración baja en  $\text{SO}_3$  permitirá que el sistema opere con un valor más alto en cloro, que si éste registrase una alta concentración de azufre.

De este gráfico anterior, se pueden extraer los **límites de tolerancia máxima en elementos volátiles aceptados por la instalación** que se muestran en la Tabla 6.8. Éstos, **junto con los valores resultantes del modelo de árbol de decisión**, a partir de los cuales se podrá conocer la tendencia que tiene el proceso de enriquecerse en cloro, azufre o álcalis, **constituirán la herramienta de análisis** utilizada para la evaluación de la aceptación o no de la integración de cada uno de los CDRs generados en el mix de combustibles alternativos dado en la planta objeto de estudio (Fig. 6.17).

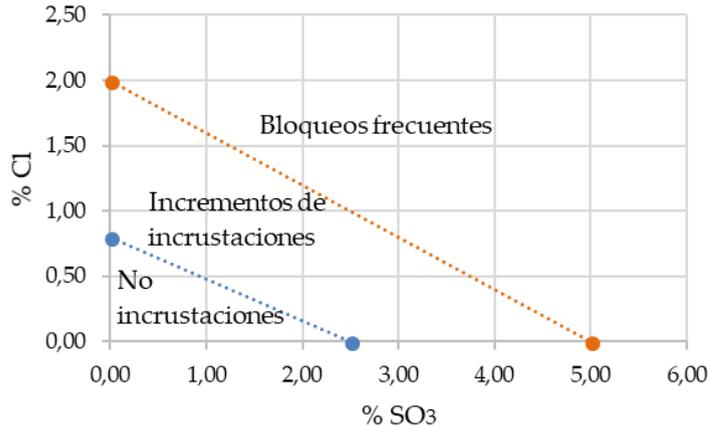


Fig. 6.16. Concentración máxima tolerable en la Hot Meal. Adaptación de Ref. [159].

Tabla 6.8. Concentración máxima tolerable de SO<sub>3</sub> (% cli.) y Cl (% cli.) en la Hot Meal. Establecimiento del punto de funcionamiento de la instalación.

SO <sub>3</sub> (% cli.)		Cl (% cli.)	
Grado sulfuración	Operación estable <sup>(1)</sup>	Operación inestable <sup>(2)</sup>	Bloqueo sistema <sup>(3)</sup>
> 2,5 < 5,0	Nunca	< (-0,4·%SO <sub>3</sub> + 2)	≥(-0,4·%SO <sub>3</sub> + 2)
< 2,5	≤ (-0,32·%SO <sub>3</sub> + 0,8)	≥ (-0,32·%SO <sub>3</sub> + 0,8) ó < (-0,4·%SO <sub>3</sub> + 2)	≥(-0,4·%SO <sub>3</sub> + 2)
> 5,0	Nunca	Nunca	≥(-0,4·%SO <sub>3</sub> + 2)

- (1) Operación de planta sin problemas de incrustaciones o pegaduras en el sistema.
- (2) Incremento de la aparición de incrustaciones.
- (3) Frecuentes bloqueos en el sistema.

Por otro lado, concentraciones de álcalis superiores al 2,50% en la Hot Meal, conllevaría un incremento de la aparición de incrustaciones, llegándose al impedimento de la operación continua de la planta para valores mayores al 4,00 % de  $\text{Na}_2\text{O}$  equivalente expresado en base al clínker [159].

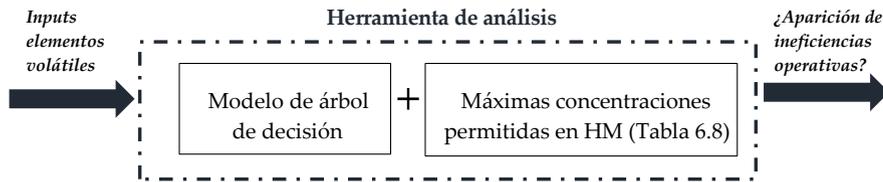


Fig. 6.17. Definición de la meta perseguida con el desarrollo de la herramienta de análisis planteada.

### 6.3.1.2. Análisis de los datos

Para el desarrollo de los modelos de minería es fundamental contar con una base de datos que represente la operación actual de la planta. Esta base de datos, formada por todas las variables de planta identificadas en la fase anterior, es debidamente acondicionada para conseguir una BBDD 'limpia' de valores anómalos y fuera de los rangos normales de operación (Outliers).

El objetivo perseguido con la herramienta de análisis que se plantea hace indispensable conocer la concentración de elementos volátiles ( $\text{SO}_3$ , Cl,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$ ) presentes en las corrientes de entrada y salida de la instalación a evaluar. En este sentido, se requiere **tratar los datos de las corrientes de crudo, clínker, gases de proceso, CKD y combustibles alimentados al horno (CLS, CSSf, CSSg, Aceites y asfaltos, y coque de petróleo).**

La *composición en volátiles de la corriente de crudo* debe ser estimada, al no quedar registros de estos elementos en la hoja de datos facilitada por la planta. Al tener información de cada una de las materias primas que la constituyen (caliza; marga; y arena) se plantea llevar a cabo un balance de materia a partir de la composición en

SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O y Cl presente en cada una de estas fracciones. Las ecuaciones de balance establecidas para cada uno de estos compuestos se detallan a continuación.

Ecuación 6.6. Ecuaciones de balance planteadas para la estimación de la composición de elementos volátiles (SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, y Cl) presentes en la corriente de crudo que se alimenta al sistema.

$$\dot{m}_{crudo} \cdot X_{SO_3}^{crudo} = \dot{m}_{caliza} \cdot X_{SO_3}^{caliza} + \dot{m}_{marga} \cdot X_{SO_3}^{marga} + \dot{m}_{arena} \cdot X_{SO_3}^{arena} \quad [1]$$

$$\dot{m}_{crudo} \cdot X_{Na_2O}^{crudo} = \dot{m}_{caliza} \cdot X_{Na_2O}^{caliza} + \dot{m}_{marga} \cdot X_{Na_2O}^{marga} + \dot{m}_{arena} \cdot X_{Na_2O}^{arena} \quad [2]$$

$$\dot{m}_{crudo} \cdot X_{K_2O}^{crudo} = \dot{m}_{caliza} \cdot X_{K_2O}^{caliza} + \dot{m}_{marga} \cdot X_{K_2O}^{marga} + \dot{m}_{arena} \cdot X_{K_2O}^{arena} \quad [3]$$

$$\dot{m}_{crudo} \cdot X_{Cl}^{crudo} = \dot{m}_{caliza} \cdot X_{Cl}^{caliza} + \dot{m}_{marga} \cdot X_{Cl}^{marga} + \dot{m}_{arena} \cdot X_{Cl}^{arena} \quad [4]$$

Donde:

- $\dot{m}_{crudo}$  es el caudal másico de crudo alimentado al proceso en un momento determinado.
- $\dot{m}_{caliza}$  es el caudal másico de caliza que constituye la corriente de crudo alimentado al proceso en un momento determinado.
- $\dot{m}_{marga}$  es el caudal másico de marga que constituye la corriente de crudo alimentado al proceso en un momento determinado.
- $\dot{m}_{arena}$  es el caudal másico de arena que constituye la corriente de crudo alimentado al proceso en un momento determinado.
- $X_{SO_3}^{crudo}$ ,  $X_{Na_2O}^{crudo}$ ,  $X_{K_2O}^{crudo}$ ,  $X_{Cl}^{crudo}$  es la composición másica en % p/p de SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O y Cl, respectivamente, en la corriente de crudo alimentado al proceso en un momento determinado.
- $X_{SO_3}^{caliza}$ ,  $X_{Na_2O}^{caliza}$ ,  $X_{K_2O}^{caliza}$ ,  $X_{Cl}^{caliza}$  es la composición másica en % p/p de SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O y Cl, respectivamente, en la corriente de caliza que constituye la corriente de crudo alimentado al proceso en un momento determinado.
- $X_{SO_3}^{marga}$ ,  $X_{Na_2O}^{marga}$ ,  $X_{K_2O}^{marga}$ ,  $X_{Cl}^{marga}$  es la composición másica en % p/p de SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O y Cl, respectivamente, en la corriente de marga que constituye la

corriente de crudo alimentado al proceso en un momento determinado.

- $X_{SO_3}^{arena}$ ;  $X_{Na_2O}^{arena}$ ;  $X_{K_2O}^{arena}$ ;  $X_{Cl}^{arena}$  es la composición másica en % p/p de  $SO_3$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  y  $Cl$ , respectivamente, en la corriente de arena que constituye la corriente de crudo alimentado al proceso en un momento determinado.

Para calcular la cantidad de elementos volátiles presentes en la corriente de crudo haciendo uso de las ecuaciones de balance anteriores, se necesita conocer los caudales de caliza, marga, arena y crudo introducidos en la instalación (4 ecuaciones, 8 incógnitas). Al igual que para la corriente de crudo, entre los datos facilitados para cada una de estas corrientes, no se encuentran sus caudales, por lo que éstos serán estimados a través de la definición de nuevo conjunto de ecuaciones establecidas a partir de los compuestos que sean conocidos tanto para la corriente de crudo, como para cada una de las fracciones que la componen. Dado que la composición en  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  y  $CaO$  es registrada en todos los casos, se definen los balances presentados en la Ecuación 6.7. Cabe resaltar que el planteamiento de las ecuaciones en los compuestos  $SiO_2$  y  $CaO$ , se justifica por ser éstos los mayoritarios en la arena (73-84%  $SiO_2$ ), y en la corriente de caliza (15-54%  $CaO$ ). Para la corriente de marga ambos componentes muestran la misma relevancia (18-34%  $SiO_2$ ; 26-40%  $CaO$ ).

Ecuación 6.7. Ecuaciones de balance planteadas para la estimación de los caudales de caliza, marga, arena y crudo que se alimentan al sistema.

$$\dot{m}_{crudo} \cdot X_{SiO_2}^{crudo} = \dot{m}_{caliza} \cdot X_{SiO_2}^{caliza} + \dot{m}_{marga} \cdot X_{SiO_2}^{marga} + \dot{m}_{arena} \cdot X_{SiO_2}^{arena} \quad [5]$$

$$\dot{m}_{crudo} \cdot X_{CaO}^{crudo} = \dot{m}_{caliza} \cdot X_{CaO}^{caliza} + \dot{m}_{marga} \cdot X_{CaO}^{marga} + \dot{m}_{arena} \cdot X_{CaO}^{arena} \quad [6]$$

$$\dot{m}_{crudo} = \dot{m}_{caliza} + \dot{m}_{marga} + \dot{m}_{arena} \quad [7]$$

$$\dot{m}_{crudo} = 100 \text{ kg/h} \quad [8]$$

Donde:

- $X_{SiO_2}^{crudo}$ ,  $X_{CaO}^{crudo}$ , es la composición másica en % p/p de  $SiO_2$  y  $CaO$  en la corriente de crudo alimentado al proceso en un momento determinado.
- $X_{SiO_2}^{caliza}$ ,  $X_{CaO}^{caliza}$ , es la composición másica en % p/p de  $SiO_2$  y  $CaO$  en la corriente de caliza que constituye la corriente de crudo alimentado al proceso en un momento determinado.
- $X_{SiO_2}^{marga}$ ,  $X_{CaO}^{marga}$  es la composición másica en % p/p de  $SiO_2$  y  $CaO$  en la corriente de marga que constituye la corriente de crudo alimentado al proceso en un momento determinado.
- $X_{SiO_2}^{arena}$ ,  $X_{CaO}^{arena}$  es la composición másica en % p/p de  $SiO_2$  y  $CaO$  en la corriente de arena que constituye la corriente de crudo alimentado al proceso en un momento determinado.

Previo a la resolución de los balances se debe constituir una base de datos representativa de la realidad de la operación. Para ello, es necesario que exista una coincidencia temporal entre cada una de las variables anteriores. La Fig. 6.18 presenta de forma simplificada, el procedimiento llevado a cabo para la preparación de la base de datos a partir de la cual se desarrollarán las ecuaciones de balance establecidas, y la que constituirá la de partida para el desarrollo del modelo de minería correspondiente.

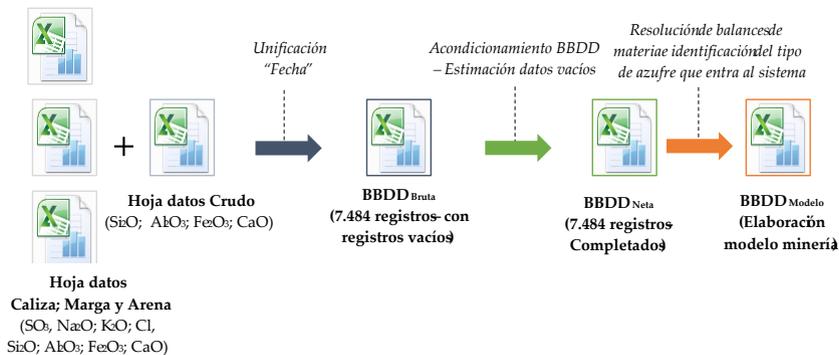


Fig. 6.18. Procedimiento simplificado de la generación de una base de datos representativa para la elaboración del modelo de minería correspondiente.

Cada una de las corrientes analizadas lleva asociada una hoja de datos diferente. Como ya se ha mencionado, para que los resultados obtenidos de los balances sean representativos es necesario que entre las variables que definen cada ecuación, exista una coincidencia en el tiempo. Para ello, las hojas de datos recibidas se combinan entre ellas a través del parámetro 'Fecha', variable común a todas las hojas de datos recibidas (BBDD<sub>Bruta</sub>). La existencia de registros vacíos a lo largo de todo el periodo de datos recibidos (7.484 registros totales), hace necesario evaluar la opción de *completar aquellos valores que carezcan de información*. Para ello, se lleva a cabo un análisis de cada una de las variables que forman parte de la base de datos unificada, con el propósito de conocer sus valores medios y sus desviaciones. El valor resultante de este análisis se utilizará para generar los datos que formarán parte de la base de datos finalmente empleada para el desarrollo de los balances de materia (BBDD<sub>Neta</sub>).

Una vez se han desarrollado las ecuaciones y se han estimado cada uno de los caudales correspondientes ( $\dot{m}_{caliza}$ ,  $\dot{m}_{marga}$ ,  $\dot{m}_{arena}$ , y  $\dot{m}_{crudo}$ ) en el periodo de evaluación considerado, la **composición de los elementos volátiles en el crudo** puede ser calculada (Ecuación 6.6). De esta forma, cada una de las corrientes de entrada al sistema queda totalmente definida formando la base de datos final a partir de la cual se desarrollará el modelo de minería correspondiente (BBDD<sub>Modelo</sub>).

Como ya se mencionó en el apartado anterior, la **forma en la que el azufre hace su entrada en el sistema**<sup>38</sup> debe de ser evaluada para contabilizar como  $SO_3$  Inputs, únicamente aquella cantidad de azufre que entre como sulfato. Si el azufre entra al sistema como sulfuro, éste es eliminado con los gases de proceso. Un método para poder llevar a cabo dicha evaluación consiste en analizar la cantidad de azufre presente en dicha corriente gaseosa a lo largo de todo el periodo de tiempo analizado [159].

La Fig. 6.19 representa la cantidad de  $SO_2$  emitido con los gases de proceso entre enero de 2013 y diciembre 2014. La cantidad de azufre que es eliminada del sistema con los gases de salida del proceso es prácticamente nula durante la mayor parte del tiempo de operación ( $\bar{X}_{SO_2}(\%) = 9,62 \cdot E^{-05}$ ). Por este motivo, se asume que **la totalidad del azufre que entra con el crudo, lo hace en forma de sulfato**, por lo que

---

<sup>38</sup> Con la materia prima el azufre puede entrar de diferentes formas mineralógicas, como sulfato ( $CaSO_4 \cdot H_2O$ ;  $CaSO_4$ ) o como sulfuro ( $FeS_2$ ; componentes orgánicos). Con los combustibles puede considerarse la entrada de azufre como sulfuro [159].

será éste, junto con el que hace su ingreso con los combustibles, el responsable, en caso de producirse, del enriquecimiento en azufre de la instalación.

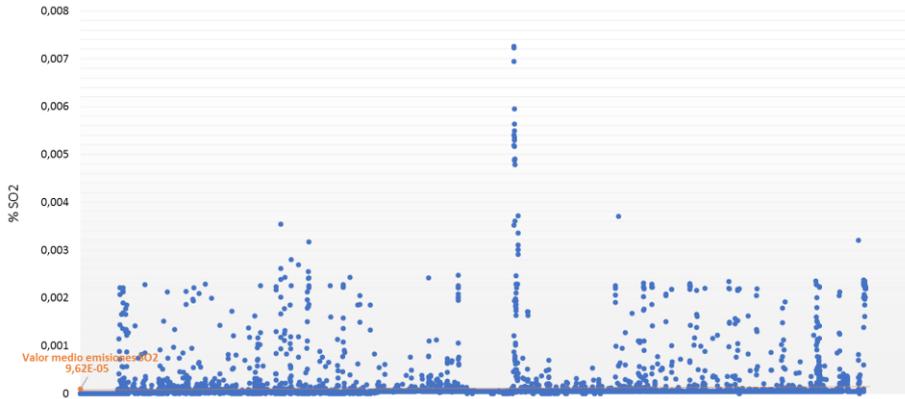


Fig. 6.19. Emisiones de SO<sub>2</sub> por chimenea en el periodo de tiempo analizado (enero 2013 – diciembre 2014).

### 6.3.1.3. Modelado

Tras la fase de análisis de la información y acondicionamiento de los datos proporcionados, es necesario **seleccionar el tipo de modelo** que va a ser evaluado. En este caso particular, y dada la meta perseguida con el desarrollo de la herramienta de análisis que se plantea, se opta por un tipo de *modelo de árbol de decisión*. Los sistemas de aprendizaje basados en árboles son quizás los métodos más fáciles de utilizar y de entender. Por este motivo, se considera el modelo más adecuado para ser desarrollado en este trabajo<sup>39</sup>.

Aunque los modelos de árboles son idóneos para clasificar, éstos se han adaptado también para la realización de otras tareas, como la regresión, el agrupamiento o la

---

<sup>39</sup> La generación de un conjunto de reglas organizadas de forma jerárquica facilitará el uso y comprensión de la herramienta de análisis propuesta, pues la decisión final a tomar podrá ser determinada siguiendo las condiciones que se cumplan desde la raíz del árbol hasta alguna de sus hojas.

estimación de probabilidades. De hecho, uno de los primeros algoritmos de aprendizaje de árboles de decisión desarrollados (**modelo de árbol C&RT**), es considerado tanto un clasificador como un árbol de regresión [160]. Éste, dada la precisión, robustez y versatilidad que presenta para trabajar con distintos tipos de datos (continuos y discretos), es el que se decide desarrollar en este trabajo.

Para la obtención del modelo de árbol de decisión C&RT se hace uso del **software IBM SPSS Clementine**, el cual facilita tanto la elaboración como la validación de este tipo de modelos.

Partiendo de la base de datos acondicionada, y del cálculo de los indicadores y variables auxiliares necesarias, se realiza una segmentación de ésta con el fin de obtener una partición de datos destinada al entrenamiento del modelo ("1\_Training"), y una para la validación del mismo ("2\_Testing"). El tamaño de cada uno de estos segmentos se establece como se muestra en la Fig. 6.20, sobre la cual se define que un 55,0 % de los datos de partida se destine al entrenamiento del modelo, y un 45,0 % a su validación posterior.

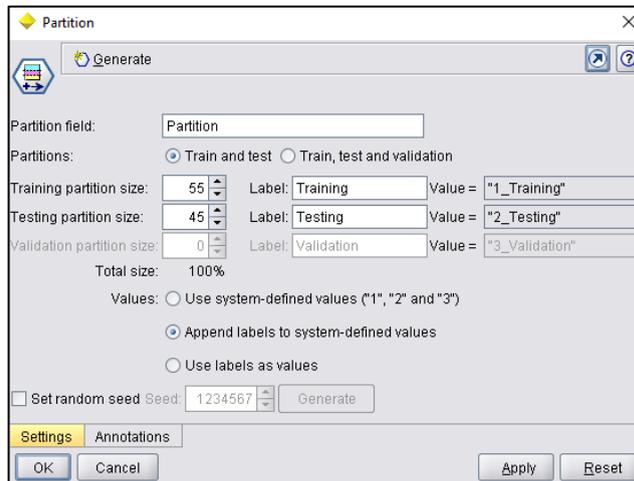


Fig. 6.20. Detalle de la segmentación de los datos para el desarrollo del modelo C&RT. Nodo 'Partition' en software SPSS Clementine.

Con las particiones definidas se configura el método de modelado que se desea desarrollar, seleccionando el *objetivo que se pretende modelar* (Variable definida - “Enriquecimiento en elementos volátiles”), y las *variables predictoras* a partir de las cuales se desarrollará el conjunto de condiciones que conducirán a una solución final (“SO<sub>3</sub> Inputs”; “Álcalis Inputs”; “Cl Inputs”). Para no obtener un modelo demasiado complejo para los fines que se persiguen, se establece el nivel de profundidad que constituirá el árbol de decisión final. En este caso, dicho nivel se restringe a 5, al considerarse este número como el más adecuado para obtener un modelo de minería equilibrado en cuanto a precisión y simpleza de los resultados proporcionados se refiere.<sup>40</sup> La Fig. 6.22 presenta el **modelo de árbol de C&RT obtenido** a partir de los datos reales de operación de la planta objeto de estudio.

En paralelo al desarrollo de este modelo, y con el propósito de evaluar el ajuste de otro tipo de árbol de decisión, se desarrolla un *modelo C5.0*, similar al anterior pero más exigente en cuanto a la definición de su variable objetivo (sólo acepta variables del tipo categórico). Éste se caracteriza por utilizar un método de clasificación más potente que el usado con el modelo anterior, y, por tanto, mejorar la precisión de los resultados obtenidos. La Fig. 6.21 presenta, en formato “mapa de navegación”, una comparativa entre el tamaño de árbol resultante del modelo C5.0 (izda.), y del generado por el modelo C&RT (dcha.).

