



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Modelamiento y simulación de la pirólisis de una partícula de lodo de aguas residuales en un lecho fluidizado.

Juan Pablo Medina Muñoz

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Escuela de procesos y energía
Medellín, Colombia
2012

Modelamiento y simulación de la pirólisis de una partícula de lodo de aguas residuales en un lecho fluidizado.

Juan Pablo Medina Muñoz

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería Química

Director

Título Ph.D Farid Chejne Janna

Línea de Investigación:

Gasificación

Grupo de Investigación:

Termodinámica Aplicada y Energías Alternativas

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Escuela de procesos y energía

Medellín, Colombia

2012

(Dedicatoria o lema)

A mi madre por su especial cariño y paciencia en este camino tan arduo. A mi Padre por su decidido apoyo..

Es increíble que en pleno siglo veintiuno, en la era de los "smartphones" y los viajes espaciales promovidos por privados, todavía existan hogares sin luz y agua.

Agradecimientos

El autor desea expresar su agradecimiento al profesor Farid Chejne Janna por haberle dado la oportunidad de realizar la maestría con los recursos del proyecto de “VALORACIÓN ENERGÉTICA DE LOS LODOS DE AGUAS RESIDUALES DE SAN FERNANDO”. A EPM por financiar el proyecto a través del CIEN.

En especial, el autor desea darle las gracias al profesor Luis Fernando Carvajal Serna por haber prestado la licencia del Intel Visual Fortran.

Resumen

Los lodos de aguas residuales o biosólidos son el remanente de los sistemas de tratamiento de aguas residuales de una ciudad o una comunidad en específico. Estos, si no se disponen de manera efectiva, representan un problema para la salud pública, dado que contienen una gran cantidad de patógenos y sustancias contaminantes. Una de las formas de disponer los biosólidos es a través del proceso de gasificación en lecho fluidizado. El proceso de gasificación, es algo complejo y consta básicamente de cuatro etapas: secado, pirólisis, gasificación y combustión. En aras de comprender mejor este proceso, se propone un modelo fisicoquímico para una partícula de biosólido aislada en un reactor de lecho fluidizado. Del mismo modo, las cinéticas utilizadas aquí y que mejor describen la pirólisis de biosólidos son: las cinéticas en serie-paralelo del tipo global. Estas cinéticas, agrupan en un solo término, denominado componente, una gran cantidad de compuestos similares. Esta aproximación por componentes, reduce la complejidad del problema, ya que en todo el proceso existen en cada momento cinco componentes: materia orgánica, intermediario, gas, char y alquitrán. Además, para no especular con el tiempo de integración, se decide utilizar la herramienta CFD para conocer el tiempo que tarda una partícula en recorrer un lecho fluidizado. Así, el tiempo obtenido en el CFD se usa en el modelo. El modelo presenta buenas correlaciones con los resultados experimentales, no solo para el biosólido, sino, con pequeñas modificaciones da buenos resultados para el bagazo de caña. Por otra parte, El modelo, por si solo, no da información acerca de las dinámicas intrínsecas. En este caso, se complementa con el desarrollo de los números adimensionales de secado (D_{th}), pirólisis (Py), gasificación (N_{gas}) y combustión (N_{comb}). El número de pirólisis ya se propuso anteriormente, pero no se trabajó en la forma que aquí se hizo. De ahí, que el uso conjunto del modelo y de los números adimensionales, permiten conocer no solo la cantidad de cada componente producida, sino, cuáles son las etapas dominantes en cada instante del proceso y la importancia relativa de la transferencia de calor en el sistema.

Palabras clave: Número de secado (D_{Th}), Número de pirólisis (Py), Número de gasificación (N_{gas}), Número de combustión (N_{comb}), componente, lecho fluidizado, CFD