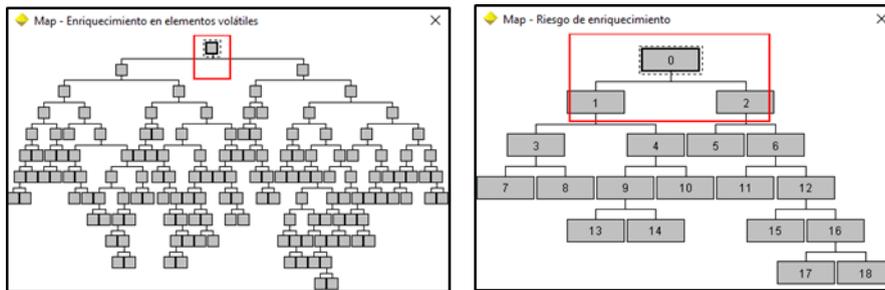


Fig. 6.21. Mapas de los modelos de árboles de decisión evaluados. Modelo de árbol C5.0 (izda.) y modelo de árbol C&RT (dcha.).

<sup>40</sup> Previo al establecimiento del nivel de profundidad, se desarrollaron modelos de niveles superiores. Los resultados obtenidos no compensaban la mejora experimentada por el modelo ante el desarrollo de niveles adicionales.

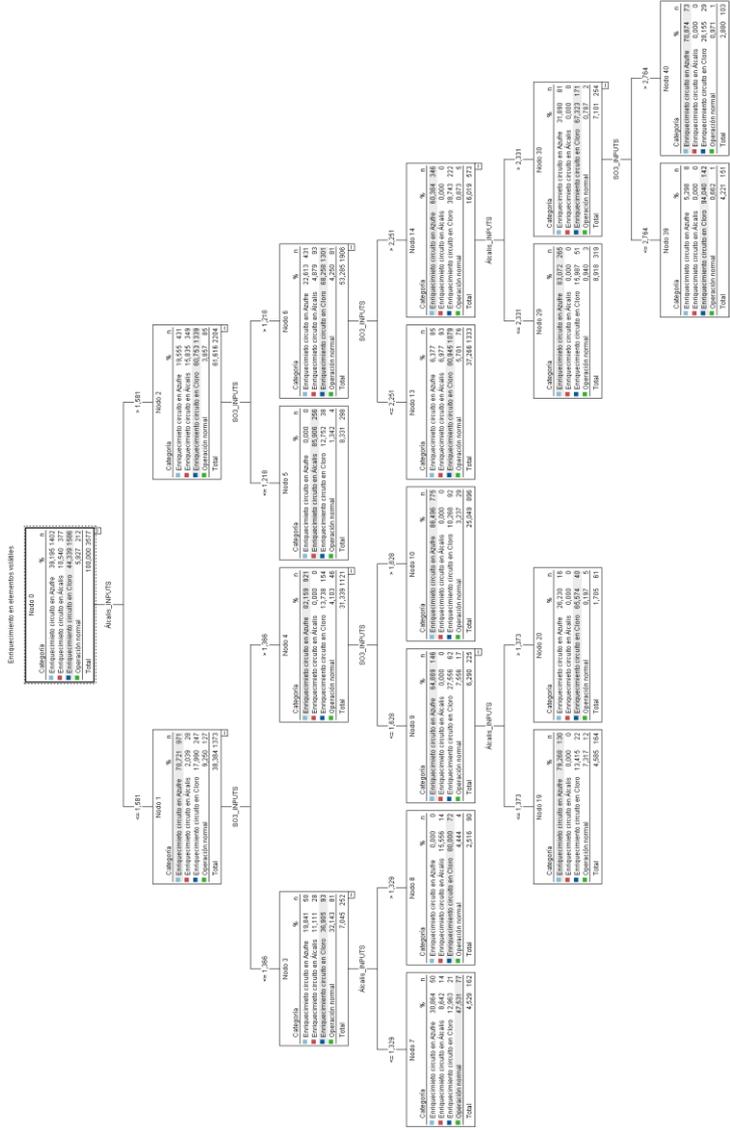


Fig. 6.22. Modelo de árbol de decisión C&RT obtenido a partir de los datos reales de la planta de producción de clínker objeto de estudio.

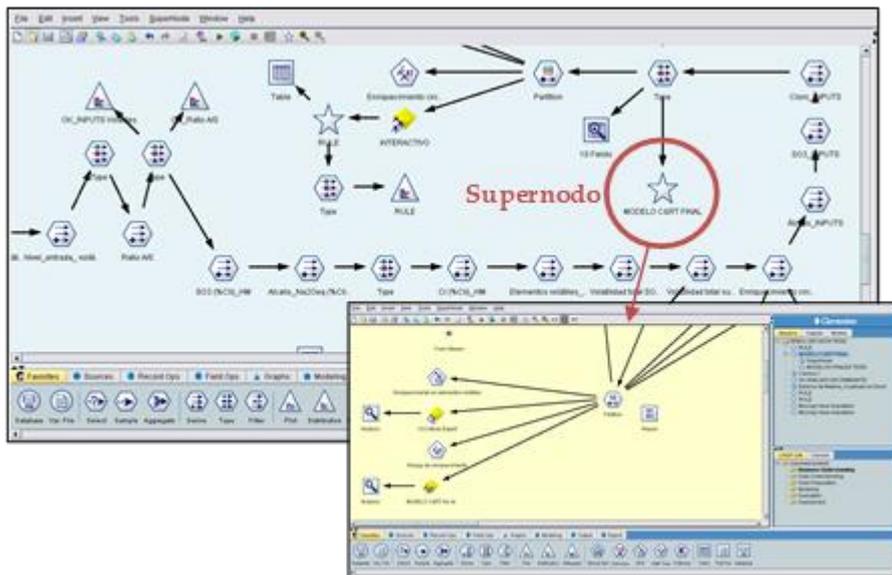


Fig. 6.23. Interfaz de trabajo en SPSS Clementine. Detalle de parte de las corrientes y de los nodos definidos en el proceso de desarrollo de los modelos de árbol de decisión.

### 6.3.1.4. Evaluación del modelo

En esta fase se detallan los resultados obtenidos de la validación de cada uno de los modelos de árbol de decisión desarrollados en la etapa anterior.

SPSS Clementine pone a disposición del usuario un conjunto de nodos de análisis a partir de los cuales puede desarrollarse esta tarea. Para evaluar los modelos de árbol de decisión se recurre a una herramienta de análisis ('Analysis Tools'), a partir de la cual pueden ser valorados al mismo tiempo, los dos modelos de árbol de decisión obtenidos en este trabajo. El resultado de esta herramienta proporciona información acerca del ajuste individual de cada uno de los modelos desarrollados ('Individual Models'), y del ajuste conjunto de los mismos ('Agreement between Models'). De esta última evaluación es posible conocer qué porcentaje de la muestra es explicada de la misma forma a través del uso de un modelo u otro ('Agreement between

Model C5.0 – Model C&RT), y cuál es el nivel de ajuste alcanzado con cada uno de ellos para clasificar dicho porcentaje (“Comparing Agreement with Model C5.0 – Model C&RT”).

La validación de los modelos se realiza sobre la partición de datos correspondientes al entrenamiento de los mismos, y sobre la destinada al testeo de éstos, prestando más atención al ajuste obtenido para este último segmento. Los resultados obtenidos de esta fase de evaluación se presentan en la Fig. 6.24.

Analysis of [Enriquecimiento en elementos volátiles] #32

File Edit

Collapse All Expand All

**Evaluación individual de los modelos**

Results for output field Enriquecimiento en elementos volátiles

Individual Models

Comparing \$C-Enriquecimiento en elementos volátiles with Enriquecimiento en elementos volátiles

Partition	1_Training	2_Testing
Correct	3.127 87,25%	2.573 87,28%
Wrong	457 12,75%	375 12,72%
Total	3.584	2.948

**Modelo C5.0**

Comparing \$R-Enriquecimiento en elementos volátiles with Enriquecimiento en elementos volátiles

Partition	1_Training	2_Testing
Correct	2.869 80,05%	2.365 80,22%
Wrong	715 19,95%	583 19,78%
Total	3.584	2.948

**Modelo C&RT**

Agreement between \$C-Enriquecimiento en elementos volátiles \$R-Enriquecimiento en elementos volátiles

Partition	1_Training	2_Testing
Agree	3.086 86,1%	2.576 87,36%
Disagree	498 13,9%	372 12,62%
Total	3.584	2.948

Comparing Agreement with Enriquecimiento en elementos volátiles

Partition	1_Training	2_Testing
Correct	2.759 89,4%	2.296 89,13%
Wrong	327 10,6%	280 10,87%
Total	3.086	2.576

**Evaluación conjunta de los modelos**

Fig. 6.24. Validación de los modelos de árbol de decisión C5.0 y C&RT haciendo uso de la herramienta de análisis disponible en SPSS Clementine.

Atendiendo a la *evaluación individual* de cada uno de los modelos, el C5.0 presenta una mayor capacidad para clasificar con acierto el nivel de enriquecimiento que presenta la operación cuando se introduce una cierta cantidad de elementos volátiles en el sistema (\$C-Enriquecimiento elementos volátiles: 87,28 %). No obstante, **el modelo C&RT presenta un ajuste aceptable teniendo en cuenta la simplicidad que presenta el árbol de decisión obtenido** (\$R-Enriquecimiento elementos volátiles: 80,22 %). Cabe recordar que, para este caso en particular, la diferencia de ajuste

resultante entre ambos modelos no conduciría a la elección de uno de estructura más compleja, como el proporcionado por el modelo C5.0. El **carácter práctico** asociado a este trabajo hace que **se considere como más apropiada la definida por el árbol C&RT**, siendo las condiciones que construyen su estructura las que se utilizarán posteriormente para llevar el análisis de viabilidad técnica correspondiente.

La *evaluación conjunta* de ambos modelos reafirma la decisión de seleccionar la estructura de árbol de más simple. El 87,38% de los casos testeados es explicado por ambos modelos (“Agreement between \$C-Enriquecimiento elementos volátiles \$R-Enriquecimiento elementos volátiles” – 2\_Testing), con un nivel de precisión en dicha predicción del 89,13% (“Comparing Agreement with Enriquecimiento elementos volátiles – 2\_Testing”).

### **6.3.2. Evaluación del efecto de la valorización de CDRs sobre el consumo energético específico de la instalación. Modelo de Regresión Lineal Multivariable.**

El análisis de la viabilidad técnica vinculada al uso de un nuevo combustible en la instalación no pasa únicamente por valorar el riesgo asociado a la aparición de problemas operativos relacionados con una entrada excesiva de elementos circulantes al sistema, sino también por evaluar el efecto que produce la modificación del mix de combustible sobre el consumo energético asociado a la producción de una tonelada de producto.

En este sentido, y con este objetivo, se propone el desarrollo de un modelo estadístico a partir del cual, se puedan **identificar las variables de operación más influyentes sobre el valor final del consumo térmico específico** registrado en la planta objeto de estudio.

La elaboración de este modelo se plantea siguiendo la misma metodología de minería descrita para la obtención de los modelos de árbol de decisión (Fig. 6.10). Los resultados obtenidos en cada una de las fases desarrolladas se presentan a continuación:

#### **6.3.2.1. Definición del problema**

El problema se plantea en la misma instalación de producción de clínker para la que se ha llevado a cabo el desarrollo de los modelos de árbol de decisión.

Las **variables de operación identificadas** durante el desarrollo de los modelos anteriores, junto a las calculadas a partir de la aplicación de los balances de materia (elementos volátiles en corriente de crudo), constituirán la base de datos de partida para la elaboración del modelo de regresión. Para ello, previamente, se debe de establecer el objetivo a modelar, y como éste va a ser calculado.

La Ecuación 6.8 presenta el **indicador establecido** para evaluar el efecto asociado a la incorporación de cada uno de los CDRs generados, sobre el consumo térmico de la instalación objeto de estudio.

Ecuación 6.8. Indicador de consumo energético específico de la instalación a evaluar (GJ/t cli.)

$$\text{ICE (GJ/t clínker)} = \frac{\text{Energía}_{\text{cbles alternativos}} (\text{MWh}) + \text{Energía}_{\text{coque}} (\text{MWh})}{\text{Producción (t/h)}}$$

La **meta** que se persigue con el desarrollo de este modelo es conseguir una función del tipo  $Y = aX + b$ , partiendo de un conjunto de datos de operación, que permita *identificar las variables de operación más influyentes sobre el objetivo definido*, para facilitar su seguimiento y control. De forma adicional, se persigue que sobre el modelo resultante se refleje el efecto producido por una variación en el tipo de combustible empleado en el horno de proceso, para poder así valorar el impacto asociado a la incorporación de un nuevo combustible alternativo a la instalación objeto de estudio.

Al igual que para la elaboración de los modelos anteriores, para la resolución del problema propuesto se hace uso del *software IBM Modeller SPSS Clementine*.

### 6.3.2.2. Análisis de los datos

Para el modelado del indicador de consumo se consideran un total de **94 variables de partida**, correspondientes a las variables de operación de planta, a las calculadas a partir de ellas (variables auxiliares), y a las variables de composición de cada una de las corrientes de entrada y salida del sistema analizado (incluidas las resultantes del balance de materia).

La base de datos de partida está formada por registros horarios que abarcan desde

enero de 2013 hasta diciembre de 2014, considerándose este periodo como representativo de la operación actual de la planta. Estos registros son recibidos en diferentes hojas de datos que se deben unificar siguiendo un procedimiento similar que se describió en el apartado anterior (Ver Fig. 6.18 del apartado 6.3.1.2). Una vez las **hojas de datos** han sido **unificadas** y la **base de datos** resultante **acondicionada** (eliminación de outliers, tratamiento de datos vacíos, datos nulos, etc.), se lleva a cabo un **proceso de selección de variables** a partir del cual se descartan aquellas con registros constantes en el tiempo (por error en la medida); las que desde el punto de vista práctico no supongan un interés apreciable sobre el objetivo definido (Análisis “Feature Selection”<sup>41</sup>); o las que presenten colinealidad entre ellas, y, por tanto, no puedan formar parte de un mismo modelo. El proceso de filtrado de variables hace que el número de éstas se reduzca en más de un 50% respecto a su valor inicial.

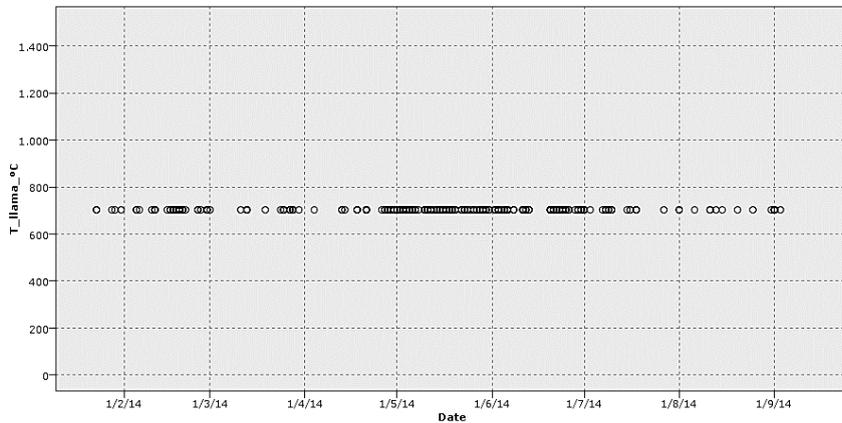


Fig. 6.25. Evolución de la T<sup>a</sup> llama (°C). Identificación de error en la medida.

<sup>41</sup> Herramienta de análisis para la identificación de variables de importancia sobre el objetivo que se defina. Este paso permite reducir a priori un número de variables importante, aunque éstas pueden ser rescatadas y analizadas durante la evaluación del modelo final.

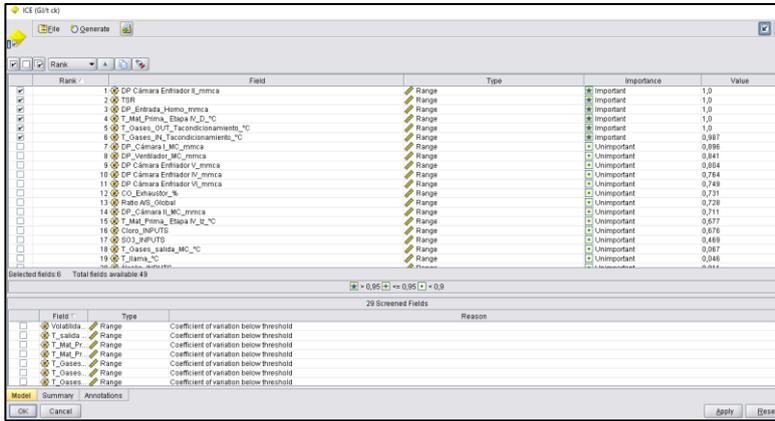


Fig. 6.26. Resultado de la aplicación del nodo “Feature Selection” al conjunto de variables de operación sobre el ICE establecido.

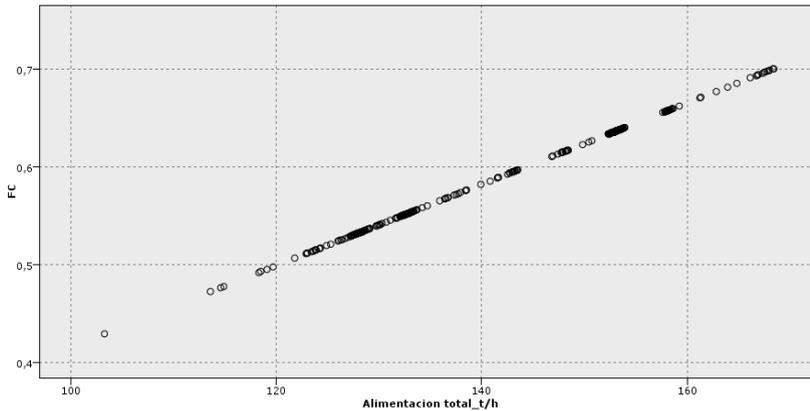


Fig. 6.27. Relación entre Alimentación (t/h) y Factor de carga. Identificación de colinealidad.

La selección de variables continúa una vez se ha establecido el tipo de modelo que va a ser desarrollado. A partir del modelo finalmente definido se podrán conocer las denominadas *Variables de Influencia Clave (VIC's)*.

### 6.3.2.3. Modelado

Dado el objetivo perseguido y el carácter práctico que se quiere otorgar a este tipo de modelo, se estima oportuno seleccionar un **modelo simple y fácil de interpretar**.

La Fig. 6.28 presenta el conjunto de modelos que podrían ajustarse de forma adecuada, al objetivo definido. Sin embargo, y como ya se ha comentado, al buscar sencillez en su manejo y análisis, se decide desarrollar un **modelo de regresión lineal multivariable**, cuyo ajuste no dista demasiado del obtenido para el resto de los modelos evaluados.

Generate	Graph	Model	Build Time (mins)	Correlation	Relative Error	No. Fields Used
<input type="checkbox"/>		SVM 1	< 1	0,955	0,09	35
<input type="checkbox"/>		C&R Tree 1	< 1	0,925	0,144	26
<input type="checkbox"/>		Regression 1	< 1	0,916	0,162	26
<input type="checkbox"/>		Generalized Linear 1	< 1	0,916	0,162	35
<input type="checkbox"/>		Neural net 1	< 1	0,893	0,205	35

Modelo de regresión lineal multivariable

Fig. 6.28. Evaluación del tipo de modelo que mejor se ajusta al modelado del ICE (GJ/t ck).

Durante la elaboración del modelo seleccionado, se continúa con la fase de selección de variables de planta. Esta etapa finalizará cuando se consiga una combinación de éstas que, dentro del modelo finalmente establecido, proporcionen sentido físico al indicador de consumo al que representan.

El tipo de *modelado Stepwise* o *modelado paso a paso*, permite evaluar cada uno de los inputs considerados de forma independiente, introduciendo o sacando en cada paso, aquella variable que cause una penalización en el ajuste del modelo. Resultado de este método de modelado se obtiene un conjunto de variables que, desde un punto de vista teórico, puede causar el mejor ajuste del modelo, pero que, desde un punto de vista físico, puede carecer de sentido. Por este motivo, además de realizar el ajuste del modelo a través del método de regresión anterior, se valora la entrada forzada

(*método de regresión tipo Enter*) de aquellas variables que hayan quedado fuera del modelo, pero que, sin embargo, aporten información física de cara a su uso y aplicación (Fig. 6.29).

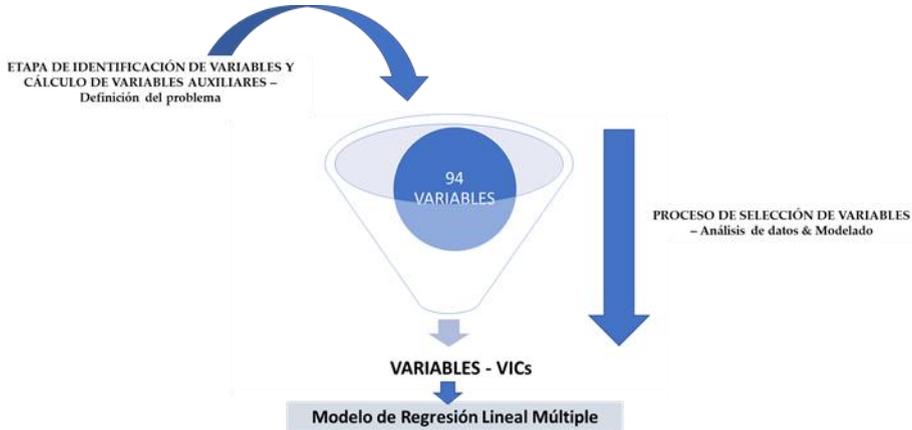


Fig. 6.29. Evolución del número de variables de planta hasta la obtención del modelo de regresión.

El **modelo de regresión obtenido** para llevar a cabo la evaluación del indicador de consumo se presenta a continuación.

Ecuación 6.9. Modelo de regresión lineal multivariable obtenido para la definición del ICE (GJ/t ck).

$$\text{ICE (GJ/t ck)} = T_{\text{Gases Etapa III}}^{\circ\text{C}} * (-0,0012) + T_{\text{Mat Prima Horno}}^{\circ\text{C}} * (-0,0006462) + \text{CO\_Exhaustor}_{\%} * (-2,703) + \text{DP Cámara Enfriador II}_{\text{mmca}} * (0,0002576) + \text{DP Cámara Enfriador IV}_{\text{mmca}} * (0,001058) + \text{FC} * (-6,204) + \text{Álcalis\_Inputs} * (-0,0004625) + \text{Cloro\_Inputs} * (0,2936) + \text{SO}_3\text{\_Inputs} * (0,002096) + \text{TSR} * (1,336) + 7,282$$

Sobre éste pueden identificarse las variables de influencia que resultan claves (VIC's) sobre el total de variables analizadas a lo largo de toda la metodología de análisis desarrollada (Tabla 6.9).

Tabla 6.9. Descripción de las Variables de Influencia Clave (VIC's).

<b>Variables de operación</b>	<b>Descripción de las variables</b>
T_Gases Etapa III_°C	<i>Tª gases proceso en tercera etapa del precalentador</i>
T_Mat_Prima_Horno_°C	<i>Tª materia prima a la entrada del horno</i>
CO_Exhaustor_%	<i>Porcentaje de CO en gases a la salida del exhaustor (cabeza de precalentador)</i>
DP Cámara Enfriador II_mmca	<i>Pérdida de carga en segunda cámara del enfriador de parrilla</i>
DP Cámara Enfriador IV_mmca	<i>Pérdida de carga en cuarta cámara del enfriador de parrilla</i>
FC – Factor de carga	<i>Factor de carga de la planta</i>
Álcalis_Inputs	<i>Entrada total de Álcalis en el sistema con materia prima y/o combustibles</i>
Cloro_Inputs	<i>Entrada total de Cloro en el sistema con materia prima y/o combustibles</i>
SO <sub>3</sub> _Inputs	<i>Entrada total de Azufre en el sistema con materia prima y/o combustibles</i>
TSR	<i>Tasa de sustitución combustibles alternativos con materia prima y/o combustibles</i>

#### 6.3.2.4. Evaluación del modelo

Como se describió al comienzo de este capítulo (*Ver apartado 6.2.3.2*), un modelo de regresión lineal múltiple será **válido si presenta un coeficiente de regresión lineal aceptable, y si sus residuos presentan esfericidad**, es decir, se distribuyen como una normal y presentan dispersión sin linealidad aparente entre ellos.

La Fig. 6.30 muestra los resultados de validación obtenidos sobre cada una de las particiones realizadas a la base de datos utilizada en el desarrollo del modelo de

regresión (“1\_Training”; “2\_Testing”).

Analysis of [ICE (GJ/t ck)]		
File Edit		
Collapse All Expand All		
Results for output field ICE (GJ/t ck)		
Comparing \$E-ICE (GJ/t ck) with ICE (GJ/t ck)		
'Partition'	1_Training	2_Testing
Minimum Error	-0,506	-0,538
Maximum Error	0,504	0,52
Mean Error	0,001	0,02
Mean Absolute Error	0,125	0,131
Standard Deviation	0,163	0,172
Linear Correlation	0,924	0,91

Fig. 6.30. Evaluación del ajuste del modelo de regresión lineal multivariable del indicador ICE (GJ/t ck).

Prestando atención al segmento correspondiente al testeo del modelo (“2\_Testing”), el **ajuste** resulta ser **del 91,0 %**, valor más que aceptable para un modelo de regresión de estas características. Atendiendo a la **distribución de sus residuos, se comprueba que éstos se distribuyen como una normal** (Fig. 6.31), **sin mostrar ninguna tendencia** entre los mismos (Fig. 6.32).

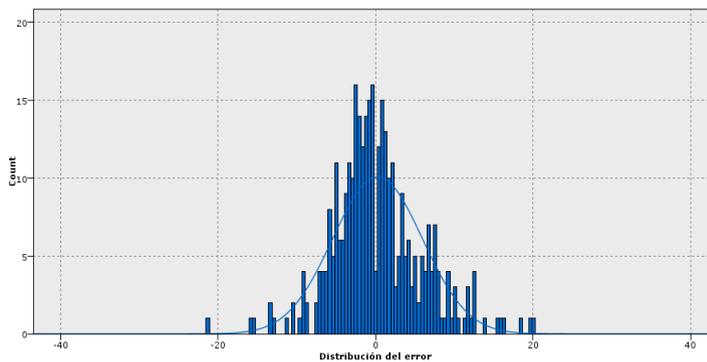


Fig. 6.31. Distribución normal del error relativo derivado del modelo de regresión lineal múltiple del indicador ICE (GJ/t ck).

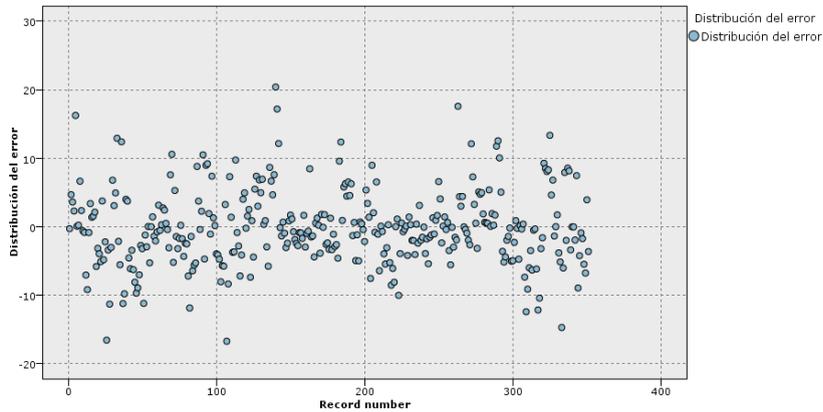


Fig. 6.32. Dispersión del error relativo derivado del modelo de regresión lineal múltiple del indicador ICE (GJ/t ck).

### 6.3.3. Viabilidad técnico – económica del uso de CDRs en la planta de producción de clínker

La evaluación de la viabilidad técnico-económica del uso de los CDRs generados a partir del aprovechamiento de residuos agrícolas de invernadero, requiere del **establecimiento de un caso base de referencia**. Este escenario reflejará las condiciones de operación normales de la instalación, previo a la incorporación de un nuevo combustible como sustituto del combustible fósil tradicionalmente utilizado en la planta objeto de estudio.

Un balance de materia y energía bajo las las condiciones base establecidas por el personal de planta, permite conocer el consumo energético específico de la instalación; evaluar la eficiencia energética del proceso; e identificar el mix de combustibles alternativos normalmente utilizado en el horno rotativo. Para el planteamiento y resolución de este balance se parte de:

- ✓ La identificación de las variables de operación, realizada para el desarrollo de los modelos de minería.
- ✓ El análisis de la información facilitada por el personal de planta (hojas de

especificación; informes técnicos; etc.), y de toda aquella que se considere necesaria para completar los cálculos.

- ✓ El empleo de correlaciones o ecuaciones específicas procedentes de manuales especializados, como la *Ecuación de Zur-Strasse*<sup>42</sup> [25], para el cálculo de la cantidad de energía térmica consumida para la formación de un kilogramo de clínker producido (MJ/kg ck); o la estimación de los *calores específicos* –  $C_p$  (kJ/kg·°C), a partir de correlaciones específicamente definidas para las principales corrientes del proceso [24].

La Fig. 6.33 presenta el *esquema de la instalación planteado para llevar a cabo la resolución del balance de materia y energía correspondiente a la instalación objeto de estudio en este trabajo.*

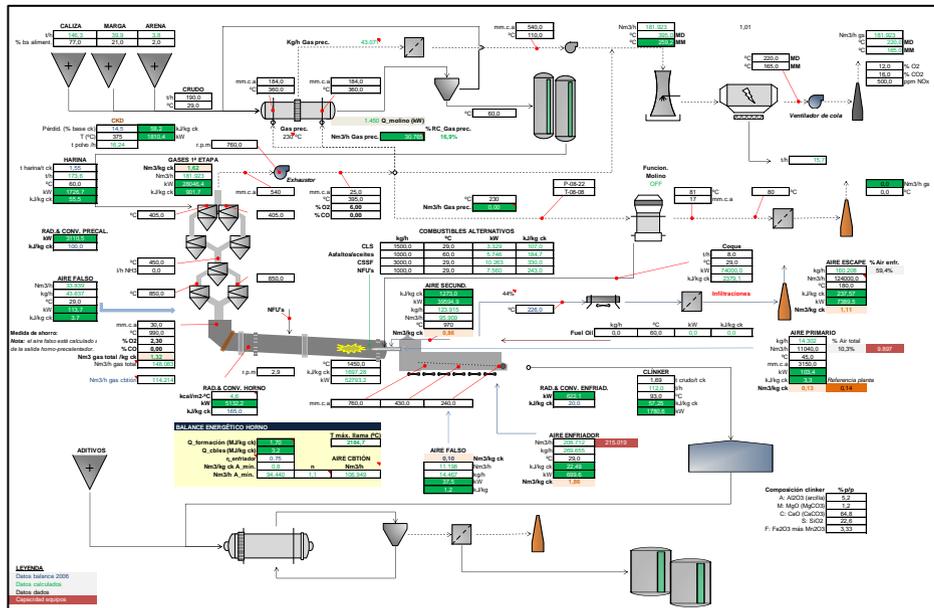


Fig. 6.33. Planteamiento y resolución del balance de materia y energía de la instalación objeto de estudio. Caso base de referencia.

<sup>42</sup> Para el uso de esta ecuación se hizo necesario especificar la composición del clínker producido.

El **mix de combustibles** que define el **caso base de referencia** se describe a continuación.

Tabla 6.10. Descripción del mix de combustibles que definen el Caso Base.

Tipo combustible	Descripción	PCI (kJ/kg)
CLS	Disolventes	7.989
Asfaltos/aceites	Asfaltos y aceites	20.618
CSSf	Sólidos finos	12.316
CSSg	Sólidos gruesos	27.215
Coque petróleo	Combustible tradicional	33.300
FO	Fuel Oil (para el arranque de la planta)	39.566

Una gran cantidad de combustibles alternativos son introducidos en la instalación evaluada a lo largo de un año de operación. Sin embargo, muchos de ellos son incorporados en momentos puntuales, por lo que se decide no considerarlos para el establecimiento del caso base de referencia. Los combustibles mostrados en la tabla anterior son introducidos de forma continuada por el quemador principal del horno rotativo.

Aproximadamente, un 70,0 % del aporte energético al horno está vinculado al combustible tradicional (coque de petróleo), seguido de los CSSf con una contribución cercana al 10,0 %; los CSSg con un 7,0 %; los Asfaltos/Aceites con aproximadamente un 6,0 %; y los CLS cubriendo en torno al 3,0 %. La entrada de una harina caliente al precalentador ( $\approx 60^{\circ}\text{C}$ ), así como el calor sensible asociado al resto de corrientes del proceso, aportan la energía de entrada restante que es cuantificada en el balance de energía del caso base establecido (Fig. 6.34).

La *eficiencia del proceso* se define como el cociente entre la cantidad de energía consumida en la formación del clínker ( $Q_{\text{formación clínker}}$ ), y la energía total introducida en el sistema ( $Q_{\text{Inputs total}}$ ) (Ecuación 6.10).

Ecuación 6.10. Eficiencia de una planta de producción de clínker [24].

$$\eta = \frac{Q_{\text{formación clínker}} (\text{kJ/kg ck})}{Q_{\text{Inputs total}} (\text{kJ/kg ck})}$$

La instalación objeto de estudio presenta una eficiencia del 51,1%, cercana al valor de referencia establecido en ciertos manuales de operación. El *TSR* o *tasa de sustitución térmica* resulta ser del 27,7%, lo cual significa que aproximadamente un 28% del aporte térmico proporcionado por los combustibles introducidos en el horno, procede del uso de combustibles alternativos.

ENTRADAS			SALIDAS		
	kJ/kg ck	Distribución		kJ/kg ck	Distribución
<b>Combustibles totales</b>	3.243,8	97,4%	<b>Calor de formación ck</b>	1.701,4	51,1%
Coque	2.379,1	71,4%	<b>Clínker</b>	57,2	1,7%
FO	0,0	0,0%	<b>Gases precalent.</b>	901,7	27,1%
CLS	107,0	3,2%	<b>Aire escape enfriador</b>	237,6	7,1%
Asfalt./aceit.	184,7	5,5%	<b>Polvo</b>	58,2	1,7%
CSSF	330,0	9,9%	<b>Radiac. &amp; Convección</b>		8,6%
NFUs	243,0	7,3%	Horno	165,0	5,0%
<b>Alimentación</b>	55,5	1,7%	Precalent.	100,0	3,0%
<b>Aire falso precalent.</b>	3,7	0,1%	Enfriador	20,0	0,6%
<b>Aire primario</b>	3,3	0,1%			
<b>Aire enfriador</b>	22,5	0,7%	<b>Resto</b>	89,0	2,7%
<b>Aire falso enfriador</b>	1,2	0,04%			
<b>TOTAL INPUTS</b>			<b>TOTAL OUTPUTS</b>		
kJ/kg ck	3.330,0		kJ/kg ck	3.330,0	
kcal/kg ck	796,7		kcal/kg ck	796,7	
Eficiencia_Ref. (kcal/kg ck)	750,0				
<b>CONSUMO ESPECÍFICO ENERGÍA TÉRMICA</b>			3.243,8	kJ/kg ck	<b>TSR (%)</b> 26,7
	776,0	kcal/kg ck			
<b>CONSUMO TÉRMICO ANUAL</b>			2.724,2	TJ/año	
	756,7	GWh/año			
<b>EFICIENCIA DEL PROCESO (%)</b>			51,1%		

Fig. 6.34. Balance de energía de la instalación objeto de estudio. Caso Base.

La **entrada de elementos volátiles** al sistema ( $\text{SO}_3$ , Cl,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$ ) es evaluada a través de un balance de materia sobre dichos elementos. Los límites de batería definidos para llevar a cabo este balance se establecen en el sistema horno –

precalentador. De esta manera las corrientes de entradas y salidas del volumen de control considerado corresponderían a las definidas en las Tabla 6.11 y Tabla 6.12.

Tabla 6.11. Balance de materia de elementos circulantes. Caso base #1.

	Caudal kg/h	Composición (% cli)				Cantidad volátiles (kg/h)				
		SO <sub>3</sub> (% cli)	Cl (% cli)	Na <sub>2</sub> O (% cli)	K <sub>2</sub> O (% cli)	SO <sub>3</sub>	Cl	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Álcalis
CLS	1.500	0,02	0,03			25,8	31,4			0,0
Asfaltos/aceites	1.000	0,01	0,00			10,1	1,1			0,0
CSSf	3.000	0,03	0,01			34,7	14,6			0,0
CSSg	1.000	0,01	0,00			9,0	1,1			0,0
Coque	8.000	1,41	0,01			1.573,6	5,6			0,0
Alimentación	190.000	0,41	0,08	0,31	1,52	458,1	90,7	349,4	1.706,9	2.056,3
Clinker	112.000	1,10	0,01	0,74	0,07	1.235,4	7,8	828,8	82,9	911,7
SO <sub>2</sub> emitido	-	0,00	-	-	-	-	-	-	-	-
Inputs (% cli)						1,89	0,13			1,84
HM (% cli)						0,78	0,12	Na <sub>2</sub> O eq.		0,53

Tabla 6.12. Balance de materia de elementos circulantes. Caso base #2.

	Caudal kg/h	Composición (% cli)				Cantidad volátiles (kg/h)				
		SO <sub>3</sub> (% cli)	Cl (% cli)	Na <sub>2</sub> O (% cli)	K <sub>2</sub> O (% cli)	SO <sub>3</sub>	Cl	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Álcalis
CLS	1.500	0,12	0,14			128,8	156,8			0,00
Asfaltos/aceites	1.000	0,18	0,02			199,4	19,04			0,00
CSSf	3.000	0,48	0,06			537,6	71,7			0,00
CSSg	1.000	0,04	0,01			47,04	12,3			0,00
Coque	8.000	3,90	0,02			4368	16,8			0,00
Alimentación	190.000	1,20	0,21	0,89	3,04	1346,2	236,3	993,4	3407,0	4400,5
Clinker	112.000	2,77	0,10	0,92	1,35	3096,8	112,0	1030,4	1514,2	2544,6
SO <sub>2</sub> emitido	-	0,00	-	-	-	-	-	-	-	-
Inputs (% cli)						5,92	0,46			3,93
HM (% cli)						3,15	0,36	Na <sub>2</sub> O eq.		1,08

**Para el análisis de la entrada de elementos volátiles al sistema, se establecen dos escenarios de referencia. En el primero de ellos (Caso base #1) se impone, para cada una de las corrientes de entrada y salida del proceso, los valores medios en elementos volátiles** obtenidos del análisis de los datos registrados en la base de datos evaluada durante la fase de desarrollo de los modelos de minería; mientras que **para el segundo (Caso base #2) se consideran los valores máximos** registrados **para cada uno de estos elementos**, sobre el total de datos analizados en este trabajo

(situación más desfavorable).

El **análisis de viabilidad económica** asociada a la sustitución de una cierta cantidad de coque de petróleo, se lleva a cabo a partir del *caso base de referencia establecido del balance de materia y energía* realizado en la instalación objeto de estudio, y de las *características de los CDRs* generados. El **ahorro** asociado a la minimización del consumo de este combustible será **función de la cantidad de CDR que pueda ser introducido en el horno** de la instalación evaluada.

La **AAI** de la instalación en cuestión establece, como ya se mencionó en ocasiones anteriores, la cantidad máxima de combustible alternativo que puede ser introducido a través del quemador, así como las características químicas y energéticas del mismo para no producir efectos negativos sobre el medio ambiente durante su combustión. En este caso en particular, dado que cada uno de **los CDRs generados** a través de **la transformación de los RAI cumplen con los requisitos definidos en este documento**, éstos podrían ser incorporados al mix de combustibles de la planta, de un modo seguro, garantizando la minimización de impacto mediambiental asociado a su uso. Además, estos nuevos combustibles **presentan un menor contenido en azufre que el coque de petróleo** al que pretenden sustituir, lo que a priori podría suponer una mejora en la operación diaria de la planta.

Tabla 6.13. Requerimientos AAI vs. Características CDRs a incorporar al proceso.

	Cl (% p/p)	S (% p/p)	PCI (kJ/kg)	Cantidad máx. quemador (t/año)
<b>Requerimientos AAI</b>	< 2,00	< 5,00	> 6.200	65.000
CDR Co-Cbtión	0,52	0,50	15.800	
CDR Gasif.	0,86	0,50	11.110	
CDR Digest.	0,00	0,30	13.068	

En un primer momento, y en base a lo establecido en la AAI, se establece una **cantidad de CDR a incorporar al sistema de 65.000 t/año**. Teniendo en cuenta ésto, las propiedades de cada uno de los CDRs, y el precio del coque de petróleo

establecido<sup>43</sup>, se calcula el *grado de sustitución térmica* vinculado a la entrada de dicha cantidad de CDR, y el *ahorro económico* derivado de dicha sustitución. Los resultados derivados de este análisis se presentan en la Tabla 6.14.

La **potencia suministrada por el coque de petróleo** en el **caso base de referencia** es el obtenido del balance de energía realizado bajo las condiciones de operación establecidas. En este caso, este valor resulta ser de **74.000 kW**.

Tabla 6.14. Viabilidad económica del uso de la máxima cantidad de CDR autorizada por la AAI de la instalación objeto de estudio. Incorporación de 65.000 t/año de CDR.

Tipo CDR	Caudal (t/año)	PCI (kJ/kg)	T <sub>CDR</sub> (° C)	Potencia (kW)	Grado sust. térmica (%)	Ahorro coque (t/año)	Ahorro coque (€/año)	Ahorro coque (€/t ck)
CDR Co-Cbtión	65.000	15.800	25	38.037	51,0	30.841	2.136.037	2,85
CDR Gasif.	65.000	11.110	852	34.127	46,0	27.671	1.916.484	2,56
CDR Digest.	65.000	13.068	25	31.460	43,0	25.508	1.766.716	2,36

Como se observa, el **ahorro máximo de coque** resulta de la **sustitución de un 51,0 % del combustible fósil**, por el CDR derivado de un pretratamiento adecuado de los RAI previo a su co-combustión en el horno (**CDR Co-Cbtión**), no siendo despreciable el vinculado a la sustitución del coque por el CDR procedente de la gasificación térmica del residuo, y del generado del proceso de digestión anaerobia. Teniendo en cuenta la producción de clínker anual asociada a la instalación objeto de estudio, se estima que **un ahorro de hasta 2,55 €/t clínker** producido puede ser alcanzado con el empleo de estos nuevos combustibles alternativos.

La incorporación de estos CDR llevaría asociado un **impacto sobre la operación interna de la planta**. Como se viene comentando a lo largo de este capítulo, una modificación en el mix de combustibles actual de la planta puede provocar una **variación en la cantidad de elementos volátiles** introducidos al sistema, pudiéndose generar la aparición de incrustaciones, pegaduras o bloqueos frecuentes en el mismo.

Para valorar este efecto es necesario conocer el estado que presenta la operación en los dos casos base de referencia establecidos anteriormente (Caso base #1 y Caso base #2). A partir de ellos, y evaluando las diferentes posibilidades de valorización

<sup>43</sup> Precio del coque de petróleo = 69,26 €/t coque. Valor proporcionado por el personal de planta.

planteadas con el análisis de viabilidad (uso de  $CDR_{Co-Cbtión}$ ;  $CDR_{Gasif.}$ ;  $CDR_{Digest.}$ ), se analiza la tendencia que presenta la planta a enriquecerse en elementos volátiles, y a generar problemas relacionados con la aparición de incrustaciones o pegaduras en el sistema, respecto del caso base analizado. Para ello, se emplea **la herramienta de análisis** planteada y desarrollada en este trabajo (**Modelo de árbol C&RT + Límites de tolerancia máxima en HM**).

Los resultados obtenidos de la aplicación de la herramienta de análisis sobre cada uno de los casos bases definidos anteriormente (Ver *Tabla 6.11*; *Tabla 6.12*), se muestra a continuación.

Tabla 6.15. Análisis del comportamiento de la operación en el Caso base #1 – Valores medios de la entrada de elementos volátiles.

Elementos volátiles		Evolución circuito volátiles		Tipo de operación de planta - ¿Problemas operativos?
Elementos volátiles	Inputs (% cli)	HM (% cli)	Modelo árbol C&RT	Máxima tolerancia volátiles en HM
SO <sub>3</sub>	1,89	0,78	Enriquecimiento en cloro (Precisión = 94%) (% Bypass = 13%)	% CI_HM < 0,55 → <b>Operación Estable</b>
Cl	0,13	0,12		
Álcalis/Na <sub>2</sub> O eq.	1,84	0,53		

Tabla 6.16. Análisis del comportamiento de la operación en el Caso base #2 – Máxima entrada de elementos volátiles.

Elementos volátiles		Evolución circuito volátiles		Tipo de operación de planta - ¿Problemas operativos?
Elementos volátiles	Inputs (% cli)	HM (% cli)	Modelo árbol C&RT	Máxima tolerancia volátiles en HM
SO <sub>3</sub>	5,92	3,15	Enriquecimiento azufre (Precisión = 70,8% - 0% en Álcalis) - Exceso azufre sobre álcalis	% CI_HM < 0,74 → <b>Operación Inestable.</b> Frecuentes incrustaciones
Cl	0,46	0,36		
Álcalis/Na <sub>2</sub> O eq.	3,93	1,08		

El procedimiento llevado a cabo para realizar el análisis anterior, se describe de forma simplificada en la siguiente figura.