Abstract

Sewage sludge or biosolids are either city or specific community sewage sludge treatment plant by-product. If this does not have an adequate final disposal, it represents potential threats to public health due to their pathogens and biohazard content. One way of sewage sludge final disposal is through fluidized bed gasification process. This process is quite complicated and consists basically of four stages: drying, pyrolysis, gasification and combustion. In order to achieve a better comprehension of this process, a physicochemical model of an isolated particle in a fluidized bed reactor is proposed. So, the more suitable chemical kinetics, and the ones used here, to describe the sewage sludge gasification process are: consecutive-parallel chemical kinetics of global type. This chemical kinetic, lump in one term, called component, a great amount of similar compounds. This component approach reduces problem complexity, because at each time in the whole process just exist five components: organic matter, intermediate, gas, char and tar. Moreover, the CFD computational tool is aimed to know the particle residence time in a fluidized bed reactor. The time obtained due to CFD tool, is used in the model as the integration time in the model. The results obtained in the model have a good correlation with those found by experimentation. This correlation is good, not only for the sewage sludge experimental data but for sugar cane bagasse experimental data as well. The correlation with the latter was achieved by varying a few numbers of parameters. Nevertheless, the physicochemical model by its own is not capable to produce information about internal dynamics. In such a case, dimensionless numbers are developed, and they are so called dimensionless number: of drying (D_{Th}), pyrolysis (Py) (N_{gas}), gasification and combustion (N_{comb}). The pyrolysis number has been proposed early, but has not been used in the same way as was used here. Hence, the coupling between the model and the dimensionless numbers let us the capability to know not only the amount of each yield component but also the key stages at every process time and the heat transfer relative importance.

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Keywords: Dimensionless numbers, CFD, Pyrolysis, Gasification, Combustion.

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Lista de figuras	XV
Lista de tablas	XIX
Lista de Símbolos y abreviaturas	XXI
Introducción	1
1. Capítulo: revisión del estado del arte: cinéticas químicas de la pirólisis de lodos de aguas residuales y biomasa.....	5
1.1 Cinéticas químicas en serie-paralelo del tipo global para el lodo de aguas residuales (biosólido).	7
1.1.1 Modelo de Dümpelmann <i>et al.</i>	7
1.1.2 Modelo de Chen y Jeyaseelan.	10
1.1.3 Modelo de Marias <i>et al.</i>	12
1.1.4 Modelo de Othman <i>et al.</i>	14
1.1.5 Modelo de Yan <i>et al.</i>	15
1.2 Cinéticas químicas en serie-paralelo del tipo global para la biomasa.....	18
1.2.1 Modelo de Ranzi <i>et al.</i>	18
1.2.2 Modelos de descomposición de biomasa de Di Blasi, Broido-Shafizadeh, Varhegyi <i>et al.</i> y Papadikis.....	20
1.3 Deducciones de las cinéticas químicas en serie-paralelo de tipo global.	23
2. Capítulo: Modelo matemático utilizado	27
2.1 Hipótesis.....	27
2.2 Eliminación de agua	33
2.3 Pirólisis	34
2.4 Combustión del <i>Char</i>	37
2.5 Balance Global de Materia.....	38
2.6 Gasificación del <i>Char</i> y consumo del alquitrán.	39
2.7 Estrategia de solución.....	41
3. Desarrollo de los números adimensionales para la pirólisis, gasificación, combustión y el secado de una partícula de biosólido.	43
3.1 Número de pirólisis (Py), aproximación de Pyle y Zaror [25].	44
3.2 Números adimensionales de secado (D_{TK} , D_{TH}) y de combustión (N_{Comb})	46
3.3 Números adimensionales que corresponden a la pirólisis (Py_{OM} , Py_I , Py_{Char}).	55

3.4	Números adimensionales de gasificación por vapor de agua ($NGas_{WGS}$) y por dióxido de carbono ($NGas_{CO_2}$).....	60
3.5	Deducciones de los números adimensionales.....	61
4.	Capítulo: Resultados de la simulación.....	63
4.1	Pirólisis.....	65
4.1.1	Número de Biot.....	66
4.1.2	Comportamiento de las cinéticas de pirólisis con la temperatura.....	67
4.1.3	Comportamiento de los números adimensionales en el tiempo.....	74
4.2	Aproximación del modelo a la pirólisis rápida de biomasa.....	81
4.3	Gasificación - Combustión.....	84
4.3.1	Comportamiento del número de Biot ($BI[-]$) y Secado (D_{Th}) para la gasificación combustión[-].....	84
4.3.2	Comportamiento de las cinéticas de pirólisis y de los números adimensionales con el tiempo en el proceso de gasificación combustión.....	86
4.3.3	Comparación con los datos experimentales.....	94
5.	Predicción del tiempo de residencia mediante CFD.....	99
5.1	Modelos de la fase fluida.....	99
5.2	Modelamiento de la fase discreta.....	101
5.2.1	Transporte de la fase discreta.....	102
5.2.2	Calentamiento y enfriamiento del proceso.....	102
5.3	Reactor a modelar.....	103
5.3.1	Independencia de malla.....	104
5.3.2	Simulación del tiempo de residencia en el reactor.....	110
	Conclusiones y recomendaciones.....	113
	Recomendaciones.....	113
A.	Anexo: Parámetros del Modelo.....	115
	Bibliografía.....	125

• ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Lista de figuras

Figura 1- 1. Modelo cinético en serie-paralelo del tipo global para la pirólisis de biosólido propuesto por Dümpelmann <i>et al.</i> [8] ^a	9
Figura 1- 2. Modelo cinético en serie-paralelo del tipo global para la pirólisis de biosólido propuesto por Chen y Jeyaseelan [7].	11
Figura 1- 3. Modelo cinético en serie-paralelo del tipo global para la pirólisis de biosólido propuesto por Marias <i>et al.</i> [23].	13
Figura 1- 4. Modelo en serie del tipo global para la pirólisis de biosólido propuesto por Othman <i>et al.</i> [31].	15
Figura 1- 5. Modelo en serie-paralelo del tipo global para la pirólisis de biosólido. Modificación a la propuesta de Othman <i>et al.</i> [31].	16
Figura 1- 6. Modelo en serie-paralelo del tipo global para la pirólisis de biosólido planteado por Yan <i>et al.</i> [19].	17
Figura 1- 7. Modelo en serie-paralelo del tipo global para la pirólisis de biosólido. Modificación al planteado por Yan <i>et al.</i>	17
Figura 1- 8. Modelo cinético serie-paralelo de tipo global para la pirólisis de celulosa propuesto por Ranzi <i>et al.</i> [29].	20
Figura 1- 9. Estructuras químicas de LIG-C, LIG-O, LIG-H [29].	20
Figura 1- 10: Modelo cinético para la pirólisis de biosólido propuesto por Di Blasi [41]. 21	
Figura 1- 11: Modelo cinético de Broido y Shafizadeh de la pirólisis de biomasa [43].	22
Figura 1- 12 Modelo cinético modificado de Broido y Shafizadeh para la pirólisis de biomasa [42].	22
Figura 1- 13. Mecanismo de reacción de la descomposición del naftaleno. El naftaleno es usado como compuesto base para modelar la descomposición del alquitrán. Tomado de [45].	23
Figura 1- 14. Pérdida de masa y derivada de la pérdida de masa durante la pirólisis de Biosólido activado con ZnCl ₂ . Tomado de [7].	24
Figura 2 - 1. Fuentes de calor de una partícula de lodo de aguas residuales en un lecho fluidizado.	30
Figura 2 - 2. Modelo cinético resumido para la pirólisis de biosólido propuesto por Marias <i>et al.</i> [23].	35