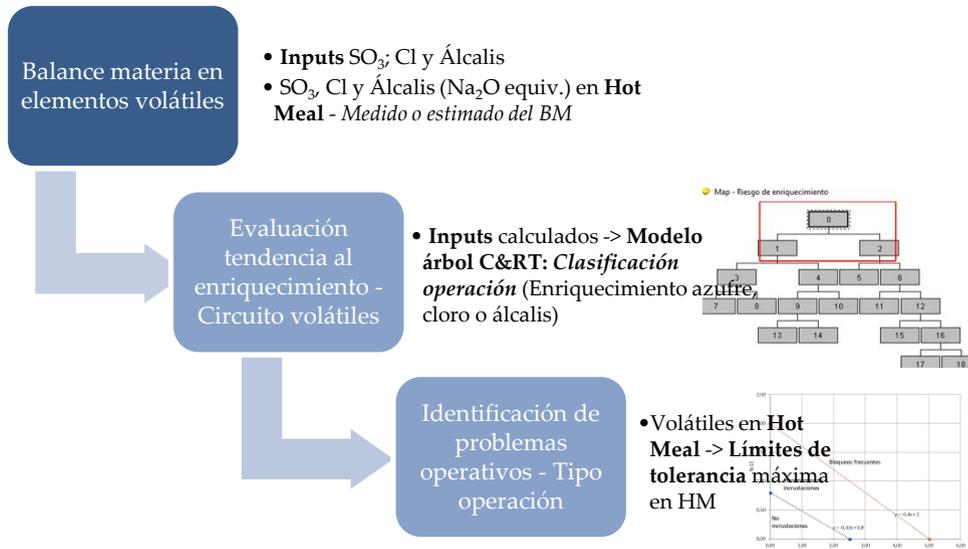


Fig. 6.35. Procedimiento para calificar el estado de la operación de planta. Evaluación del circuito de volátiles y tipo de operación (estable; inestable; bloqueo).

En primer lugar, *un balance de materia en elementos volátiles* debe ser desarrollado para obtener la cantidad total de volátiles introducidos en el sistema (*Inputs (%cli)*), así como para valorar cantidad que quedaría retenida en el mismo formando parte de la Hot Meal (*HM (%cli)*).

La *tendencia al enriquecimiento* que experimentaría la planta dado los Inputs (%cli.) de elementos volátiles estimados anteriormente, se analiza a partir las condiciones establecidas en el modelo de árbol C&RT obtenido en este trabajo. Con las especificaciones en elementos volátiles, y siguiendo el camino definido por las distintas ramas del árbol (raíz – hoja), se consigue conocer el tipo de enriquecimiento dado en la instalación bajo dichas condiciones.

La *identificación de problemas operativos* relacionados con la apartición de

incrustaciones, pegaduras o bloqueos del sistema se lleva a cabo comparando la concentración estimada en la corriente de Hot Meal, con los límites de concentración máxima permisibles establecidos para dicha corriente, a partir del estudio del gráfico de máxima concentración de Cl y SO<sub>3</sub> en HM.

De esta forma, y analizando los resultados obtenidos para los casos bases establecidos, se puede decir que:

- ✓ **Caso Base #1.** Una operación bajo las condiciones definidas en este escenario de referencia hace que la planta tienda a **enriquecerse en cloro**, por lo que, para evitar su acumulación en el sistema, **se recomienda bypassar** aproximadamente **un 13% del gas de proceso** desde la zona con mayor probabilidad de presentar problemas de pegaduras. Sin embargo, y a pesar de existir una tendencia al aumento del circuito interno de cloro, **la operación transcurriría** con normalidad (dentro del rango estable), **sin riesgo de padecer incrustaciones frecuentes en el sistema** ( $Cl_{HM} < 0,55 \%$  cli., máxima tolerancia en cloro para la cantidad de SO<sub>3</sub> que entra en el sistema).
- ✓ **Caso base #2.** Una operación bajo las condiciones definidas en este escenario de referencia hace que la planta tienda a **enriquecerse en azufre**, es decir, a que prevalezca un exceso de este compuesto sobre la cantidad de álcalis introducidos en el sistema. Esta entrada excesiva de azufre hace que la tolerancia en cloro del sistema disminuya, y que la operación presente **inestabilidades frecuentes por la aparición de incrustaciones**, cuando la presencia de cloro en la HM es inferior al 0,74 %cli.; **o bloqueos**, cuando la concentración de cloro supera estos niveles.

La Fig. 6.36 representa de forma gráfica, el estado de la operación correspondiente al Caso base #1 y Caso base #2, anteriormente analizados.

El procedimiento de evaluación descrito en la Fig. 6.35, se desarrolla para cada una de las alternativas de valorización de CDRs propuestas, comparando, posteriormente, los resultados obtenidos en cada uno de estos escenarios, con los dados en los casos bases correspondientes. Ésto permitirá evaluar el interés de aceptar o no la incorporación de un CDR como sustituto del coque de petróleo, una vez sean conocidos los riesgos operativos derivados del uso de dichos combustibles.

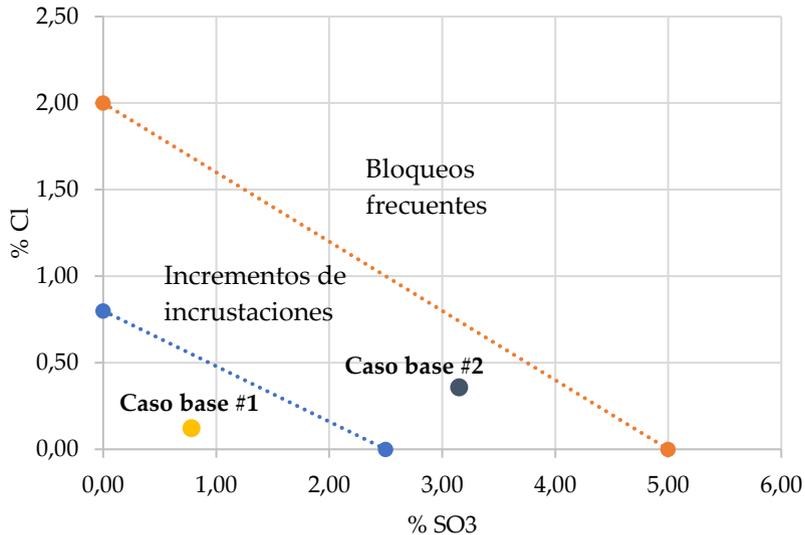


Fig. 6.36. Estado de la operación en cada uno de los escenarios tomados como referencia para la evaluación del uso de los CDRs generados (Caso base #1; Caso base #2).

A modo de resumen, y con el propósito de facilitar la comprensión de los resultados mostrados en apartados posteriores, en la Tabla 6.17 se presentan los **distintos escenarios** (referencia y valorización) **definidos a lo largo de este capítulo**, indicándose el descriptor asociado a cada uno de ellos, una breve descripción del objetivo perseguido, y la aplicación de cada uno de los escenarios en función del tipo de análisis de viabilidad que se esté realizando (viabilidad técnica o viabilidad económica).

Tabla 6.17. Resumen de los escenarios de referencia y escenarios de valorización establecidos para evaluar la viabilidad económica y técnica del uso de CDRs.

Escenarios definidos	Descriptor	Descripción	Aplicación de los escenarios
Escenarios de referencia	Caso base	Establecer <i>condiciones de operación</i> de planta representativas de una operación real	Estudio de viabilidad económica
	Caso base # 1	Estimar <i>cantidad de elementos volátiles</i> en el proceso, estableciendo <i>valores medios de SQ, Cl y Alcalis</i> en cada una de las corrientes de entrada y salida del sistema	Estudio de viabilidad técnica. <i>Evaluación del estado de operación de la planta previo al uso de CDRs</i>
	Caso base # 2	Estimar <i>cantidad de elementos volátiles</i> en el proceso, estableciendo <i>valores máximos de SQ, Cl y Alcalis</i> en cada una de las corrientes de entrada y salida del sistema	
Escenarios de valorización	Escenario de valorización CDR <sub>Co-Cbtión</sub> #1	Evaluar <i>cantidad de elementos volátiles</i> en el proceso cuando se introduce una cierta cantidad de CDR <sub>Co-Cbtión</sub> y se consideran <i>valores medios de SQ, Cl y Alcalis</i> en cada una de las corrientes de entrada y salida del sistema	Estudio de viabilidad técnica. <i>Evaluación del uso de CDRs sobre la operación de la planta</i>
	Escenario de valorización CDR <sub>Gasif.</sub> #1	Evaluar <i>cantidad de elementos volátiles</i> en el proceso cuando se introduce una cierta cantidad de CDR <sub>Gasif.</sub> y se consideran <i>valores medios de SQ, Cl y Alcalis</i> en cada una de las corrientes de entrada y salida del sistema	
	Escenario de valorización CDR <sub>Digest.</sub> #1	Evaluar <i>cantidad de elementos volátiles</i> en el proceso cuando se introduce una cierta cantidad de CDR <sub>Digest.</sub> y se consideran <i>valores medios de SQ, Cl y Alcalis</i> en cada una de las corrientes de entrada y salida del sistema	
	Escenario de valorización CDR <sub>Co-Cbtión</sub> #2	Evaluar <i>cantidad de elementos volátiles</i> en el proceso cuando se introduce una cierta cantidad de CDR <sub>Co-Cbtión</sub> y se consideran <i>valores máximos de SQ, Cl y Alcalis</i> en cada una de las corrientes de entrada y salida del sistema	
	Escenario de valorización CDR <sub>Gasif.</sub> #2	Evaluar <i>cantidad de elementos volátiles</i> en el proceso cuando se introduce una cierta cantidad de CDR <sub>Gasif.</sub> y se consideran <i>valores máximos de SQ, Cl y Alcalis</i> en cada una de las corrientes de entrada y salida del sistema	
	Escenario de valorización CDR <sub>Digest.</sub> #2	Evaluar <i>cantidad de elementos volátiles</i> en el proceso cuando se introduce una cierta cantidad de CDR <sub>Digest.</sub> y se consideran <i>valores máximos de SQ, Cl y Alcalis</i> en cada una de las corrientes de entrada y salida del sistema	

### 6.3.3.1. Evaluación de la incorporación autorizada de los CDRs como sustituto del coque de petróleo. Análisis del estado de la operación.

Se denomina incorporación autorizada de CDRs, a la **sustitución de parte del coque de petróleo por la máxima cantidad de CDR permitida** por la AAI de la instalación a evaluar (65.000 t/año de CDR).

La incorporación de dichos combustibles resulta ser bastante atractiva desde un punto de vista económico (Tabla 6.14), sin embargo, se requiere **evaluar el impacto que dicha incorporación supone sobre la operación de la planta**. Para ello, se procede como se describe en la Fig. 6.35.

- Uso del CDR<sub>Co-combustión</sub>

La entrada de 65.000 t/año de CDR<sub>Co-combustión</sub> al horno, supone la sustitución del 51% de la potencia térmica aportada por el coque de petróleo, y, por tanto, la reducción del caudal de combustible fósil alimentado al proceso.

La modificación del mix de combustible provoca la variación de la cantidad de elementos volátiles introducidos al sistema, respecto de los cuantificados en cada uno de los casos de referencia establecidos (Caso base #1, Caso base #2). Los resultados obtenidos del balance de materia realizado sobre la nueva situación de planta se presentan a continuación.

Tabla 6.18. Balance de materia de elementos circulantes con incorporación de 65.000 t/año de CDR<sub>Co-combustión</sub>. Escenario de valorización CDR<sub>Co-combustión</sub> #1.

	Caudal	Composición (% cli)				Cantidad volátiles (kg/h)				
	kg/h	SO <sub>3</sub> (% cli)	Cl (% cli)	Na <sub>2</sub> O (% cli)	K <sub>2</sub> O (% cli)	SO <sub>3</sub>	Cl	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Álcalis
CLS	1.500	0,02	0,03			25,8	31,4			0,0
Asfaltos/aceites	1.000	0,01	0,00			10,1	1,1			0,0
CSSf	3.000	0,03	0,01			34,7	14,6			0,0
CSSg	1.000	0,01	0,00			9,0	1,1			0,0
<b>CDR Co-combustión</b>	<b>8.667</b>	<b>0,1</b>	<b>0,04</b>	<b>0,03</b>	<b>0,23</b>	<b>108,3</b>	<b>44,6</b>	<b>30,6</b>	<b>261,6</b>	<b>292,3</b>
Coque	3.888	1,41	0,01			764,8	2,7			0,00
Alimentación	190.000	0,41	0,08	0,31	1,52	458,1	90,7	349,4	1.706,9	2.056,3
Clinker	112.000	1,10	0,01	0,74	0,07	1.235,4	7,8	828,8	82,9	911,7
SO <sub>2</sub> emitido	-	0,00	-	-	-	-	-	-	-	-
Inputs (% cli)						1,26	0,17			2,0
HM (% cli)						0,16	0,16	Na <sub>2</sub> O eq.		0,71

Tabla 6.19. Balance de materia de elementos circulantes con incorporación de 65.000 t/año de CDR<sub>Co-Cbtión</sub>. Escenario de valorización CDR<sub>Co-Cbtión</sub> #2.

	Caudal kg/h	Composición (% cli)				Cantidad volátiles (kg/h)				
		SO <sub>3</sub> (% cli)	Cl (% cli)	Na <sub>2</sub> O (% cli)	K <sub>2</sub> O (% cli)	SO <sub>3</sub>	Cl	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Álcalis
CLS	1.500	0,12	0,14			128,8	156,8			0,00
Asfaltos/aceites	1.000	0,18	0,02			199,4	19,04			0,00
CSSf	3.000	0,48	0,06			537,6	71,7			0,00
CSSg	1.000	0,04	0,01			47,04	12,3			0,00
CDR Co-cbtión	8.667	0,10	0,04	0,03	0,23	108,3	44,6	30,6	261,6	292,3
Coque	3.888	3,90	0,02			2.122,8	8,2			0,00
Alimentación	190.000	1,20	0,21	0,89	3,04	1346,2	236,3	993,4	3407,0	4400,5
Clinker	112.000	2,77	0,10	0,92	1,35	3096,8	112,0	1030,4	1514,2	2544,6
SO <sub>2</sub> emitido	-	0,00	-	-	-	-	-	-	-	-
Inputs (% cli)						4,01	0,49			4,19
HM (% cli)						1,24	0,39	Na <sub>2</sub> O eq.		1,26

La **evaluación de la operación en cada uno de los escenarios** anteriores (Escenario valorización CDR<sub>Co-Cbtión</sub> #1; Escenario valorización CDR<sub>Co-Cbtión</sub> #2), se lleva a cabo haciendo **uso del modelo de árbol C&RT y de los límites de tolerancia máxima de volátiles** en HM (Herramienta de análisis). Los resultados proporcionados por el uso de esta herramienta de análisis dejan ver el comportamiento que experimentaría la operación de llevarse a cabo la valorización de CDR propuesta (Tabla 6.20; Tabla 6.21).

Tabla 6.20. Análisis del comportamiento de la operación en escenario de valorización CDR<sub>Co-Cbtión</sub> #1.

Elementos volátiles		Evolución circuito volátiles		Tipo de operación de planta - ¿Problemas operativos?
Elementos volátiles	Inputs (% cli)	HM (% cli)	Modelo árbol C&RT	Máxima tolerancia volátiles en HM
SO <sub>3</sub>	1,26	0,16	Enriquecimiento en cloro (Aumento del bypass)	% Cl_HM < 0,75 →
Cl	0,17	0,16		Operación Estable con más tolerancia en cloro (Menor entrada de SO)
Álcalis/Na <sub>2</sub> O eq.	2,10	0,71		

Tabla 6.21. Análisis del comportamiento de la operación en escenario de valorización CDR<sub>Co-Cbtión</sub> #2.

Elementos volátiles		Evolución circuito volátiles		Tipo de operación de planta - ¿Problemas operativos?
Elementos volátiles	Inputs (% cli)	HM (% cli)	Modelo árbol C&RT	Máxima tolerancia volátiles en HM
SO <sub>3</sub>	4,01	1,24	Enriquecimiento azufre - Exceso azufre sobre álcalis	% CI_HM < 0,4 →
Cl	0,49	0,39		Operación Estable más tolerancia en clor (Menor entrada de SO)
Álcalis/Na <sub>2</sub> O eq.	4,19	1,26		

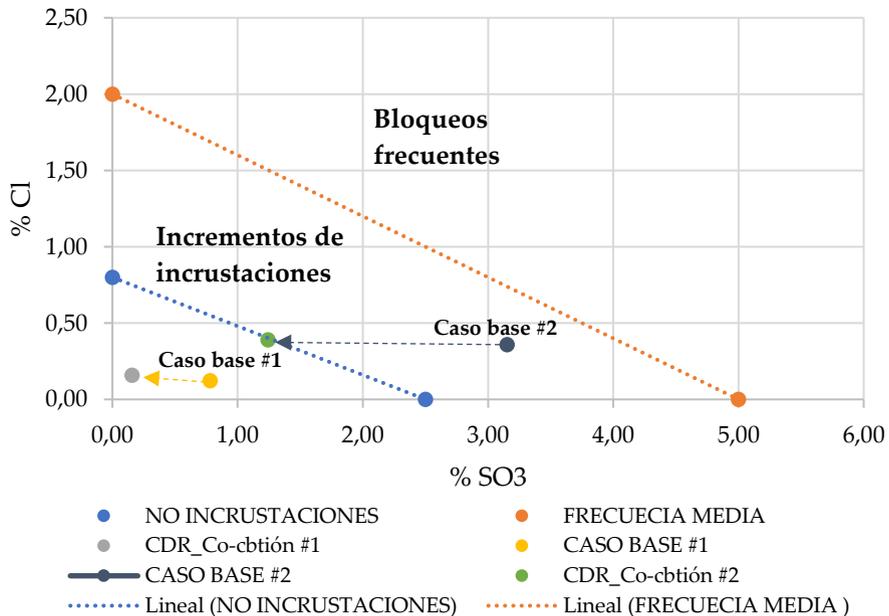


Fig. 6.37. Evolución de la operación bajo los diferentes escenarios de valorización de CDR<sub>Co-Cbtión</sub> propuestos. Mejora del estado de la operación.

▪ Uso del CDR<sub>Gasificación</sub>

Al igual que para el caso anterior, se establece introducir 65.000 t/año de CDR derivado de la gasificación térmica de los RAI, bajo condiciones óptimas de operación.

Un balance de materia de los elementos volátiles introducidos al sistema tras la sustitución de parte del coque de petróleo se muestra en las siguientes tablas.

Tabla 6.22. Balance de materia de elementos circulantes con incorporación de 65.000 t/año de CDR<sub>Gasif.</sub> Escenario de valorización CDR<sub>Gasif.</sub> #1.

	Caudal kg/h	Composición (% cli)				Cantidad volátiles (kg/h)				
		SO <sub>3</sub> (% cli)	Cl (% cli)	Na <sub>2</sub> O (% cli)	K <sub>2</sub> O (% cli)	SO <sub>3</sub>	Cl	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Álcalis
CLS	1.500	0,02	0,03			25,8	31,4			0,0
Asfaltos/aceites	1.000	0,01	0,00			10,1	1,1			0,0
CSSf	3.000	0,03	0,01			34,7	14,6			0,0
CSSg	1.000	0,01	0,00			9,0	1,1			0,0
CDR Gasif.	8.667	0,10	0,07	0,00	0,00	108,3	74,5	0,0	0,0	0,0
Coque	4.311	1,41	0,01			847,9	3,0			0,00
Alimentación	190.000	0,41	0,08	0,31	1,52	458,1	90,7	349,4	1.706,9	2.056,3
Clinker	112.000	1,10	0,01	0,74	0,07	1.235,4	7,8	828,8	82,9	911,7
SO <sub>2</sub> emitido	-	0,00	-	-	-	-	-	-	-	-
Inputs (% cli)						1,33	0,19			1,84
HM (% cli)						0,23	0,19	Na <sub>2</sub> O eq.		0,53

Tabla 6.23. Balance de materia de elementos circulantes con incorporación de 65.000 t/año de CDR<sub>Gasif.</sub> Escenario de valorización CDR<sub>Gasif.</sub> #2.

	Caudal kg/h	Composición (% cli)				Cantidad volátiles (kg/h)				
		SO <sub>3</sub> (% cli)	Cl (% cli)	Na <sub>2</sub> O (% cli)	K <sub>2</sub> O (% cli)	SO <sub>3</sub>	Cl	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Álcalis
CLS	1.500	0,12	0,14			128,8	156,8			0,00
Asfaltos/aceites	1.000	0,18	0,02			199,4	19,04			0,00
CSSf	3.000	0,48	0,06			537,6	71,7			0,00
CSSg	1.000	0,04	0,01			47,04	12,3			0,00
CDR Gasif.	8.667	0,10	0,07	0,00	0,00	108,3	74,5	0,00	0,00	0,00
Coque	4.311	3,90	0,02			2.353,6	9,1			0,0
Alimentación	190.000	1,20	0,21	0,89	3,04	1346,2	236,3	993,4	3407,0	4400,5
Clinker	112.000	2,77	0,10	0,92	1,35	3096,8	112,0	1030,4	1514,2	2544,6
SO <sub>2</sub> emitido	-	0,00	-	-	-	-	-	-	-	-
Inputs (% cli)						4,22	0,52			3,93
HM (% cli)						1,45	0,42	Na <sub>2</sub> O eq.		1,08

A partir de los resultados obtenidos, y empleando la herramienta de análisis desarrollada, se evalúa el comportamiento de la operación cuando se integra este nuevo combustible al mix de alternativos actual de planta.

Tabla 6.24. Análisis del comportamiento de la operación en escenario de valorización CDR<sub>Gasif.</sub> #1.

Elementos volátiles		Evolución circuito volátiles		Tipo de operación de planta - ¿Problemas operativos?
Elementos volátiles	Inputs (% cli)	HM (% cli)	Modelo árbol C&RT	Máxima tolerancia volátiles en HM
SO <sub>3</sub>	1,33	0,23		% Cl_HM < 0,3 →
Cl	0,19	0,19	Enriquecimiento en cloro (Aumento del bypass)	Operación Estable con más tolerancia en cloro (Menor entrada de SO)
Álcalis/Na <sub>2</sub> O eq.	1,84	0,53		

Tabla 6.25. Análisis del comportamiento de la operación en escenario de valorización CDR<sub>Gasif.</sub> #2.

Elementos volátiles		Evolución circuito volátiles		Tipo de operación de planta - ¿Problemas operativos?
Elementos volátiles	Inputs (% cli)	HM (% cli)	Modelo árbol C&RT	Máxima tolerancia volátiles en HM
SO <sub>3</sub>	4,22	1,45		% Cl_HM < 0,34 →
Cl	0,52	0,42	Enriquecimiento azufre - Exceso azufre sobre álcalis	Operación inestable pero cercana a la estabilidad
Álcalis/Na <sub>2</sub> O eq.	3,93	1,08		

En el **primer escenario** de valorización, **la planta mejora su operación aceptando una mayor cantidad de cloro** respecto al caso base #1. Esto se produce al disminuir la entrada de azufre en el sistema, derivado de la reducción de la cantidad de coque introducido al horno. **Sin embargo, el circuito de volátiles sigue enriqueciéndose en cloro**, por lo que **se recomienda**, nuevamente, **la instalación de un bypass** para extraer el exceso de cloro del sistema.

En el caso de que se valore el CDR **cuando la entrada de elementos volátiles** en el sistema **es máxima** (escenario #2), hace que **la operación se acerque a la estabilidad**

respecto a la situación de referencia (Caso base #2), **pero sin alcanzar una zona segura, sin riesgos de incrustaciones** (Fig. 6.38).

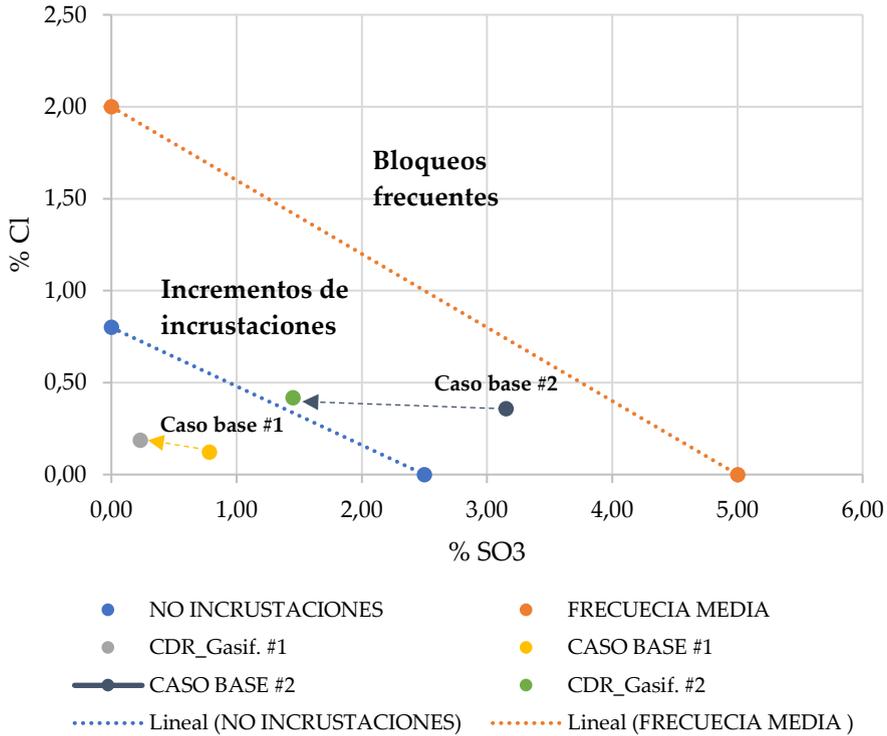


Fig. 6.38. Evolución de la operación en los diferentes escenarios de valoración de  $\text{CDR}_{\text{Gasif}}$  evaluados. Mejora del estado de la operación.

▪ Uso del CDR Digestión

La incorporación de 65.000 t/año de CDR obtenido de la digestión anaerobia de los RAI, proporciona la entrada de elementos volátiles que se especifica en la Tabla 6.26 y en la Tabla 6.27.

Tabla 6.26. Balance de materia de elementos circulantes con incorporación de 65.000 t/año de CDR<sub>Digest.</sub>. Escenario de valorización CDR<sub>Digest.</sub> #1.

	Caudal kg/h	Composición (% cli)				Cantidad volátiles (kg/h)				
		SO <sub>3</sub> (% cli)	Cl (% cli)	Na <sub>2</sub> O (% cli)	K <sub>2</sub> O (% cli)	SO <sub>3</sub>	Cl	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Álcalis
CLS	1.500	0,02	0,03			25,8	31,4			0,0
Asfaltos/aceites	1.000	0,01	0,00			10,1	1,1			0,0
CSSf	3.000	0,03	0,01			34,7	14,6			0,0
CSSg	1.000	0,01	0,00			9,0	1,1			0,0
CDR Digest.	8.667	0,15	0,00	0,00	0,00	162,5	0,1	0,0	0,0	0,0
Coque	4.599	1,41	0,01			904,6	3,22			0,00
Alimentación	190.000	0,41	0,08	0,31	1,52	458,1	90,7	349,4	1.706,9	2.056,3
Clínker	112.000	1,10	0,01	0,74	0,07	1.235,4	7,8	828,8	82,9	911,7
SO <sub>2</sub> emitido	-	0,00	-	-	-	-	-	-	-	-
Inputs (% cli)						1,43	0,13			1,84
HM (% cli)						0,33	0,12	Na <sub>2</sub> O eq.		0,53

Tabla 6.27. Balance de materia de elementos circulantes con incorporación de 65.000 t/año de CDR<sub>Digest.</sub>. Escenario de valorización CDR<sub>Digest.</sub> #2.

	Caudal kg/h	Composición (% cli)				Cantidad volátiles (kg/h)				
		SO <sub>3</sub> (% cli)	Cl (% cli)	Na <sub>2</sub> O (% cli)	K <sub>2</sub> O (% cli)	SO <sub>3</sub>	Cl	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Álcalis
CLS	1.500	0,12	0,14			128,8	156,8			0,00
Asfaltos/aceites	1.000	0,18	0,02			199,4	19,04			0,00
CSSf	3.000	0,48	0,06			537,6	71,7			0,00
CSSg	1.000	0,04	0,01			47,04	12,3			0,00
CDR Gasif.	8.667	0,15	0,00	0,00	0,00	162,5	0,1	0,0	0,0	0,0
Coque	4.599	3,90	0,02			2.511,0	9,7			0,0
Alimentación	190.000	1,20	0,21	0,89	3,04	1346,2	236,3	993,4	3407,0	4400,5
Clínker	112.000	2,77	0,10	0,92	1,35	3096,8	112,0	1030,4	1514,2	2544,6
SO <sub>2</sub> emitido	-	0,00	-	-	-	-	-	-	-	-
Inputs (% cli)						4,40	0,45			3,93
HM (% cli)						1,64	0,35	Na <sub>2</sub> O eq.		1,08

El efecto de la entrada de tal cantidad de volátiles en cada uno de los escenarios de valoración hace que la operación de la planta evolucione de forma semejante a como lo hacía con el uso del CDR procedente de la gasificación; esto es, experimentando una **mejora operacional, pero sin alcanzar**, en el escenario de valoración más desfavorable (escenario valoración #2), **una zona estable** sin riesgo de aparición de ineficiencias.

Tabla 6.28. Análisis del comportamiento de la operación en escenario de valoración CDR<sub>Digest.</sub> #1.

Elementos volátiles		Evolución circuito volátiles		Tipo de operación de planta - ¿Problemas operativos?
Elementos volátiles	Inputs (% cli)	HM (% cli)	Modelo árbol C&RT	Máxima tolerancia volátiles en HM
SO <sub>3</sub>	1,43	0,33	Enriquecimiento en cloro (Sin aument bypass respecto a Caso base #1)	% CI_HM < 0,69 →
Cl	0,13	0,12		<b>Operación Estable</b> con más tolerancia en cloro (Menor entrada de SO)
Álcalis/Na <sub>2</sub> O eq.	1,84	0,53		

Tabla 6.29. Análisis del comportamiento de la operación en escenario de valoración CDR<sub>Digest.</sub> #2.

Elementos volátiles		Evolución circuito volátiles		Tipo de operación de planta - ¿Problemas operativos?
Elementos volátiles	Inputs (% cli)	HM (% cli)	Modelo árbol C&RT	Máxima tolerancia volátiles en HM
SO <sub>3</sub>	4,40	1,64	Enriquecimiento azufre - Exceso azufre sobre álcalis	% CI_HM < 0,28 →
Cl	0,45	0,35		<b>Operación inestable pero cercana a la estabilidad</b>
Álcalis/Na <sub>2</sub> O eq.	3,93	1,08		

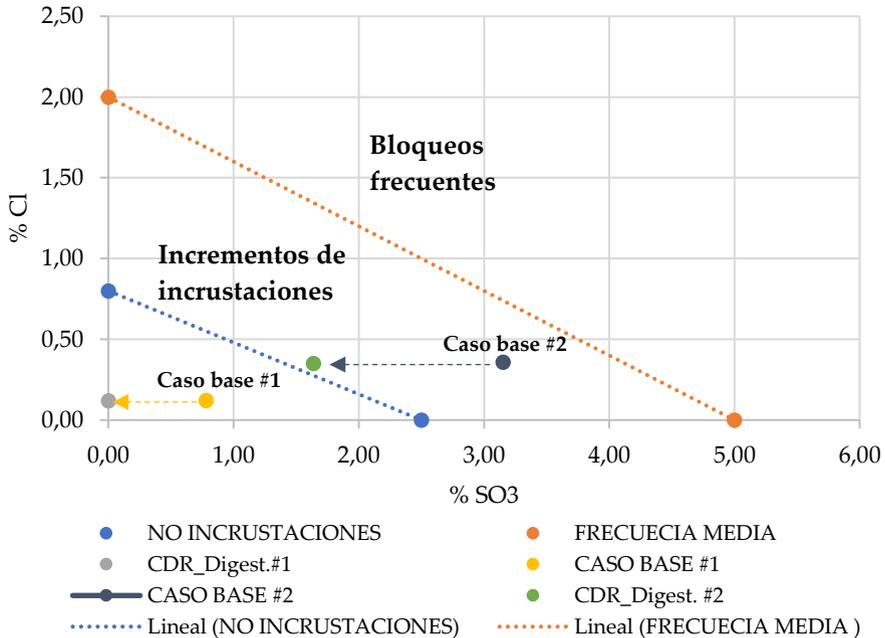


Fig. 6.39. Evolución de la operación en los diferentes escenarios de valorización de CDR Digest. evaluados. Mejora del estado de la operación.

### 6.3.3.2. Estimación de la cantidad necesaria de CDRs para alcanzar la estabilidad de la operación

En el apartado anterior se evaluó el efecto que provoca sobre la operación de planta, la incorporación de la máxima cantidad de CDR autorizada por la AAI de la instalación objeto de estudio en este trabajo.

El uso del CDR derivado del pretratamiento de los RAI, proporciona un margen de mejora de la operación en los dos escenarios de valorización evaluados, si bien para el caso más desfavorable (escenario valorización #2), esta estabilidad se encuentra en su límite inferior de tolerancia.

Por otro lado, el uso de los CDRs procedentes de la conversión del residuo vía gasificación o vía digestión, no presentan tal estabilidad en el caso en el que la entrada de elementos volátiles sea máxima, aunque sí se aprecia una mejora

significativa en la eficiencia operativa del proceso respecto de la situación inicial de la planta.

Por este motivo, y **para alcanzar** mediante el uso de dichos combustibles, **la estabilidad de la operación en el escenario más desfavorable** (escenario de valorización # 2), se analiza la **cantidad mínima de CDR que debería ser introducida en el horno**, como sustituto del combustible fósil tradicionalmente utilizado. Dado que los CDRs presentan una mejor calidad que el coque de petróleo actualmente empleado (menor contenido en azufre), un aumento del consumo del nuevo combustible, y, por tanto, una minimización en el caudal de coque alimentado debería llevar asociada una mejora de la operación. A pesar de que los CDRs registran cantidades superiores de cloro y álcalis respecto a las medidas sobre el combustible al que sustituyen, una disminución del contenido de azufre en la entrada del sistema provocaría un aumento de la tolerancia de cloro aceptado por la planta. El sistema se enriquecería en este componente, pero sin llegar a generar los problemas vinculados a una entrada excesiva de este compuesto.

Un **análisis de sensibilidad sobre el caudal de cada uno de los CDR incorporados** al proceso, permite establecer la mínima cantidad a partir de la cual la planta opera sin riesgo de aparición de incrustaciones o pegaduras. Los resultados obtenidos se presentan a continuación.

Tabla 6.30. Estimación de la cantidad mínima de CDR<sub>Gasif.</sub> y CDR<sub>Digest.</sub> a incorporar para alcanzar un funcionamiento estable de la operación con máxima entrada de elementos volátiles. Escenario de valorización #3.

Tipo combustible	Caudal mínimo establecido (kg/h)	Grado de sust. térmica (%)	Ahorro anual de coque (t/año)	Ahorro anual de coque (€/año)
CDR Gasif.	10.500	56,0	33.524	2.321.894
CDR Digest.	10.400	51,0	30.610	2.120.059

Un **grado de sustitución de coque** comprendido **entre el 51,0 – 56,0 %**, en función del CDR considerado, **aseguraría el funcionamiento estable de la planta** incluso la entrada de volátiles en el sistema es máxima. Esta evolución se pone de manifiesto de forma gráfica sobre la Fig. 6.40. Cabe recordar que la cantidad de CDR<sub>Co-Cbtión</sub> no

ha sido estimada, al resultar estable la operación tanto para el escenario de valorización #1, como para el escenario de valorización #2.

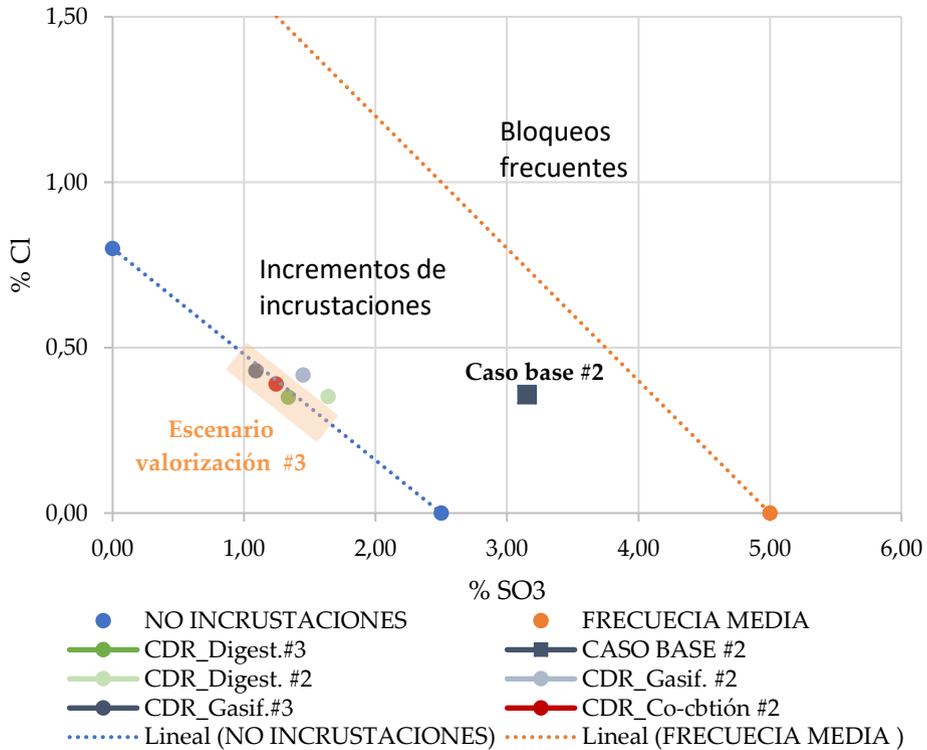


Fig. 6.40. Evolución de la operación con la incorporación de la mínima cantidad de CDRs necesarios para operar la planta de forma estable.

### 6.3.3.3. Análisis del consumo energético específico de la instalación (GJ/t ck)

El empleo de CDRs como combustibles alternativos en el proceso puede afectar a la cantidad de energía consumida en la instalación por unidad de clínker producido. La cantidad de combustibles incorporados y la naturaleza de éstos pueden provocar una mayor generación de gases de combustión, y afectar de este modo, a la temperatura dada en el interior del horno de proceso (temperatura de llama).

Para estimar el efecto que provoca la incorporación de los CDRs sobre el indicador de consumo establecido (ICE), se hace uso del *modelo de Regresión Lineal Multivariable* obtenido en este trabajo. A partir de él, y conocido el valor de las variables que lo definen, es posible evaluar el consumo asociado a cada uno de los escenarios de valorización planteados.

En este sentido, la Tabla 6.31 presenta el valor del ICE en el caso base #1 (escenario más representativo de la operación diaria de la planta), y el valor del ICE resultante de la incorporación de 65.000 t/año de CDR en planta (cantidad de combustible alternativo autorizada en AAI).

Tabla 6.31. Evolución del ICE (GJ/t ck) con la valorización energética de los CDRs en la instalación objeto de estudio.

Variables de influencia (VIC's)	Caso base #1	Escenarios de valorización #1		
		CDR_Co-ctión #1	CDR_Gasif. #1	CDR_Digest. #1
ICE (GJ/t ck)	3,33	3,85	3,82	3,78
T_Gases Etapa III_°C	423,5	423,5	423,5	423,5
T_Mat_Prima_Horno_°C	813,5	813,5	813,5	813,5
CO_Exhaustor_%	0,00	0,00	0,00	0,00
DP Cámara Enfriador II_mmca	354,3	354,3	354,3	354,3
DP Cámara Enfriador IV_mmca	246,9	246,9	246,9	246,9
FC	0,6	0,6	0,6	0,6
Álcalis_Inputs (% cli.)	1,84	2,10	1,84	1,84
Cloro_Inputs (% cli.)	0,13	0,17	0,19	0,13
SO <sub>3</sub> _Inputs (% cli.)	1,89	1,26	1,33	1,43
TSR	0,27	0,64	0,62	0,60

Una operación normal de la instalación bajo las condiciones de operación especificadas en la tabla anterior (Caso base #1), presenta un consumo de energía específico de 3,33 GJ/t clínker producido, y un TSR del 27,0%. Esto último se traduce en un aporte de energía térmica procedente de combustibles alternativos del 27,0% sobre el total de energía aportada al horno de clínker.

La planta opera a un 60,0% de su capacidad máxima (FC= 0,6) y con una entrada de elementos volátiles que hacen que la instalación trabaje de forma estable y eficiente, sin riesgos de que se generen incrustaciones frecuentes, pegaduras o bloqueos del sistema.

Para el cálculo del ICE en los distintos escenarios de valorización se asume que las

condiciones de operación dadas en el caso base de referencia, se mantienen constantes con la entrada de los diferentes combustibles alternativos propuestos, salvo aquellas variables que presentan una relación directa con los CDRs utilizados. Éstas últimas son la entrada de elementos volátiles en el sistema ( $\text{SO}_3$  Inputs, Cl Inputs, Álcalis Inputs), los cuales son obtenidos a partir de los balances de materia realizados; y el TSR, calculado para cada uno de los escenarios de valorización analizados.

Como se observa en la tabla anterior, **el uso de CDRs como los generados en este trabajo, haría que el consumo de energía específico en el horno aumentase ligeramente** respecto al dado en el caso base. Esto tendría sentido si se tiene en cuenta que la cantidad total de combustibles introducidos en el proceso resultaría ser superior a la dada en la situación inicial de planta, lo cual modificaría el volumen de gases generados, afectando al consumo energético del horno.

No obstante, **la modificación del mix de combustibles hace que la planta mejore su operación** respecto de la dada en el caso base, **permitiendo introducir una mayor cantidad de cloro en el sistema sin riesgos** de generar problemas operativos.

En el caso de introducir una cantidad de CDRs superior a la permitida por la AAI (escenario de valorización #3) para asegurar un funcionamiento estable de la instalación en el supuesto de que el sistema trabaje con una entrada máxima de elementos volátiles, el consumo de energía específico evolucionaría como se muestra en la Fig. 6.41.

**Al aumentar la cantidad de CDR introducido al horno, el consumo específico de energía se ve penalizado.** A pesar de ello, **el ahorro de coque derivado de esta acción sería mayor que el evaluado en el caso de referencia, y la planta operaría en zona estable aún introduciéndose en el sistema una mayor cantidad de elementos volátiles.**

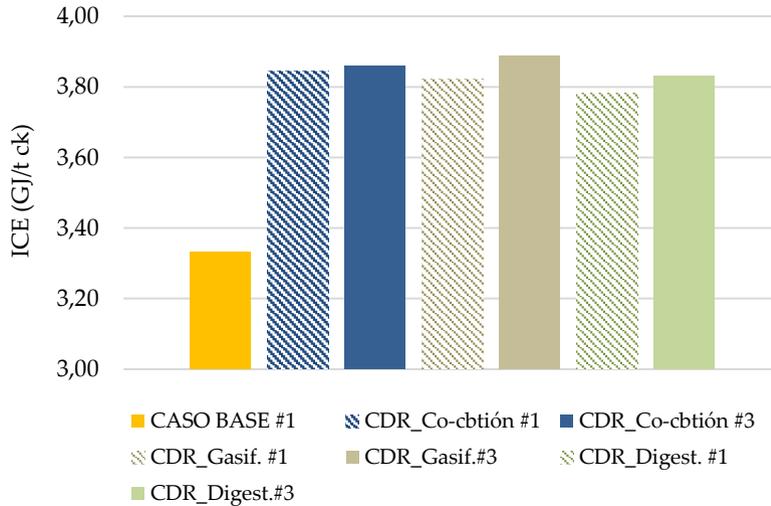


Fig. 6.41. Evolución del ICE ante un incremento de la cantidad de CDRs incorporada al horno respecto de la especificada en la AAI.

## 6.1. Conclusiones

La valorización energética de residuos en plantas de cementos es una práctica cada vez más fomentada entre el sector. A pesar de la alta tasa de valorización registrada en los últimos años entre las cementeras localizadas en ámbito nacional, España dista de alcanzar el valor medio de valorización regitrado a nivel europeo, quedando por encima, países como Dinamarca, Holanda y Suecia.