Figura 4-1. Número de Biot y temperatura de la partícula para las tres cinéticas de pirólisis.....	66
Figura 4-2. Temperatura [K] y fracción másica [-] de los productos de pirólisis de la partícula vs tiempo [-] para la cinética 1 de Chen y Jeyaseelan.	67
Figura 4-3. Temperatura [K] y fracción másica [-] de los productos de pirólisis de la partícula vs tiempo [s] para la cinética 2 de Chen y Jeyaseelan.....	68
Figura 4-4. Temperatura [K] y fracción másica [-] de los productos de pirólisis de la partícula vs tiempo [s] para la cinética de Marias <i>et al.</i>	69
Figura 4-5. Cambio de la fracción de alquitrán en el tiempo, variando la velocidad mínima de gasificación y el radio de la partícula. Cinética de Marias <i>et al.</i>	71
Figura 4- 6. Cambio de la fracción de alquitrán en el tiempo, variando la velocidad de fluidización y el radio de la partícula. Cinética dos de Chen y Jeyaseelan	72
Figura 4- 7. Cambio de la fracción de alquitrán en el tiempo, variando la velocidad de fluidización y el radio de la partícula. Cinética uno de Chen y Jeyaseelan.	72
Figura 4-8. Número de pirólisis [-] vs tiempo[s]. Cinética 1 de Chen y Jeyaseelan.....	74
Figura 4-9. Número de pirólisis [-] vs tiempo[s]. Cinética 2 de Chen y Jeyaseelan.....	75
Figura 4-10. Número de pirólisis [-] vs tiempo[s] (Py vs t). Cinética de Marias <i>et al.</i> ..	76
Figura 4- 11. Comportamiento del número de secado en el tiempo para las tres cinéticas.	79
Figura 4- 12. Comparación de los números de pirólisis contra el tiempo entre las tres cinéticas.	80
Figura 4-13. Comparación del modelo con los datos experimentales de Fushimi <i>et al.</i> , utilizando la cinética 2 de Chen y Jeyaseelan y la de Marias <i>et al.</i>	83
Figura 4-14. Número de Biot y temperatura de la partícula para las tres cinéticas de pirólisis.	85
Figura 4-15. Numero de secado y fracción másica de agua para las tres cinéticas. ..	85
Figura 4-16. Número de pirólisis [-] vs tiempo[s]. Cinética 1 de Chen y Jeyaseelan. ..	86
Figura 4-17. Temperatura [K] y fracción másica [-] de los productos de pirólisis de la partícula vs tiempo [-] para la cinética 1 de Chen y Jeyaseelan.	87
Figura 4-18. Número de combustión y gasificación [-] vs tiempo[s]. Cinética 1 de Chen y Jeyaseelan.	88
Figura 4-19. Temperatura [K] y fracción másica [-] de los productos de pirólisis de la partícula vs tiempo [-] para la cinética 2 de Chen y Jeyaseelan.	89
Figura 4-20. Número de pirólisis [-] vs tiempo[s]. Cinética 2 de Chen y Jeyaseelan. ..	90
Figura 4-21. Número de combustión y gasificación [-] vs tiempo[s]. Cinética 2 de Chen y Jeyaseelan.	91
Figura 4-22. Temperatura [K] y fracción másica [-] de los productos de pirólisis de la partícula vs tiempo [-] para la cinética Marias <i>et al.</i>	92
Figura 4-23. Número de pirólisis [-] vs tiempo[s]. Marias <i>et al.</i>	92
Figura 4-24. Número de combustión y gasificación [-] vs tiempo[s]. Marias <i>et al.</i>	93
Figura 4-25. Comparación de los números de pirólisis y de combustión contra el tiempo entre las tres cinéticas.	93

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Figura 4-26. Variación de la temperatura y de los productos de gasificación (char, gas y alquitrán) con el tiempo. Marias et al.	95
Figura 4-27. Variación de la temperatura y de los productos de gasificación (char, gas y alquitrán) con el tiempo. Chen y Jeyaseelan 2.....	96
Figura 4-28. Variación de la temperatura y de los productos de gasificación (char, gas y alquitrán) con el tiempo. Chen y Jeyaseelan 1.....	96
Figura 5- 1. Vistas de dos planos del reactor a modelar.	103
Figura 5- 2. Mallado hexahedral del reactor utilizado por Stambach en sus experimentos.	105
Figura 5- 3. Líneas paralelas y perpendiculares a la entrada lateral de la masa de biosólido.	106
Figura 5-4. Comportamiento de la velocidad en un sistema isotérmico, para las mallas de la primera comparación.	107
Figura 5-5. Comportamiento de la velocidad en un sistema isotérmico, para las mallas de la primera comparación.	108
Figura 5-6. Comportamiento de la velocidad en un sistema isotérmico, para las mallas de la segunda comparación.....	109
Figura 5- 7. Comportamiento de la velocidad en un sistema no- isotérmico, para las mallas de la segunda comparación.	110
Figura 5- 8. Contornos de tiempo de la fase discreta, reactor de Stambach.	111