La aceptación de un combustible alternativo en una instalación de producción de clíinker, pasa por el **cumplimiento de los requisitos establecidos en la denominada Autorización Ambiental Integrada (AAI)**. En ella, se establecen con carácter particular, las características químicas que deben de cumplir los nuevos combustibles para poder ser introducidos en el horno del proceso. Dichas exigencias se definen con el objetivo de garantizar la seguridad medioambiental durante la combustión de estos materiales, sin avalar, por ello, la seguridad operativa de la

instalación en cuanto a la generación de problemas operativos se refiere. Estos problemas, originados por la aparición de incrustaciones y pegaduras en los equipos, tienen su origen en una entrada inadecuada de elementos volátiles (azufre, cloro y álcalis) con las materias primas y/o combustibles alimentados al proceso, de tal manera que el circuito de volátiles interno de la operación puede llegar a alcanzar niveles que originen bloqueos y paradas del sistema.

A priori, no se conoce ningún método desarrollado a partir del cual los efectos de incorporar un nuevo combustible al proceso puedan ser estimados con carácter predictivo, es decir, previo a la modificación del mix de combustibles dado hasta el momento en la planta. Por este motivo, y **con el propósito de poder incluir entre los requisitos de aceptación de un combustible alternativo, los requeridos para garantizar la seguridad operacional de la planta**, se desarrolla una **herramienta de análisis** constituida por un modelo de árbol de decisión y unos límites de tolerancia máxima de volátiles en el proceso, **capaz de predecir el tipo de enriquecimiento** predominante en la operación cuando se sustituye una cierta cantidad del combustible fósil utilizado; y **estimar el riesgo** que presenta la planta en la **formación de incrustaciones, pegaduras o bloqueos** del sistema.

La incorporación de un nuevo combustible puede afectar al consumo de energía específico de la planta. La entrada de una mayor cantidad de combustibles alternativos, o del incremento de la tasa de sustitución del combustible fósil, puede provocar inestabilidades en la llama del horno, al generarse un mayor volumen de gases de combustión y afectar a la temperatura interna del mismo. El control de la llama es fundamental para mantener la calidad del producto obtenido, y para el caso que nos ocupa, este control se considera garantizado.

El **seguimiento y control de los consumos en el horno** de proceso es fundamental para mantener la eficiencia de la instalación. Ante todas las variables de planta que pueden llegar a influir sobre dichos consumos, la identificación de aquellas que presenten una mayor influencia sobre los mismos puede ayudar a centrar los esfuerzos de esta tarea, únicamente en aquellas variables que requieran atención (variables de influencia clave). Para cumplir este objetivo se elabora un **modelo de regresión lineal multivariable**, a partir del cual, además de **definirse las variables de mayor influencia sobre el indicador de consumo** establecido (GJ/t clinker), se puede **estimar el impacto asociado al uso de un combustible alternativo** a través de un conjunto de variables relacionadas con la entrada de elementos volátiles a la instalación.

En este capítulo se evalúa la **aceptación o no de los combustibles generados de la transformación de los residuos agrícolas de invernaderos** procedentes del poniente almeriense (CDRs), **en una planta de producción de clínker situada en la provincia de Almería**. Dicha evaluación se lleva a cabo haciendo uso de la herramienta de análisis desarrollada, y del modelo de regresión obtenido.

Para ello, **se decide introducir**, en un primer momento, **65.000 t/año de CDR**, correspondiente dicha cantidad, a la máxima establecida en la AAI de la instalación objeto de estudio. La entrada de cada uno de los CDRs evaluados, en función de las características energéticas y químicas que presenten, **provocarán un ahorro de coque** respecto a la situación inicial definida para la instalación (caso base), **y la modificación de la cantidad de volátiles introducidos en el sistema**.

El **mayor ahorro de combustible fósil se produce con la integración de 65.000 t/año de CDR derivado de un pretratamiento adecuado a los residuos agrícolas (CDR<sub>Coctión</sub>)**. La **sustitución del 51,0% de la energía térmica aportada por el coque de petróleo**, llega a arrojar **ahorros de hasta 2,9 €/t de clínker producido**, lo cual se traduce para la planta analizada, en **más de 2,1 mill. €/año**. Este escenario de valorización provoca que **la planta mejore sus condiciones de operación, disminuyendo el riesgo de aparición de incrustaciones o bloqueos del sistema**, tanto si ésta registra una entrada de volátiles definida por los valores medios dados a lo largo de un periodo de operación representativo del funcionamiento real de la planta (caso base #1), como si se detecta una entrada máxima de estos elementos con la materia prima y/o con los combustibles introducidos (caso base #2).

El **uso de CDRs procedentes de la gasificación (CDR<sub>Gasif.</sub>) y de la digestión (CDR<sub>Digest.</sub>)** de los residuos, **también arroja resultados prometedores, si bien se registran ciertos riesgos en la aparición de incrustaciones** en los equipos cuando la planta opera con una entrada máxima de elementos volátiles. No obstante, se produce una mejora notable de la operación en comparación con la situación inicial de planta, por lo que **la incorporación de estos CDRs también se considera adecuada**.

Con el fin de **establecer una cantidad de CDRs a partir de la cual se garantice una seguridad operacional de la instalación en todos los casos**, dejando a un lado las limitaciones de capacidad definidas en la AAI, se realiza un **análisis de sensibilidad del caudal de CDR introducido en el horno**, evaluando al mismo tiempo el efecto causado sobre la operación de la planta. Resultado de este análisis **se estima**

**oportuno incrementar el consumo de CDR<sub>Gasif.</sub> y CDR<sub>Digest.</sub> en aproximadamente un 20% respecto a la cantidad inicialmente introducida y autorizada por la AAI.** Esto último **debería ser valorado** ya que **conllevaría beneficios tanto operacionales como económicos para la planta** (ahorros de hasta 3,0 €/t clínker).

Respecto al **indicador de consumo específico de energía (ICE)**, la incorporación de la cantidad máxima de CDR autorizada por la AAI, supondría un **incremento del ICE respecto del dado en el caso base** definido para la planta objeto de estudio. Dicho incremento queda justificado por el aumento de la cantidad de combustible introducido en el horno respecto de la situación inicial de la instalación, lo cual generaría **perturbaciones en la llama generada**. Esto hace que **se recomiende el control de la misma durante la incorporación de dichos combustibles**, asegurando de esta forma la eficiencia energética de la instalación.

Los datos del estudio de viabilidad recomiendan la aceptación de los tres CDRs generados a partir del aprovechamiento de los residuos agrícolas, dándole prioridad a los obtenidos del acondicionamiento óptimo de los mismos. Éstos, además de proporcionar ahorros en coque superiores a los obtenidos de la valorización de los CDRs generados vía gasificación o vía digestión, la mejora operativa del proceso queda asegurada con la incorporación de la máxima cantidad permitida por la AAI, incluso cuando la planta opera con una entrada máxima de elementos volátiles. Además, considerando el coste asociado a la producción de los CDRs, los derivados de un pretratamiento del residuo se estiman inferiores a los previstos para la producción los mismos mediante gasificación o digestión del residuo, incentivando aún más la generación de este tipo de combustibles para su valorización en una planta cemento como la evaluada en este trabajo.

## 7. CONCLUSIONES

---

España genera más de **seis millones de toneladas de residuos agrícolas** al año procedentes de la agricultura intensiva **de invernadero**. El **50 %** de esta producción **se concentra en la Andalucía**, por lo que, la recuperación de la energía contenida en estos residuos, puede suponer un potencial de abastecimiento del **22 %** de la energía primaria consumida en la Comunidad Autónoma. **Almería produce más de 1,5 millones de toneladas de residuos al año**, procedentes de los cultivos bajo plástico. La creciente preocupación por **la inadecuada gestión** de los residuos, y **el ineficiente uso de los métodos tradicionales de valorización** (compostaje, alimento animal, vertederos), hace imprescindible la **búsqueda de soluciones** capaces de lograr **un uso adecuado y sostenible de estos residuos**. Dadas sus características y capacidad de producción, la **valorización energética como combustible de uso industrial** podría ser una alternativa capaz de resolver el problema de forma sostenible, contribuyendo además al control de las emisiones de gases de efecto invernadero en la medida en que permita prescindir o reducir el uso de combustibles fósiles de determinados sectores de producción.

Los **residuos agrícolas de invernadero** presentan un **aspecto heterogéneo**, con características químicas similares a las de otros residuos o biomásas de uso habitual (residuos forestales, orujillo o paja de arroz), salvo en su contenido cloro (**1% – 2%**), significativamente más elevado. **El residuo presenta un carácter estacional**. A pesar de que estos residuos se generan durante todo el año, el **85%** de los mismos se producen entre los meses de febrero a julio. Las **principales diferencias percibidas entre las distintas muestras analizadas** a lo largo del periodo de trabajo, se asocian a su **contenido de humedad (30% - 85%) y cenizas (19% – 45%)**.

Para **generar un combustible innovador de aplicación industrial a partir de estos residuos**, es necesario  **acondicionar y homogeneizar sus propiedades físicas** (tamaño de partícula, humedad), **químicas** (contenido en cloro, cenizas) y **energéticas** (poder calorífico inferior). De cara a plantear el uso de los residuos agrícolas de invernadero como **combustible industrial alternativo**, este trabajo se

ha centrado en su aplicación en una de los usos de mayor intensidad energética: la producción de clínker de cemento. Para esta aplicación, además, **se debe cumplir con unos límites de emisión de contaminantes atmosféricos** derivados de la normativa europea específica para las plantas de cemento, más estricta que la aplicada a otros sectores de producción, debido a su capacidad de ser empleadas como instalaciones de incineración de residuos y el empleo de combustibles alternativos valorizados a partir de residuos industriales. En el caso concreto de la instalación utilizada como referencia para esta tesis, esas limitaciones quedan recogidas en la **Autorización Ambiental Integrada (AAI)**. Adicionalmente **se ha puesto como objetivo para el empleo de este combustible asegurar una operación eficiente, evitando el aumento del riesgo de aparición de incrustaciones, pegaduras o bloqueos del sistema.**

En este contexto, de los resultados de esta tesis se extraen las siguientes CONCLUSIONES:

En cuanto a los estudios realizados para *obtener un combustible sólido a partir del acondicionamiento de los residuos agrícolas de invernadero*, resulta:

**El uso de un combustible producido a partir de residuos agrícolas de invernadero, en el horno rotativo de una planta de cemento, empleado en co-combustión directa, requiere de un pretratamiento que permita acondicionar y homogeneizar sus propiedades físicas (tamaño de partícula, humedad), químicas (contenido en cloro, cenizas) y energéticas (poder calorífico inferior). Este pretratamiento debería incluir, de acuerdo con los resultados de este trabajo: triaje, trituración, cribado, lavado, prensado y secado de los mismos, como paso previo a su introducción en el quemador principal, junto al mix de combustibles utilizado normalmente en la operación.**

**Un lavado del residuo bajo condiciones de operación óptimas (1 min; 2 L agua pura/kg residuo; 25 °C), reduce el contenido de cloro hasta en un 50 % de su valor original, suficiente para controlar su efecto negativo sobre la aparición de problemas operativos. Un prensado previo al lavado reduce dicha cantidad hasta en un 35%, siempre y cuando los residuos presenten un grado de humedad elevado (mayor o igual al 80%).**

**El cloro presente en los residuos se puede cuantificar en laboratorio utilizando técnicas de digestión más simples y económicas, que las especificadas en la norma correspondiente de biocombustibles sólidos.** El método empleado forma parte de

un **procedimiento interno de medida, desarrollado** como parte de los trabajos de esta tesis doctoral en el laboratorio de combustibles de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Sevilla (ETSI).

La **calidad del agua de lavado influye** en gran medida **sobre la cantidad de cloro eliminada de los residuos**. Aguas con una concentración de cloro disuelto superior a 190 mg/L, hacen que el contenido de cloro extraído disminuya en un 20% respecto al medido con un agua pura.

El **prensado de los residuos** agrícolas de invernadero debe llevarse a cabo al menos **a una presión de 2.000 kg/cm<sup>2</sup> y durante al menos 2 min**. Una **presión más elevada o un tiempo superior** al definido, **no modifica las propiedades finales** alcanzadas por los residuos.

El **secado los residuos** puede realizarse **con una corriente de gases calientes** con una temperatura que se estima **inferior a 220 °C** (T<sup>a</sup> autoignición de los residuos), pudiéndose alcanzar una **humedad final** en el sólido **inferior al 8%**. Para este caso en particular, y asumiendo el acondicionamiento de los residuos en la propia instalación de producción de clínker, se propone la recuperación de la energía contenida en una corriente de gases de salida del proceso a 180 °C, en un secador de tipo rotativo en contracorriente con el material a secar.

**Para los volúmenes de residuos que se pretenden recuperar** en la planta de cemento, **se descarta la opción de secarlos de forma natural** (secadero solar de tipo abierto o en invernadero). La superficie necesaria para llevar a cabo esta operación (superior a 20.000 m<sup>2</sup> en el caso de invernadero), y los costes asociados a la misma (mayores a 6,8 millones de €), hacen que esta **opción** resulte **inviable**.

Un **pretratamiento de los residuos bajo condiciones óptimas de operación** puede **incrementar el poder calorífico inferior en un 8%** respecto de su valor inicial, y **reducir el contenido de cenizas hasta en un 19%** del valor máximo inicial.

La incorporación al proceso de las cenizas generadas en la combustión de los **residuos acondicionados como combustible** en el horno de una **planta de cemento**, **no influye negativamente en la calidad del clínker** producido, de acuerdo con el estudio de su caracterización fisicoquímica.

Respecto a los estudios desarrollados para evaluar la *producción de un combustible gaseoso, derivado de los residuos agrícolas de invernadero a partir de la gasificación térmica*

de éstos, se puede concluir:

La **gasificación térmica de los residuos agrícolas de invernadero en bruto**, genera un gas combustible de características energéticas de peor calidad que las que registra el residuo pretratado. No obstante, se **produce un gas de calidad equiparable al que se genera con otras biomásas comerciales como el orujillo** (poder calorífico inferior mayor a 5 MJ/Nm<sup>3</sup>), aunque con una pérdida significativa de capacidad de producción de energía frente a la co-combustión próxima al 21,5%.

La **adaptación de un modelo de simulación desarrollado por el Grupo de Bioenergía del DIQA**, a las características de **los residuos agrícolas analizados**, y las distintas pruebas de gasificación realizadas en los laboratorios de la ETSI, han **permitido especificar las condiciones de operación óptimas** que deberían establecerse **en un gasificador** a escala industrial (852 °C; ER= 0,39 kg aire/kg aire esteq.; Th = 180 kg/ h·m<sup>2</sup>), **para producir un gas combustible de máxima calidad energética**. Se estima una **producción de 2,5 Nm<sup>3</sup> de syngas por kg de residuo agrícola seco** alimentado al equipo.

**Dada las características del syngas producido** (contenido en cloro inferior al 0,8%; contenido en azufre menor al 0,5%), y **teniendo en cuenta su aplicación final** como combustible en una instalación de producción de clínker, **no se contempla la limpieza del gas, ni por tanto su enfriamiento, permitiendo** de esta forma **un aporte de energía adicional al horno** asociado al calor sensible fruto de la elevada temperatura de esta corriente.

La **elevada cantidad de cenizas** contenida por término medio en los residuos, **dificulta su proceso de gasificación**. Sin embargo, las características de las cenizas generadas durante la operación (cenizas volantes y cenizas de fondo), permiten la **posibilidad de reutilizarlas como materiales de construcción**.

La **propiedades químicas y físicas (morfología) de las cenizas generadas durante la gasificación** de los residuos agrícolas, **pueden verse modificadas por las condiciones de operación** establecidas en el equipo, **especialmente por las variaciones en el parámetro ER**. En cualquier caso, **para las condiciones de operación óptimas definidas, no se prevé** la aparición de problemas de **aglomeración** de las mismas.

Con respecto a la posibilidad de generar un *biogás derivado de los residuos agrícolas de invernadero, mediante digestión anaerobia*, se concluye:

La **digestión anaerobia de los residuos** agrícolas de invernadero se considera adecuada cuando éstos presentan un contenido en humedad superior al 80,0%. En este caso, se ha concluido que no resulta necesario realizar un tratamiento previo para conseguir un biogás de calidad aceptable (poder calorífico inferior en torno a 17,8 MJ/Nm<sup>3</sup>).

La **cantidad de sólidos volátiles asociados a los residuos**, supera el límite mínimo definido para asegurar su adecuada digestión. Sin embargo, la baja relación C/N que los caracteriza hace que puedan generarse problemas de inhibición durante la operación.

Del uso de modelos teóricos específicos para el análisis de la digestión anaerobia de residuos, se estima que los residuos evaluados en este trabajo presentan un potencial de generación de metano o BMP próximo a 0,56 Nm<sup>3</sup> de CH<sub>4</sub> por kg de residuo bruto alimentado, valor superior al que proporciona la digestión de otros residuos más conocidos (alperujo, lodos de depuradora o purín); así como una producción de gas combustible próxima a 0,62 Nm<sup>3</sup> por kg de residuo digerido, con un contenido en azufre inferior 0,3% y una concentración en cloro menor a 5,0 mg/Nm<sup>3</sup>.

Una **co-digestión de los residuos agrícolas de invernadero** puede incrementar la calidad energética del biogás generado. Se valora que, por ejemplo, una mezcla residuos agrícolas – residuos cárnicos en una proporción 90/10, incrementaría el poder calorífico del gas generado hasta valores próximos a los 21 MJ/Nm<sup>3</sup>.

Del estudio de la viabilidad técnico – económica asociada a la valorización de los combustibles generados, en una planta de producción de clínker en la provincia de Almería, se concluye:

Atendiendo a los requisitos establecidos en la *Autorización Ambiental Integrada* de la instalación de producción de clínker evaluada, la **calidad energética que se asocia a los combustibles obtenidos**, a partir de las distintas opciones de valorización analizadas (poder calorífico inferior superior a 6.300 kJ/kg), **así como sus características químicas** (contenido en cloro inferior al 1%; cantidad de azufre menor al 3%; humedad por debajo del 8%), **hacen que todos ellos puedan ser considerados como candidatos susceptibles de ser incorporados como alternativas al combustible fósil tradicional (coque de petróleo) utilizado en el horno rotativo**. El uso de estos nuevos combustibles **garantizaría el cumplimiento de los valores de**

**emisión** impuestos en dicha instalación, **siempre que la cantidad máxima anual incorporada** al proceso sea **igual o inferior a 65.000 t/año** (garantía de seguridad medioambiental establecida en la AAI).

Desde un punto de vista operacional de planta, **la incorporación de un nuevo combustible puede ocasionar problemas** operativos tales como la aparición de **incrustaciones, pegaduras** e incluso **bloqueos** del sistema (*enriquecimiento del circuito de volátiles*). **La herramienta de análisis desarrollada** en este trabajo (*modelo de árbol de decisión + límites de tolerancia elementos volátiles en el proceso*), **permite evaluar de forma predictiva**, los riesgos asociados a una modificación en el mix de combustibles normalmente utilizado en el horno, estimando **la tendencia que experimenta la instalación a enriquecerse en azufre, cloro o álcalis**, cuando se sustituye parte de coque de petróleo por cada uno de los combustibles anteriores; y evaluando **el comportamiento funcional manifestado por la operación** (operación estable, operación inestable, bloqueos de la planta).

**La incorporación de 65.000 t/año de residuo pretratado** a la instalación objeto de estudio, supondría la **sustitución del 51 % de la potencia térmica proporcionada** actualmente **por el coque de petróleo**. En este caso particular, el **ahorro** de coque asociado a dicho reemplazo se estima en 2,13 millones de € al año, traduciéndose en un ahorro **próximo al 2,85 € por tonelada de clínker producido**.

**La valorización de 65.000 t/año de gas combustible** procedente de la **gasificación de los residuos** agrícolas de invernadero, **permitiría el reemplazo del 46% de la potencia térmica que proporciona el coque** de petróleo. El **ahorro** vinculado a esta sustitución se tasa en torno a 1,92 millones de € anuales, o para la instalación objeto de estudio, **cercano a 2,56 € por tonelada de clínker**

**El uso de 65.000 t/año del biogás** generado de la **digestión anaerobia de los residuos**, conllevaría la **suplantación del 43% de la potencia térmica cedida por el coque** de petróleo, **generando**, para el caso que nos ocupa, **un ahorro** de 1,77 millones de € al año, o de **2,36 € por tonelada de clínker generado**.

Los escenarios propuestos para la **valorización de los combustibles derivados de los residuos agrícolas de invernadero** en la instalación de producción de clínker evaluada, **hacen que la planta opere con un nivel de tolerancia en elementos volátiles** (cantidad de cloro y contenido de azufre en el sistema) **superior al que presenta en la actualidad, manifestando**, por tanto, **una mayor estabilidad ante la aparición de ineficiencias en la operación** (incrustaciones, pegaduras, bloqueos),

**cuando se modifica el mix de combustibles presente en el horno.**

La **evaluación del consumo de energía térmica específica** de la instalación (GJ/t clínker), **se realiza a partir del modelo de regresión lineal múltiple** desarrollado en este trabajo. A partir del mismo, **se comprueba cómo el uso de estos nuevos combustibles provoca el aumento de dicho consumo**, hasta en un 15% del valor inicialmente estimado para la instalación objeto de estudio. **Ésto podría provocar inestabilidades en la llama del horno, por lo que se recomienda el seguimiento y control de la misma** para mantener la eficiencia del proceso.

**Aunque el coste asociado a la obtención de estos nuevos combustibles debe ser valorado y considerado, para seleccionar la mejor alternativa de acondicionamiento de residuos** entre las tres opciones analizadas en este trabajo, **los resultados obtenidos** de cada uno de los estudios realizados, pone de **manifiesto que el uso de un combustible procedente de un pretratamiento óptimo de los residuos agrícolas de invernadero es la opción más viable**, tanto desde el punto de vista económico (**mayores ahorros alcanzados**), como desde el punto de vista técnico (**mejora más acusada de la operación de planta**).

Con *carácter general*, se concluye que:

**Ante el problema medioambiental vinculado a la ineficiente gestión de los residuos agrícolas de invernadero** con los métodos tradicionales de valorización actual, **existe una solución capaz de lograr el uso sostenible y adecuado de los mismos, aportándoles además un valor añadido** inexistente hasta el momento.

**El uso de estos nuevos combustibles en una planta de producción de clínker**, no solo **puede conllevar ahorros económicos importantes**, sino también **una mejora de la operación de la planta**, haciéndolos susceptibles de ser empleados en el horno como sustitutos del combustible fósil tradicional.

**Como resultado del desarrollo de esta tesis doctoral, se dispone de un modelo basado en técnicas de minería capaz de evaluar el impacto que sobre la operación de la planta causa el empleo de estos nuevos combustibles alternativos. Este modelo puede ser adaptado y extrapolado a otras instalaciones de producción de clínker** con distinta configuración a la evaluada en este trabajo. Además, **la metodología de minería de datos desarrollada** para conseguir dichos modelos, **puede ser extrapolable a otros sectores industriales**, con el fin de evaluar con carácter predictivo, el interés o no de valorizar un residuo dentro de un determinado

proceso productivo.