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 2- 1. Expresiones del flux de agua, para el agua libre y el agua ligada durante la evaporación y la ebullición.....	34
Tabla 2- 2. Principales reacciones de gasificación, tomado de [51]......	39
Tabla 4-1. Composición relativa inicial de los lodos de aguas residuales de EPM. ..	64
Tabla 4-2. Condiciones iniciales de la simulación.....	64
Tabla 4-3. Análisis próximo del lodo de EPM.	64
Tabla 4-4. Análisis último lodo de EPM.	65
Tabla 4-5. Parámetros del modelo[18].	65
Tabla 4-6. Comparación de los valores promedio de cada cinética de pirólisis con aquellos encontrados por Adegoroye et al.....	71
Tabla 4-7. . Comparación del valor mas próximo de cada cinética de pirólisis con aquellos encontrados por Adegoroye et al.....	73
Tabla 4-8. Análisis próximo y último del bagazo de caña [65].	82
Tabla 4-9. Análisis último del lodo de EPM sin contar las cenizas.....	82
Tabla 4-10. Resultados experimentales tomados de Manyà et al[15].	94
Tabla 4-11. Comparación con los resultados experimentales.....	94
Tabla 4-12. Análisis próximo y último del lodo de aguas residuales utilizado por Manyà e t al [6, 15]......	95
Tabla 5- 1. Condiciones de operación del reactor de Richarz et al.....	104
Tabla A-1. Propiedades del agua [18].....	116
Tabla A-2. Parámetros del aire.	116
Tabla A-3. Parámetros de fluidización [18, 69].	117
Tabla A-4. Parámetros cinéticos de Chen y Jeyaseelan Tomado de [8].	118
Tabla A-5- Parámetros cinéticos de Dumpelmann <i>et al.</i> Tomado de [9].....	118
Tabla A-6. Parámetros cinéticos de Marias <i>et al.</i> Tomado de [2].	119
Tabla A-7. Parámetros cinéticos de Yan et al. Tomado de [20].	119
Tabla A-8. Análisis próximo y último de los lodos trabajados por Adegoroye <i>et al.</i> [22].	

Tabla A-9. Composición relativa inicial de los lodos de aguas residuales de Adegroye <i>et al.</i> [22].	119
Tabla A-10. Parámetros cinéticos de la gasificación con H ₂ O y CO ₂ . Tomado de Mondragón <i>et al.</i>	120
Tabla A-11. Parámetros cinéticos de la degradación del alquitrán en gas y char. Tomado de Di Blasi [40].	120
Tabla A-12. Composición relativa del alquitrán con respecto al material orgánico de los lodos de Adegroye <i>et al.</i> [22].	120
Tabla A-13. Análisis último del carbón de Amagá y condiciones de operación para el proceso de gasificación de los lodos de aguas residuales.	122

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
k_i	Constante cinética de la reacción i Constante cinética modificada.	[1/s]	Ver ecuación (1) , ecuación (20) y ecuación (87)
A_i	Factor de frecuencia de la reacción i	[1/s]	Ver ecuación (1)
A_p	Área de la partícula	[m ²]	Ver capítulo 2
E_i	Energía de activación para la reacción i	[j/mol.K]	Ver ecuación (1)
R	Constante de los gases ideales	$\left[\frac{Pa \cdot m^3}{K \cdot mol} \right]$	8,314
T	Temperatura Alquitrán o aceites de pirólisis	K [kg]	Ver ecuación (1) Ver capítulo 1
C	Char	[C]	Ver capítulo 1
S	Biosólido o lodo de aguas residuales	[kg]	Ver capítulo 1
G	Gases ligeros	[kg]	Ver capítulo 1
I	Intermediario	[kg]	Ver capítulo 1
n_i	Orden de reacción	[-]	Ver ecuaciones(2)-(6)
X_i	Fracción másica normalizada de la especie i Fracción de conversión del lodo de aguas residuales.	$\left[\frac{kg_i}{kg_{om}} \right]$ $\left[\frac{kg_{consumidos \text{ en } t_i}}{kg_{consumidos \text{ en } t}} \right]$	Ver ecuaciones (2)-(16) Ver ecuaciones (17)-(19)

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

XXII **Modelamiento y simulación de la pirólisis de una partícula de biosólido en un lecho fluidizado.**