# CONCLUSIONS

---

Spain produces more than **six million tonnes of agricultural wastes per year from intensive agriculture of greenhouse**. The **50%** of this production is **concentrated in Andalusia** and therefore the recovery of the energy contained in these wastes can be a potential energy source to supply the **22%** of the primary energy consumed in this region. **Almería (Spain) produces more than 1.5 million tonnes of wastes per year** from greenhouse crops. Nowadays, there is a growing concerns about both the **inadequate waste management** and the **inefficient use of traditional methods of recovery**, such as composting, animal feed or landfill. In this sense, the search of alternative solutions that can be **able to make feasible and sustainable the use of this kind of waste** is a key environmental target. Due to the waste characteristics and production capacity, **the energy recovery of this waste as an industrial fuel might be an alternative solution that can potentially sort our the environmental issue in a sustainable way**, contributing to GHG emissions control based on avoiding the use of fossil fuels in certain sectors of production.

**The wastes of intensive agriculture of greenhouse have a heterogeneous aspect**, providing chemical characteristics similar to those of other common wastes and biomass - forest residues, orujillo or rice straw-, except in its chlorine content – typically ranging between **1% - 2%** – which is significantly higher. This type of waste has a **seasonal nature**. Although these wastes are generated throughout the year, the **85%** of the total yield is produced from February to July. The **main differences** found **between different samples** analysed throughout the working period are associated with its **moisture content (30-85%)** and **ash (19-45%) content**.

To **produce a feasible and innovative fuel derived from these waste for the industry**, it is necessary to **adjust and homogenize its physical** (particle size and moisture), **chemical** (chlorine and ash content) **and energy properties** (lower calorific value). In order to consider the use of greenhouse wastes as alternative industrial fuel, this work has focused on its application in one of the use of higher energy intensity: the production of cement clinker. Moreover, it is **necessary to meet limits of emission of atmospheric pollutants** specified in the European legislation

for the cement plants. These pollutant emission limits are tighter than those applied to other sectors of production. The main reason is based on the ability of cement plants to be employed as waste incineration and also the use of alternative fuels recovered from industrial waste. In the facility studied as benchmark in this dissertation, these limits are summarized in the **Integrated Environmental Authorization (IAA)**. Furthermore, **a new target focus was established to ensure the efficient operation, avoiding the increase of the risk related to the incrustations, the build-ups and system blockages** due to the use of an alternative fuel in this particular facility.

In this context, the results obtain in this dissertation allow to claim the following CONCLUSIONS:

Regarding the evaluations realized to *produce a solid fuel derived from the pretreatments of the greenhouse wastes*, it should be highlighted the statements listed below:

**The use of the fuel derived from wastes of greenhouse agriculture into the rotatory kiln of the cement plant**, namely direct co-firing, **requires an optimal design of a pretreatment system** which allows to homogenize its physical (particle size and moisture), chemical (chlorine and ash content) and energy (lower calorific value) properties. Regarding the results obtain in this work, this system should consist of a **trriage, a crushing, a screening, a washing, a pressing and a drying** of wastes prior to be introduced in the main burner in combination with other alternative fuels used in the cement plant.

**A washing of these wastes under optimal operating conditions** (1 minute; 2 L pure water per kg of waste; 25 °C) **decreases the chlorine content up to 50%** of its initial value. This decrease is considered enough to manage the negative impact that the chlorine content has on the operation of the plant. **A pressing treatment before the washing stage can also reduce the initial chlorine content up to 35%** as the greenhouse wastes have a high moisture content - greater than or equal to 80%.

**The chlorine content presents in this type of waste can be measured in the laboratory facilities using** digestion techniques. It is easier to use than the analytical technique recommended in the solid biofuels standards. The method used in this work take advance from an *internal procedure for the measure of chlorine content* developed at the laboratory of School of engineers of Seville, which resulted from the development of one of the activities framed into this dissertation.

**The quality of the washing water plays an important role with regard to the**

**chlorine content removal.** The use of water containing a chlorine concentration greater than 190 milligrams per litre constrains the **chlorine content removal capacity of the residues decreased up to 20%** of the chlorine measured using pure water.

The **pressing of the greenhouse wastes** should carry out at least at a **pressure of 2,000 kg/cm<sup>2</sup> during 2 minutes**. The use of either a higher pressure nor a higher time than these indicated above do not affect the waste properties after the pressing stage.

The **drying of this type of waste can be done using a hot gas stream** at an estimated **temperature below 220 °C** (Autoignition Temperature), **achieving a final moisture content below 8%**. Assuming that the drying of the waste is carried out in the clinker production plant, the energy recovery of the flue gas at 180 °C is proposed in a rotary dryer countercurrent with the wastes in this process.

The **natural drying of the greenhouse wastes**, namely opened dryer and greenhouse solar dryer, is **rejected** due to the large volumes of wastes to be recovered in the cement plant. The area surface needs for this operation – more than 20,000 m<sup>2</sup> in the greenhouse solar dryer -, and the operating costs associated to this process – more than € 6.8 million – make this option not suitable for the industrial application in cement plants.

The **pre-treatment of these wastes under optimal conditions** can **increase by 8% the lower calorific value** compared to its initial value. It is also possible to **decrease their ash content up to 19%** from its initial maximum value.

According to the chemical characterization analysis of the clinker, **the ashes generated during the combustion of the pre-treated wastes** in the cement plant **do not alter the quality of the clinker produced**.

In respect to the studies developed for evaluating *the production of a gas fuel from the thermal gasification of greenhouse wastes*, it should be concluded the following statements:

The **thermal gasification of raw wastes derived from intensive agriculture of greenhouse** produces a fuel gas with lower energy characteristics than those obtained from the pretreated waste. Nevertheless, **the quality of fuel gas produced by thermal gasification is quite similar to the fuel gas generated after the gasification of other comercial biomass like orujillo** – lower calorific value more

than 5 MJ per Nm<sup>3</sup> of gas produced. It should be pointed out that there is a loss of energy production capacity close to 21.5% between thermal gasification and direct combustion of conditioned waste.

The **simulation model** developed by the Bioenergy Group of the Department of Chemical and Environmental Engineering was adjusted and tuned using **the results extracted from the laboratory gasification tests** carried out at the pilot plant of the School of Engineering of Seville. The adjustment of the simulation model allowed to **determine the optimal operating conditions at the industrial scale gasifier to produce a fuel gas with the highest energy quality** – 852 °C; stoichiometric ratio of 0.39 kg air per kg stoichiometric air and a throughput of 180 kg of wastes per hour and m<sup>2</sup> of gasifier. A production of 2.5 Nm<sup>3</sup> of syngas per kg of dry wastes feeding is estimated to be produced under the above-described operating conditions.

The **characteristic of the fuel gas in terms of trace compound compositions** was: chlorine content below 0.8% and sulphur content less than 0.5%. **Its final use as an alternative fuel in a clinker production plant make not necessary the addition of equipment for gas cleaning.** Thus, it is not required the cooling of the fuel gas and hereby the **energy associated to its high temperature** is also included into the process.

The **elevated ash content** in the wastes derived from intensive agriculture of greenhouse **makes difficult the gasification process.** However, the ash chemical properties produced during the thermal gasification process - bottom and fly ashes - allows to **reuse them as a building materials.**

The **chemical properties of the ash generated during the gasification of the greenhouse wastes** and their **morphological aspect** can be modified by means of the process operating conditions, particularly, by varying of the stoichiometric ratio. In fact, it is unlikely **the agglomeration of ash under the optimal operating conditions established at the industrial gasifier.**

Concerning the possibility to *produce a biogas from the anaerobic digestion of wastes of intensive agriculture of greenhouse*, it should be concluded:

**The anaerobic digestion** of this type of wastes is recommended **when the moisture content** the wastes is **found over 80%**. In this case, it should be noted that a **pre-treatment of these wastes is not required to produce a biogas with a suitable energy quality** – low calorific value close to 17.8 MJ per Nm<sup>3</sup> of biogas produced.

The **solid volatile content** of the greenhouse wastes is higher than the minimum limit value required for **the adequate digestion** of them. However, its **low carbon and nitrogen ratio** cause some **inhibition issues** during the process.

The **use of theoretical models** for studying the anaerobic digestion of wastes **states that the greenhouse wastes show a methane potential (BMP) close to 0.56 Nm<sup>3</sup> methane per kg of gross fed waste**. This value is **higher than the potential production achieved by using other conventional wastes such as alperujo, sewage sludge and slurry**. The **production of biogas per kg of fed wastes is 0.62** with a **sulphur content less than 0.3%** and **chlorine content below 5.0 mg per Nm<sup>3</sup> of biogas produced**.

The **co-digestion of wastes derived from intensive agriculture of greenhouse can improve the energy quality of the biogas produced**. In this respect, the anaerobic digestion of **90% of greenhouse wastes combined with 10% of meat wastes** might increase the lower calorific value of **fuel gas to reach a value close to 21 MJ per Nm<sup>3</sup> of biogas**.

The *economical and technical feasibility of the energy recovery* was performed in a clinker production plant located at Almería (Spain). The results obtained from this evaluation was focused on *the application of different fuels produced* from the conversion technologies evaluated in this dissertation. It is suggested the following conclusions:

Attending to the requirements established by the Integrated Environmental Authorisation of the cement plant evaluated in this work, the fuel gas produced under the different conversion strategies **is adequate as a suitable substitute of the pet coke in the clinker kiln**. **The energy quality of the fuels obtained from the different conversion technologies** analysed – low calorific value more than 6,300 kJ per kg of fuel - **and their chemical characterizations** – chlorine content less than 1%, sulphur content below 3%, and moisture content under the 8%– confirm the feasibility of the fuel gas. The use of these new fuels might **ensure to meet pollutant emission value defined by the clinker production plant whenever the maximum fuel amount introduced in the process is equal or less than 65,000 tonnes of fuel per year**.

From an operational point of view, **the addition of a new fuel to the process can generate operative problems** such the appearance of **incrustations, build-ups and blockages of the system** (enrichment of volatile compounds). **The analysis tool**

**developed** in this work (Decision Tree Model plus tolerance limit of volatile elements in the process) **allows evaluating** the risks associated with the variation of the fuel blends typically used in the clinker kiln **from a predictive way**. This fact is possible because the analyses tool enables to **estimate the trends of the process in terms of enrichment in sulphur, chlorine or alkalis**, as the new fuels are introduced as an alternative fuel to the pet coke, as well as to **evaluate the operational behaviour of the facility** in this configuration (stable operation, unstable operation or blockage of the system).

**The addition of 65,000 tonnes of pre-treatment wastes per year** in the cement plant studied in this work **might suppose the substitution of 51% of the thermal power supplied by the pet coke**. In this case, the savings associated to this substitution is estimated around 2.13 M€ and **€ 2.85 M€ per tonne of clinker production**.

**The recovery of 65,000 tonnes of fuel gas derived from the thermal gasification of the greenhouse wastes might substitute 46% of the thermal power from the pet coke**. The savings associated to this recovery scenario is estimated around 1.92 M€ and **2.56 M€ per tonne of clinker production**.

**The use of 65,000 tonnes of biogas produced after the anaerobic digestion of wastes derived from intensive agriculture of greenhouse involves a substitution of 43% of the thermal power from the pet coke**. The saving associated to this recovery is considered around 1.77 M€ and **2.36 M€ per tonne of clinker production**.

The **recovery scenarios proposed** for each fuel tested in the clinker production plant **ensure an operation of the plant under higher tolerance limits of volatile compounds in comparison with the current operation, in terms of chlorine content and sulphur content**. Therefore, **the performance of the cement plant can be set with a major stability** regarding the possibility to the appearance of **inefficient problems** such as incrustations, build-ups, blockages, as it is modifying the fuel blends proposed for the rotatory kiln.

The **evaluation of the specific thermal energy consumed in the plant, expressed as GJ per tonne of clinker produced**, was determined **using the *Multivariable Regression Model***, developed in this dissertation. According to the results obtained from its application in the cement plant, **the use of each fuel derived from waste produces up to 15% increase of the energy consumption respect to the consumption of the reference case**. This fact might **cause instabilities in the flame of the rotatory kiln**. For this reason, **it is recommended the monitoring and the**

**control of flame in order to keep** the efficiency of the plant.

The results obtained in this dissertation demonstrate that **the best conversion technology to produce a suitable fuel from greenhouse wastes** for using in a cement plant **is the direct combustion combined with a pre-treatment stage**. This alternative is more suitable from the economical point of view due to the estimated major saving for the industry, and from the technical aspect in terms of more relevant improvement of the operation of the cement plant.

In *general*, it should be concluded:

**As given the environmental problem linked to the current inefficient management of wastes of intensive agriculture of greenhouse, there is a solution available to achieve the sustainable and appropriate use of them, also providing an added value non-existent so far.**

**The use of these novel fuels in a clinker production plant, can not only lead to significant economic savings, but also an improvement in the operation of the plant, making them susceptible to being used in the furnace as substitutes for traditional fossil fuels.**

**As a result of this dissertation, a model is available based on data mining techniques for evaluating the impact on the plant operation caused by the use of these new alternative fuels in the rotatory kiln. This model can be adapted and extrapolated to other clinker production facilities operating under different configurations compared with the reference plant studied in this work. In addition, the data mining methodology developed to develop the above-mentioned model can be applied to other industrial sectors for evaluating the overall assessment of waste recovery in the production process, with a predictive performance.**

# REFERENCIAS

---

- [1] M. Seoanez Calvo, E. Bellas velasco, P. Ladrera Sureda, and P. Seoanez Oliet, *Tratado de reciclado y recuperación de productos de residuos*, 2000th ed. Madrid: Mundiprensa, 2000.
- [2] L. R. Otero del Peral, *Residuos sólidos urbanos*. Centro de Publicaciones, Ministerio de Obras Públicas y Transportes, 1992.
- [3] J. Moreno, R. Moral, J. L. García Morales, J. A. Pascual, and M. P. Bernal, "Residuos agrícolas I.1," in *De residuo a recurso - El camino hacia la sostenibilidad*, 2015th ed., Mundi-Prensa, Ed. p. 257.
- [4] F. X. Martínez Farré, "Gestión y tratamiento de residuos agrícolas," *Retema Rev. técnica medio Ambient. ISSN 1130-9881, Año nº 19, Nº 111, 2006, págs. 62-75*, vol. 19, no. 111, pp. 62-75, 2006.
- [5] C. Carrión, R. Puchades, F. Fornes, R. M. Belda, V. Noguera, and M. Abad, "Producción de planta ornamental en sustratos preparados con compost de residuos de cultivos hortícolas," in *VIII Jornadas de Sustratos de ña SECH*, 2006, vol. 47, pp. 157-162.
- [6] L. Van-Camp *et al.*, "Reports of the Technical Working Groups Established under the Thematic Strategy for Soil Protection.," Luxembourg, 2004.
- [7] Secretaría General Técnica Subdirección General de Estadística, "ESYRCE-Encuesta sobre superficies y rendimientos," 2017.
- [8] A. Cabrera Sánchez and D. Uclés Aguilera, "Análisis de la campaña hortofrutícola de Almería," 2015.
- [9] Conserjería de agricultura, pesca y desarrollo "Anuario de estadísticas agrarias y pesqueras de Andalucía," 2015. [Online]. Available: <http://www.juntadeandalucia.es/organismos/agriculturapescaeydesarrollorural/consejeria/sobre-consejeria/estadisticas/paginas/agrarias-anuario.html>.

- [10] Grupo Ecologista Mediterráneo, “Resíduos Agrícolas. Propuestas para la reducción y gestión de los residuos agrícolas en el Poniente Almeriense,” 1998, p. 27.
- [11] J. F. Jiménez Díaz, “Procesos de desarrollo en el Poniente Almeriense: Agricultores e inmigrados,” *Rev. Estud. Reg.*, vol. 90, pp. 179–205, 2011.
- [12] A. Tolón Becerra and X. Lastra Bravo, “La agricultura intensiva del poniente almeriense. Diagnóstico e instrumentos de gestión ambiental,” *Rev. electrónica Medioambiente. UCM.*, vol. 8, pp. 18–40, 2010.
- [13] Ministerio de Agricultura Alimentación y Medio Ambiente, “Producción y consumo sostenible y residuos agrarios,” Madrid, 2012.
- [14] Junta de Andalucía, “Líneas de actuación en materia de gestión de restos vegetales en la horticultura de Andalucía,” 2016.
- [15] A. Ecobar Lara, “Soluciones para la biomasa de los invernaderos,” in *Energía Sostenible*, 2012, p. 9.
- [16] *DIRECTIVA 2008/98/CE sobre los residuos*. EUR-LEX. Europa, 2008, p. 28.
- [17] IDAE, “Situación y potencial de valorización energética directa de residuos,” 2011.
- [18] F. Sebastián Nogués, D. García- Galindo, and A. Rezeau, “Energía de la biomasa (Vol I),” Zaragoza, 2010.
- [19] “LA BIOMASA EN ANDALUCÍA,” 2016.
- [20] Ministerio de Industria Energía y Turismo, *Real Decreto 413/2014 por el que se regula la actividad de producción de energía eléctrica a partir de energía renovables, cogeneración y residuos*. 2014, p. 103.
- [21] R. Pichs-Madruga *et al.*, *Climate Change 2014 Mitigation of Climate Change*, Cambridge. NY, USA: Cambridge University Press, 2014.
- [22] J. Cihlar, I. Hensing, I. Benelux, and M. Zabeti, “Status and prospects of co-processing of waste in EU cement plants,” United Kingdom, 2017.
- [23] E. C. A.- Cembureau, “Environmental Benefits of Using Alternative Fuels in Cement Production,” 1999.

- [24] P. Castillo Neyra, "Manual práctico de combustión y clinkerización." pp. 1–474.
- [25] Holderbank Management and Consulting, *Holderbank Cement Seminar*. 2000.
- [26] World Business Council for Sustainable Development, "Guide for Co-Processing Fuels and Raw Materials in Cement Manufacturing," Geneve, 2014.
- [27] Conserjería de Agricultura pesca y medio ambiente, "Autorización ambiental integrada. Procedimiento de solicitud y concesión." .
- [28] A. Trezza, M. , Scian, "Structure and Properties of Portland Cement Clinkers Obtained with Waste Fuels," *Rev. la construcción.*, vol. 8, no. 1, pp. 4–12, 2009.
- [29] M. A. Trezza and A. N. Scian, "Burning wastes as an industrial resource," *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, no. 1, pp. 137–144, Jan. 2000.
- [30] M. A. Trezza and A. N. Scian, "Waste fuels: their effect on Portland cement clinker," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 3, pp. 438–444, Mar. 2005.
- [31] and H. G. I. Mohamed A. Aldieb, "Variation of Feed Chemical Composition and its effect on Clinker Formation Simulation Process.," in *Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science* , 2010.
- [32] RETEMA, "Proyecto VERAAPC, Valorización energética de residuos agrícolas para su uso en cementeras," *Rev. Técnica Medio Ambient.*, vol. 173, p. 39, 2014.
- [33] ComunicaRSE, "Proyecto de reutilización de residuos agrícolas para generación de energía," p. 1, Apr-2014.
- [34] D. García and A. Rezeau, "Introducción al aprovechamiento energético de los biocombustibles sólidos," in *Energía de la Biomasa (Vol.I)*, 1ª Ed., Prensas Universitarias de Zaragoza, Ed. Zaragoza, 2010, pp. 27–72.
- [35] J. C. López Hernández, C. Pérez Martínez, and F. G. Acien Fernández, "Residuos vegetales procedentes de los invernaderos de Almería," Almería, 2016.
- [36] L. Saúl Esteban, "Fuente y evaluación de recursos," in *Energía de la Biomasa (Vol.I)*, 1ª., Zaragoza: Prensas universitarias de Zaragoza, 2010, pp. 75–96.

- [37] L. F. Vilches, "Muestreo de biocombustibles sólidos," in *Seminario Internacional de Estandarización de Biocombustibles Sólidos*, 2008.
- [38] AENOR, *UNE-EN 14778:2011 de Biocombustibles sólidos. Muestreo*. España, 2013, p. 61.
- [39] N. T. Crosby, I. Patel, Laboratory of the Government Chemist (Great Britain), Royal Society of Chemistry (Great Britain), and Great Britain. Valid Analytical Measurement Initiative., *General principles of good sampling practice*. Royal Society of Chemistry for the Laboratory of the Government Chemist, 1995.
- [40] Ministerio de Agricultura y Pesca Alimentación y Medio Ambiente, "Estadísticas. Superficies y producciones anuales de cultivos - Agricultura - Estadísticas agrarias - Estadísticas - Agricultura - mapama.es," 2016. [Online]. Available: <http://www.mapama.gob.es/es/estadistica/temas/estadisticas-agrarias/agricultura/superficies-producciones-anuales-cultivos/>.
- [41] AENOR, *UNE-EN 14780:2012 de Biocombustibles sólidos. Preparación de muestras*. 2012, p. 26.
- [42] Conserjería de Agricultura Pesca y Desarrollo Rural, "Avance de superficies y producciones," *Junta de Andalucía*, 2016. [Online]. Available: <http://www.juntadeandalucia.es/organismos/agriculturapesca ydesarrollorural/consejeria/sobre-consejeria/estadisticas/paginas/agrarias-superficies-producciones.html>.
- [43] J. A. Callejo López, F. de S. M. León Cívico, V. M. Montilla León, A. Sanz Pagés, T. Parra Heras, and F. Cáceres Clavero, "Potencial energético de la biomasa residual agrícola y ganadera en Andalucía," 2007.
- [44] A. A. de la Energía, "Informe de infraestructuras energéticas. Provincia de Córdoba," 2013.
- [45] T. Miles, J. Miles, L. Baxter, R. Bryers, B. Jenkins, and Oden LL, "Alkali Deposits Found in Biomass Power Plants: Vol. 1," Golden, 1995.
- [46] P. Ollero, A. Serrera, R. Arjona, and S. Alcantarilla, "The CO<sub>2</sub> gasification kinetics of olive residue," *Biomass and Bioenergy*, vol. 24, no. 2, pp. 151–161, Feb. 2003.