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$\frac{dX_i}{dt}$	Variación de la concentración de la especie i respecto al tiempo	$\left[\frac{kg_i}{kg_{om} \cdot s}\right]$	(2)-(16)
TGA	Análisis termogravimétrico	N.A	Ver Capítulo 1
DTG	Análisis termogravimétrico diferencial	N.A	Ver Capítulo 1
FTIR	Espectroscopia infrarroja de la transformada de Fourier.	N.A	Ver Capítulo 1
GC	Cromatografía de gases	N.A	Ver Capítulo 1
TCD	Detector de conductividad térmica	N.A	Ver Capítulo 1
FID	Ionización por llama.	N.A	Ver Capítulo 1
DSC	Análisis térmico diferencial	N.A	Ver Capítulo 1
MS	Espectrómetro de masas	N.A	Ver Capítulo 1
CFD	Dinámica de fluidos computacional	N.A	Ver Capítulo 1 y Capítulo 5
EDO	Ecuación diferencial ordinaria	N.A	Ver sección: Estrategia de solución
BET	Isoterma de Brunauer-Emmet y Teller.	N.A	Ver sección: Capítulo: Resultados de la simulación
CSTR	Reactor continuo de tanque agitado.	N.A	
PFR	Reactor de flujo pistón o flujo tapón.	N.A	
g	Aceleración de la gravedad	$\frac{m}{s^2}$	$\frac{d^2\vec{r}}{dt^2}$
$G(X)$	Función de consumo de lodo de aguas residuales	$[K^2]$	Ver sub capítulo 1.1.5 ecuación (17)

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
E	Energía total.	[J]	Ver sub capítulo 2.1.
	Energía que entra o sale del sistema.	[W]	
$\frac{dE_i}{dt}$	Variación de la energía en el tiempo	$\left[\frac{J}{s}\right]$	Ver sub capítulo 2.1.
W	Agua	[kg]	Ver sección Modelo de Yan et al.
S_W	Lodo húmedo	[kg]	
S_D	Lodo seco	[kg]	
I_1	Intermediario 1	[kg]	
I_2	Intermediario 2	[kg]	
C_W	Char y agua	[kg]	Ver sección Modelo de Ranzi et al.
S_A	Celulosa activa	[kg]	Ver sección Modelo de Ranzi et al.
I_L	Levoglucosano (intermediario)	[kg]	Modelo de Ranzi et al.
T_G	Gases ligeros y alquitrán	[kg]	Modelo de Ranzi et al.
\dot{Q}	Flujo de calor total	[W]	Ver sub capítulo 2.1.
\dot{q}	Flujo de calor de cada componente	[W]	Ver sub capítulo 2.1.
h	Coefficiente de transferencia de calor	[W/m ² K]	Ver sub capítulo 2.1.
r	Radio	[mm]	Ver capítulo 2
t	Tiempo	[s]	Ver capítulo 2
h	Coefficiente de transferencia de calor	$\left[\frac{W}{m^2K}\right]$	Ver capítulo 2
m	Masa	[kg]	Ver capítulo 2
E_{tot}	Energía total del sistema. Variación de la energía total del	[J]	$\frac{dE_{tot}}{dt} = E_{in} - E_{out}$

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$\frac{dE_{tot}}{dt}$	sistema con el tiempo.		
C_v, C_p	Capacidades caloríficas a volumen constante y a presión constante.	$\left[\frac{kJ}{kg \cdot K} \right]$	$E_{tot} = H_p = m * C_p (T_p - T_{ref})$
H	Entalpía	$\left[\frac{kJ}{kg \cdot K} \right]$	Ver capítulo 2
$\frac{dH}{dt}$	Variación de la entalpía en el tiempo	$\left[\frac{kJ}{kg \cdot K \cdot s} \right]$	$\frac{dH_p}{dt} = \dot{Q}_{ext} + \dot{Q}_{rxn} - \dot{Q}_{dry}$
T_f	Temperatura final.	[K]	$E_{tot} = m * C_v (T_f - T_{ref})$
T_{ref}	Temperatura de referencia.	[K]	
X_{mw}	Fracción másica del agua en la partícula	$\left[\frac{mw}{mp} \right]$	Ver ecuación (32)
X_{ms}	Fracción másica del sólido en la partícula	$\left[\frac{ms}{mp} \right]$	
C_{pw}	Calor específico de la porción de agua en la partícula.	$\left[\frac{J}{kg \cdot K \cdot s} \right]$	
C_{ps}	Calor específico de la porción de sólido en la partícula.	$\left[\frac{J}{kg \cdot K \cdot s} \right]$	
$\frac{dm}{dt}$	Derivada de la masa con el tiempo	$\left[\frac{kg}{s} \right]$	Ver ecuación (38)(32)
m_w	Masa total del agua en la partícula.	[kg]	Ver ecuación (33)
m_s	Masa total del sólido en la partícula	[kg]	Ver ecuación (34)
m_{OM}	Masa total de materia orgánica en la partícula.	[kg]	Ver ecuación (46)
m_l	Masa total de material	[kg]	