- [47] Energy Research Centre of Netherlands, "Phyllis2 - ECN Phyllis classification." [Online]. Available: <https://www.ecn.nl/phyllis2/Browse/Standard/ECN-Phyllis#biomass>.
- [48] M. Díaz and S. Fernando, "Efectos asociados a las cenizas de la biomasa: predicción, evaluación y mitigación," in *Energía de la Biomasa (Vol.I)*, 1<sup>a</sup>, Zaragoza: Prensas universitarias de Zaragoza, 2010, pp. 509–542.
- [49] M. Castaldi *et al.*, "Progress and Prospects in the Field of Biomass and Waste to Energy and Added-Value Materials," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 8, pp. 1875–1884, 2017.
- [50] P. Billen, J. Costa, J. Van Caneghem, and C. Vandecasteele, "Electricity from Poultry Manure: A Clean Alternative to Direct Land Application," in *4th International workshop advances in cleaner production. Integrating cleaner production into sustainability strategies*, 2013, p. 8.
- [51] "AEB: Waste to energy company." [Online]. Available: <http://www.aebamsterdam.com/>.
- [52] J. De Greef, K. Villani, J. Goethals, H. Van Belle, J. Van Caneghem, and C. Vandecasteele, "Optimising energy recovery and use of chemicals, resources and materials in modern waste-to-energy plants," *Waste Manag.*, vol. 33, no. 11, pp. 2416–2424, Nov. 2013.
- [53] B. Verbinnen, P. Billen, J. Van Caneghem, and C. Vandecasteele, "Recycling of MSWI Bottom Ash: A Review of Chemical Barriers, Engineering Applications and Treatment Technologies," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 8, no. 5, pp. 1453–1466, Jul. 2017.
- [54] "Keppel Seghers." [Online]. Available: <http://www.keppelseghers.com/en/content.aspx?sid=3029>.
- [55] C. Vandecasteele, "Modern trends in waste-to-energy," in *ISWA 2015 World Congress*, 2015.
- [56] VGE Power Technology, "Advantages and limitations of biomass co-combustion in fossil fired power plants," 2008.
- [57] Delegación Provincial de Almería, "Autorización Ambiental Integrada planta de cementos evaluada," 2007.

- [58] Consejería de medio ambiente y ordenación del territorio, "Visualizador de datos de calidad de las aguas - DMA: Red de Información Ambiental de Andalucía." [Online]. Available: <http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/rediam/menuitem.04>.
- [59] J. Salinero González, "Measurement of char temperature in a fluidized bed reactor using pyrometry with a digital camera: application to oxy-fuel combustion," Universidad de Sevilla, 2018.
- [60] AENOR, *UNE-EN 16995:2015 de Biocombustibles sólidos. Determinación del contenido soluble en agua de cloro, sodio y potasio*. España, 2015.
- [61] AENOR, *UNE 80213:2010, Métodos de ensayo de cementos. Determinación potenciométrica de cloruros*. España, 2010.
- [62] J. V. Martínez Tomás, "Informe de inspección de la planta de secado solar de Ca'n Canut (Mallorca)," Alicante, 2015.
- [63] T.-S. GmbH, "Secado solar de lodos de depuradora," 2016. [Online]. Available: <http://www.thermo-system.com/es/productos/secado-solar-de-lodos/>.
- [64] AENOR, *UNE- EN ISO 16994:2015 de Biocombustibles sólidos. Determinación del contenido total de azufre y cloro*. 2015.
- [65] L. M. Gallego Fernández, M. L. Martínez, and D. Muñoz, "Procedimiento de determinación del contenido de cloro total en residuos biomásicos." Sevilla, p. 12, 2016.
- [66] J. Pérez, D. Borge, and J. Agudelo, "Biomass gasification process: theoretical and experimental studies a review," 2010.
- [67] D. L. Granatstein, "Case study on waste-fuelled gasification project greve in Chianti, Italy, Task 36, Report, IEA Bioenergy Agreement," no. June, pp. 1-17, 2003.
- [68] IDAE, "Biomasa: Gasificación," Madrid, 2007.
- [69] A. G. Buekens, A. V. Bridgwater, G.-L. Ferrero, and K. Maniatis, *Commercial and marketing aspects of gasifiers*. Luxemburg: Commission of the European Communities, 1990.

- [70] A. V. Bridgwater, "The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation," *Fuel*, vol. 74, no. 5, pp. 631–653, May 1995.
- [71] P. García, "Gasificación de biocombustibles sólidos," in *Energía de la Biomasa (Vol.I)*, Prensas Universitarias de Zaragoza, Ed. Zaragoza, 2010, pp. 401–432.
- [72] M. Á. Caballero López, "Desarrollo y mejora del proceso de depuración catalítica del gas generado en la gasificación a escala de pequeña planta piloto utilizando dolomitas y catalizadores comerciales de reformado con vapor," Universidad de Zaragoza, 1999.
- [73] S. Consonni and F. Viganò, "Waste gasification vs. conventional Waste-To-Energy: A comparative evaluation of two commercial technologies," *Waste Manag.*, vol. 32, no. 4, pp. 653–666, 2012.
- [74] Z. . Zainal, A. Rifau, G. . Quadir, and K. . Seetharamu, "Experimental investigation of a downdraft biomass gasifier," *Biomass and Bioenergy*, vol. 23, no. 4, pp. 283–289, Oct. 2002.
- [75] T. J. B. Warren, R. Poulter, and R. I. Parfitt, "Converting biomass to electricity on a farm-sized scale using downdraft gasification and a spark-ignition engine," *Bioresour. Technol.*, vol. 52, no. 1, pp. 95–98, Jan. 1995.
- [76] H. S. Mukunda, S. Dasappa, and U. Shrinivasa, *Open-top wood gasifiers*. Island Press, Washington, DC (United States), 1993.
- [77] S. Dasappa, H. . Sridhar, G. Sridhar, P. . Paul, and H. . Mukunda, "Biomass gasification—a substitute to fossil fuel for heat application," *Biomass and Bioenergy*, vol. 25, no. 6, pp. 637–649, Dec. 2003.
- [78] U. Henriksen *et al.*, "The design, construction and operation of a 75 kW two-stage gasifier," *Energy*, vol. 31, no. 10–11, pp. 1542–1553, Aug. 2006.
- [79] C. R. Altafini, P. R. Wander, and R. M. Barreto, "Prediction of the working parameters of a wood waste gasifier through an equilibrium model," *Energy Convers. Manag.*, vol. 44, no. 17, pp. 2763–2777, Oct. 2003.
- [80] M. Rashidi, "Calculation of equilibrium composition in combustion products," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 20, no. 8, pp. 571–575, Nov. 1997.
- [81] G. Schuster, G. Löffler, K. Weigl, and H. Hofbauer, "Biomass steam gasification – an extensive parametric modeling study," *Bioresour. Technol.*,

- vol. 77, no. 1, pp. 71–79, Mar. 2001.
- [82] M. A. Bachiller, P. J. Bayer, G. B. Olavarria, and °Horrillo A Güemes, “Diagnóstico del proceso de gasificación de biomasa mediante el análisis de la composición del gas pobre,” in 8° CONGRESO IBEROAMERICANO DE INGENIERIA MECANICA, 2007, pp. 12–28.
- [83] X. Li, J. . Grace, A. . Watkinson, C. . Lim, and A. Ergüdenler, “Equilibrium modeling of gasification: a free energy minimization approach and its application to a circulating fluidized bed coal gasifier,” *Fuel*, vol. 80, no. 2, pp. 195–207, Jan. 2001.
- [84] R. S. Spindt, “Air-Fuel Ratios from Exhaust Gas Analysis,” 1965.
- [85] Y. B. Yang, Y. R. Goh, R. Zakaria, V. Nasserzadeh, and J. Swithenbank, “Mathematical modelling of MSW incineration on a travelling bed,” *Waste Manag.*, vol. 22, no. 4, pp. 369–380, Jul. 2002.
- [86] Y. Bin Yang, V. N. Sharifi, and J. Swithenbank, “Converting moving-grate incineration from combustion to gasification – Numerical simulation of the burning characteristics,” *Waste Manag.*, vol. 27, no. 5, pp. 645–655, Jan. 2007.
- [87] Y. Bin Yang, V. N. Sharifi, and J. Swithenbank, “Substoichiometric conversion of biomass and solid wastes to energy in packed beds,” *AIChE J.*, vol. 52, no. 2, pp. 809–817, Feb. 2006.
- [88] Y. Bin Yang, C. Ryu, A. Khor, V. N. Sharifi, and J. Swithenbank, “Fuel size effect on pinewood combustion in a packed bed,” *Fuel*, vol. 84, no. 16, pp. 2026–2038, Nov. 2005.
- [89] Y. . Yang, V. . Sharifi, and J. Swithenbank, “Effect of air flow rate and fuel moisture on the burning behaviours of biomass and simulated municipal solid wastes in packed beds,” *Fuel*, vol. 83, no. 11–12, pp. 1553–1562, Aug. 2004.
- [90] Y. Bin Yang, C. Ryu, A. Khor, N. E. Yates, V. N. Sharifi, and J. Swithenbank, “Effect of fuel properties on biomass combustion. Part II. Modelling approach—identification of the controlling factors,” *Fuel*, vol. 84, no. 16, pp. 2116–2130, Nov. 2005.
- [91] Y. B. Yang, H. Yamauchi, V. Nasserzadeh, and J. Swithenbank, “Effects of

- fuel devolatilisation on the combustion of wood chips and incineration of simulated municipal solid wastes in a packed bed☆," *Fuel*, vol. 82, no. 18, pp. 2205–2221, Dec. 2003.
- [92] M. P. Aznar, J. Corella, J. Delgado, and J. Lahoz, "Improved steam gasification of lignocellulosic residues in a fluidized bed with commercial steam reforming catalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 32, no. 1, pp. 1–10, Jan. 1993.
- [93] M. Lapuerta, J. J. Hernández, and J. Rodríguez, "Kinetics of devolatilisation of forestry wastes from thermogravimetric analysis," *Biomass and Bioenergy*, vol. 27, no. 4, pp. 385–391, Oct. 2004.
- [94] M. Lapuerta, J. J. Hernández, and J. Rodríguez, "Comparison between the kinetics of devolatilisation of forestry and agricultural wastes from the middle-south regions of Spain," *Biomass and Bioenergy*, vol. 31, no. 1, pp. 13–19, Jan. 2007.
- [95] C. Argento and D. Bouvard, "A ray tracing method for evaluating the radiative heat transfer in porous media," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 39, no. 15, pp. 3175–3180, Oct. 1996.
- [96] M. F. (Michael F. . Modest, *Radiative heat transfer*. Elsevier Science, 2013.
- [97] A. Gómez-Barea and B. Leckner, "Modeling of biomass gasification in fluidized bed," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 36, no. 4, pp. 444–509, Aug. 2010.
- [98] European Committee for Standardization (CEN), *CEN/TS 15439:2006 Biomass gasification. Tar and particles in product gases. Sampling and analysis*. 2007, p. 44.
- [99] AENOR, *UNE-EN ISO 18122:2016 Biocombustibles sólidos. Método para la determinación del contenido en cenizas*. 2016, p. 12.
- [100] J. R. Pels and D. S. De Nie, "Utilization of ashes from biomass combustion and gasification," *October*, no. October, pp. 17–21, 2005.
- [101] A. L. Caballero and O. A. Médico, "Hacia un sistema de gestión integral de los residuos sólidos Caracterización y posible uso de cenizas resultantes de la combustión del carbón, en la futura Termocentral de lecho fluidizado. Río Turbio (Argentina)."

- [102] AENOR, *UNE-EN 15169:2007 Caracterización de residuos. Determinación de las pérdidas por calcinación de residuos, lodos y sedimentos*. 2007, p. 16.
- [103] AENOR, *UNE-EN ISO 16948:2015 Biocombustibles sólidos. Determinación de carbono, hidrógeno y nitrógeno*. 2015.
- [104] AENOR, *UNE-EN ISO 16967:2015 Biocombustibles sólidos. Determinación de elementos mayoritarios*. 2015, p. 19.
- [105] AENOR, *UNE-EN ISO 16994:2017 Biocombustibles sólidos. Determinación del contenido total de azufre y cloro*. 2016, p. 19.
- [106] M. H. Piispanen *et al.*, "A comparative study of fly ash characterization by LA-ICP-MS and SEM-EDS," *Energy and Fuels*, vol. 23, no. 7, pp. 3451–3456, 2009.
- [107] T. J. Einhorn, "ICP-OES and SEM-EDX Analysis of Dust and Powder Produced by the Laser-Processing of a Cr-Ni-Steel Alloy," *Mikrochim. Acta*, vol. 127, no. 9, pp. 265–268, 1997.
- [108] S. M. Haley, A. D. Tappin, and M. F. Fitzsimons, "A Comparison of SEM A Comparison of SEM--EDS with ICP EDS with ICP--AES for the Quantitative AES for the Quantitative Elemental Determination of Estuarine Particles Elemental Determination of Estuarine Particles."
- [109] J. R. Pels, D. S. De Nie, and J. H. A. Kiel, "Utilization of ashes from biomass combustion and gasification."
- [110] J. L. García Calvo, A. Hidalgo, M. C. Alonso, M. P. Luxán, and L. Fernández Luco, "Caracterización de residuos procedentes de los procesos de combustión de biomasa. Viabilidad de uso como materiales de construcción," in *IX Congreso Nacional de materiales*, pp. 946–949.
- [111] AENOR, *UNE-EN 450-1:2013. Cenizas volantes para hormigón. Parte 1: Definiciones, especificaciones y criterios de conformidad*. España, 2013, p. 34.
- [112] *Real Decreto 256/2016, de 10 de junio, por el que se aprueba la Instrucción para la recepción de cementos (RC-16)*. España: Ministerio de la presidencia y para las administraciones territoriales, 2016.
- [113] G. Bioenergía ETSI Sevilla, "Metodología de análisis de biomasa para

predecir el potencial de aglomeración,” Sevilla, 2013.

- [114] Comisión europea, *Directiva 2009/28/CE relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables*. 2009, p. 47.
- [115] Observ’ER, “Biogas Barometer,” 2017.
- [116] Osorio-Arce M M y Segura-Correa J C, “Digestión Anaerobia,” 2013.
- [117] X. Campos, E; Catells, E; Flotats, “Procesos biológicos: la digestión anaerobia y el compostaje,” in *El compostaje. Introducción*, no. January, 2012, p. 658.
- [118] N. J. Hoboken, Wiley, M. Beverly, and Scrivener, *Biogas production: pretreatment methods in anaerobic digestion*. 2012.
- [119] P. L. McCarty, “Anaerobic Waste Treatment Fundamentals,” *Chem. Microbiol.*, vol. 95, no. 9, pp. 107–112, 1964.
- [120] IDAE, “Biomasa: Digestores anaerobios,” 2007.
- [121] C. Santolaria Capdevilla, B. Rebollero Gajardo, and A. Gil Martinez, “Diseño de un modelo semiempírico de co-digestión anaerobica,” Zaragoza, 2014.
- [122] X. Flotats and L. Sarquella, “Producció de biogàs per codigestió anaeròbia,” 2008.
- [123] I. Díaz, S. I. Pérez, and M. Fernández - Polanco, “Planta de producción de biogás,” in *Energía de la biomasa (Vol.II)*, Prensas Un., Zaragoza, 2010, pp. 267–323.
- [124] R. Rajaram, F. Z. Siddiqui, and M. E. Khan, *From Landfill Gas to Energy. Technologies and Challenges*, Primera ed. 2011.
- [125] M. Rodrigo, “BIOLEACH: un modelo matemático para la evaluación conjunta de la producción de lixiviados y biogás en vertederos de RSU,” 2016.
- [126] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, 3rd editio. Oregon, 1999.
- [127] G. E. Symons and A. M. Buswell, “The Methane Fermentation of Carbohydrates,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 55, no. 5, pp. 2028–2036, May 1933.
- [128] W. C. Boyle, “Energy recovery from sanitary landfills - A review,” in *Microbial Energy Conversion*, 1977, pp. 119–138.

- [129] S. Achinas and G. Euverink, "Theoretical analysis of biogas potential prediction from agricultural waste," *Resour. Technol.*, vol. 2, no. 3, pp. 143–147, Sep. 2016.
- [130] J. A. Chandler and W. J. Jewell, "Predicting methane fermentation biodegradability. Final report." 01-Mar-1980.
- [131] D. Jorge, J. B. Peiró, D. D. Borge, D. Autor, and A. González Martínez, "Modelado del comportamiento energético del Centro de Tratamiento de Residuos de San Román de la Vega (León), e impacto económico de las actuaciones concurrentes."
- [132] C. Wendland, "Anaerobic Digestion of Blackwater and Kitchen Refuse," 2009.
- [133] X. Elías Castells, "Energía y medio ambiente. Generalidades," in *Tratamiento y valorización energética de residuos*, S. A. Ediciones Díaz de Santos, Ed. 2005, p. 69.
- [134] E. Dinuccio, P. Balsari, F. Gioelli, and S. Menardo, "Evaluation of the biogas productivity potential of some Italian agro-industrial biomasses," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 10, pp. 3780–3783, May 2010.
- [135] AENOR, *Biocombustibles sólidos. Preparación de muestras*. 2012.
- [136] J. Moreno Casco and R. Moral Herrero, *Compostaje*. Mundi-Prensa, 2008.
- [137] M. R. Yagüe, À. D. Bosch-Serra, and J. Boixadera, "Measurement and estimation of the fertiliser value of pig slurry by physicochemical models: Usefulness and constraints," *Biosyst. Eng.*, vol. 111, no. 2, pp. 206–216, Feb. 2012.
- [138] G. Tortosa, J. A. Alburquerque, G. Ait-Baddi, and J. Cegarra, "The production of commercial organic amendments and fertilisers by composting of two-phase olive mill waste ('alperujo')," *J. Clean. Prod.*, vol. 26, pp. 48–55, May 2012.
- [139] A. Hejnfelt and I. Angelidaki, "Anaerobic digestion of slaughterhouse by-products," *Biomass and Bioenergy*, vol. 33, no. 8, pp. 1046–1054, Aug. 2009.
- [140] Comisión europea, "Comunicación de la comisión al parlamento europeo, al

consejo, al comité económico y social europeo y al comité de las regiones. Cerrar el círculo: un plan de acción de la UE para la economía circular." EUR-LEX. Europa, Bruselas, p. 24, 2015.

- [141] Direccion general de calidad y evaluacion ambiental y medio natural, "Plan estatal marco de Gestión de Residuos (PEMAR) 2016-2022." Secretaria de Estado y Medio Ambiente, 2016.
- [142] Comisión de Medio Ambiente and y Cambio Climático, "Ponencia de estudio del Senado para la evaluación de diversos aspectos en materia de residuos y el análisis de los objetivos cumplidos y de la estrategia a seguir en el marco de la Unión Europea," Senado de España, 2015.
- [143] M. Romay Díaz, "La valorización energética de residuos en la industria española del cemento," *Cem. hormigón*, p. 31, 2004.
- [144] Comision de las comunidades europeas, "Libro Verde - Hacia una estrategia europea de seguridad del abastecimiento energético," 2000.
- [145] OFICEMEN, "La industria cementera y la sostenibilidad," 2016.
- [146] Unkowned, "CEMENTOS/MODULOS. SATURACIÓN EN CAL."
- [147] T. Jonsdottir, E. T. Hvanberg, H. Sigurdsson, and S. Sigurdsson, "The feasibility of constructing a Predictive Outcome Model for breast cancer using the tools of data mining," *Expert Syst. Appl.*, vol. 34, no. 1, pp. 108–118, Jan. 2008.
- [148] S.-H. Liao, Y.-N. Chen, and Y.-Y. Tseng, "Mining demand chain knowledge of life insurance market for new product development," *Expert Syst. Appl.*, vol. 36, no. 5, pp. 9422–9437, Jul. 2009.
- [149] F. K. Şentürk, "A Study to Determine the Usage of Strategic Management Tools in the Hotel Industry," *Procedia - Soc. Behav. Sci.*, vol. 58, pp. 11–18, Oct. 2012.
- [150] N. Lathia, J. Froehlich, and L. Capra, "Mining Public Transport Usage for Personalised Intelligent Transport Systems," in *2010 IEEE International Conference on Data Mining*, 2010, pp. 887–892.
- [151] G. Oğcu, O. F. Demirel, and S. Zaim, "Forecasting Electricity Consumption with Neural Networks and Support Vector Regression," *Procedia - Soc. Behav.*

- Sci.*, vol. 58, pp. 1576–1585, Oct. 2012.
- [152] D. Velázquez, R. González-Falcón, L. Pérez-Lombard, L. Marina Gallego, I. Monedero, and F. Biscarri, “Development of an energy management system for a naphtha reforming plant: A data mining approach,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 67, pp. 217–225, Mar. 2013.
- [153] M. R. Rahimpour, D. Iranshahi, E. Pourazadi, and A. M. Bahmanpour, “A comparative study on a novel combination of spherical and membrane tubular reactors of the catalytic naphtha reforming process,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 1, pp. 505–517, Jan. 2011.
- [154] R. G. Falcón, D. V. Alonso, L. M. G. Fernández, and L. Pérez-Lombard, “Improving energy efficiency in a naphtha reforming plant using Six Sigma methodology,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 103, pp. 110–116, Nov. 2012.
- [155] F. A. Mora Espinoza and L. I. Minchala Avila, “Improving energy efficiency in a naphtha reforming plant using Six Sigma methodology,” Ecuador, 2015.
- [156] “Modelado y simulación de un proceso de oxidación en un horno de la industria cementera.”
- [157] OFICEMEN, “Investigación e innovación nos hacen referentes internacionales,” *Agrupación de fabricantes de cemento de España*. [Online]. Available: <https://www.oficemen.com>.
- [158] J. Trujillano, A. Sarria-Santamera, A. Esquerda, M. Badia, M. Palma, and J. March, “Approach to the methodology of classification and regression trees,” *Gac. Sanit.*, vol. 22, no. 1, pp. 65–72, 2008.
- [159] Holderbank Management and Consulting, “Circulating phenomenon,” in *Holderbank*, .
- [160] J. Hernández Orallo, M. J. Ramírez Quintana, and C. Ferri Ramírez, “Árboles de decisión y sistemas de reglas,” in *Introducción a la Minería de Datos*, S. A. Pearson Education, Ed. Madrid, 2004, p. 680.
- [161] AENOR, *UNE - EN ISO 18122: 2016 Biocombustibles sólidos. Determinación del contenido de cenizas*. 2016.
- [162] Unkowned, “Cementos y materiales de adición.” .

- [163] Manzano Agugliaro, “Gasificación de residuos de invernadero para la obtención de energía eléctrica en el sur de España: ubicación mediante SIG,” *Interciencia*, vol. 32, no. 2, pp. 131–136, 2007.