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
	intermediario en la partícula.		
m_{CH}	Masa total del char en la partícula	[kg]	
m_{ash}	Masa total de ceniza en la partícula	[kg]	
T_{eb}	Temperatura de ebullición	[K]	Ver sección Eliminación de
$\frac{dT}{dt}$	Derivada de la temperatura con el tiempo	$\left[\frac{K}{s}\right]$	Ver ecuación (40)
F_i	Flujo másico de la especie i.	$\left[\frac{kg}{s}\right]$	Ver capítulo 2
K_m	Constante de transferencia de masa	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$	Ver tabla Tabla 2- 1. Ver ecuación (89).
k_i	Constante cinética de la especie i.	[s ⁻¹]	Ver ecuación (1)
F_{mw}^{Libre,T_p}	Flujo másico de agua libre a la temperatura de operación del reactor	$\left[\frac{kg}{s}\right]$	
$F_{mw}^{Libre,T_{eb}}$	Flujo másico de agua libre a la temperatura de ebullición	$\left[\frac{kg}{s}\right]$	
F_{mw}^{Ligada,T_p}	Flujo másico de agua ligada a la temperatura de operación del reactor	$\left[\frac{kg}{s}\right]$	Ver tabla Tabla 2- 1
$F_{mw}^{Ligada,T_{eb}}$	Flujo másico de agua ligada a la temperatura de ebullición	$\left[\frac{kg}{s}\right]$	
Q^{ext}	Flujo de calor exterior	[W]	
Q^{reac}	Flujo de calor de reacción	[W]	
Q_{Comb}	Flujo de calor de combustión.	[W]	Ver ecuación (112)
$y_{O_2}^\infty$	Concentración de oxígeno en la atmosfera circundante	$\left[\frac{kg_{O_2}}{kg_{air}}\right]$	Ver ecuación (55)

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
F_{char}^{comb}	Flujo másico de consumo de char durante el proceso de combustión.	$\left[\frac{kg}{s}\right]$	Ver sección Combustión del <i>Char</i>
F_{char_WGS}	Flujo másico de consumo de char durante el proceso de gasificación con H ₂ O.	$\left[\frac{kg}{s}\right]$	Ver sección Gasificación del <i>Char</i> y consumo del alquitrán.
F_{char_CO2}	Flujo másico de consumo de char durante el proceso de gasificación con CO ₂ .	$\left[\frac{kg}{s}\right]$	
K_{H2O}	Constante cinética del consumo de char por la gasificación con vapor de agua.	$\left[\frac{m}{s}\right]$	
K_{CO2}	Constante cinética del consumo de char por la gasificación con CO ₂ .	$\left[\frac{m}{s}\right]$	
K_{SH2O}	Constante cinética del consumo de char por la gasificación con vapor de agua.	$\left[\frac{Pa}{s}\right]$	
K_{SH2O}	Constante cinética del consumo de char por la gasificación con CO ₂ .	$\left[\frac{Pa}{s}\right]$	
K_{Comb}	Constante cinética del consumo de char por la combustión	$\left[\frac{m}{s}\right]$	Ver sección: Números adimensionales de secado (DTK, DTH) y de combustión (NComb)
X_C	Fracción másica de material carbonoso en la partícula.	$\left[\frac{kg_c}{kg_{solido}}\right]$	$X_C = \frac{m_{CH}}{m_{OM} + m_I + m_{CH} + m_{ash}}$
F_{om}	Flujo másico de material orgánico	$\left[\frac{kg}{s}\right]$	Ver sección Pirólisis
F_{Tar}	Flujo másico del alquitrán	$\left[\frac{kg}{s}\right]$	

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
F_{gas}	Flujo másico del gas	$\left[\frac{kg}{s}\right]$	
F_i	Flujo másico del intermediario	$\left[\frac{kg}{s}\right]$	
F_{char}	Flujo másico del <i>char</i>	$\left[\frac{kg}{s}\right]$	
F_{Tar_Gas}	Flujo másico del alquitrán que se convierte en gas.	$\left[\frac{kg}{s}\right]$	
F_{Tar_char}	Flujo másico del alquitrán que se convierte char.	$\left[\frac{kg}{s}\right]$	
m_{OM}^0	Cantidad de materia orgánica inicial.	[kg]	
$\frac{dr}{dt}$	Cambio del radio de la partícula con el tiempo	$\left[\frac{m}{s}\right]$	Ver ecuaciones (65) y (66).
$\frac{d\rho_p}{dt}$	Cambio de la densidad de la partícula con el tiempo	$\left[\frac{kg}{m^3 \cdot s}\right]$	
r_p	Radio de la partícula	mm	
b	Factor geométrico	[-]	Ver sección:
P_y	Numero de pirólisis	[-]	Número de pirólisis (Py), aproximación de Pyle y Zaror [25].
Bi	Número de Biot.	[-]	$\frac{h \cdot \frac{r_p}{3}}{K}$
$D_{\tau K}$	Número de secado de la conducción.	[-]	$D_{\tau K} = \frac{K}{r \cdot \rho \cdot C_p \cdot K_m}$
$D_{\tau h}$	Número de secado de la convección.	[-]	$D_{\tau h} = \frac{h}{\rho \cdot C_p \cdot K_m}$
N_{Comb}	Número de combustión.	[-]	$\frac{h}{\rho \cdot C_p \cdot K_{Comb}}$

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
N_{Rad}	Numero de radiación.	[-]	$\frac{h \cdot (T_{\infty} - T_P)}{\sigma \varepsilon (T_R^4 - T_P^4)}$
K_m	Coficiente de transferencia de masa	$\left[\frac{m}{s}\right]$	Ver Tabla A-3.
m_{CS}	Material sólido carbonoso.	[kg]	Ver ecuación (135)
Py_{OM}	Número de pirólisis para la materia orgánica.	[-]	Ver sección: Números adimensionales que corresponden a la pirólisis (PyOM, Pyl, PyChar).
Py_I	Número de pirólisis para el intermediario.	[-]	
Py_{Char}	Número de pirólisis para el char.	[-]	
Py_{S-P}	Número de pirólisis para una cinética en serie-paralelo, usando la definición de Pyle y Zaror	[-]	
$NGas_{WGS}$	Número de gasificación por el vapor de agua.	[-]	Ver sección: Números adimensionales de gasificación por vapor de agua (NGasWGS) y por dióxido de carbono (NGasCO2).
$NGas_{CO2}$	Número de gasificación por el dióxido de carbono.	[-]	
T_{po}	Temperatura inicial del reactor	[K]	Ver Capítulo: Resultados de la simulación
T_{pf}	Temperatura final del reactor	[K]	
H_p	Velocidad de calentamiento del reactor	$\frac{K}{s}$	
P_t	Presión total del sistema	Pa	
R_{Umf}	Relación entre la velocidad real y la velocidad mínima de fluidización		
D_{sand}	Diámetro de la arena	mm	

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
PM	Peso molecular	$\frac{g}{Kmol}$	
D_w	Difusividad molecular del agua	$\frac{m^2}{s}$	
H_w	Humedad absoluta del aire	$\frac{Kg H_2O}{Kg aire}$	
K_1	Conductividad térmica del lodo	$\frac{W}{m K}$	
K_2	Conductividad térmica del lodo	$\frac{W}{m K}$	
Ar_{Sand}	Número de Arquimedes para la arena.	[-]	$Ar_{Sand} = \frac{\rho_{\infty}(\rho_p - \rho_{\infty})g \cdot d_{sand}^3}{(\mu_{\infty}^2)}$
d_{sand}	Diámetro de la arena	[mm]	Ver ecuación (171).
h_T^*	Coeficiente global de transferencia de calor	$\frac{W}{m^2K}$	Ver: Tabla A-3
M_{O_2}	Peso molecular del oxígeno diatómico	$\frac{g}{mol}$	
M_{Air}	Peso molecular del aire.	$\frac{g}{mol}$	
h_g	Coeficiente de transferencia de calor por convección debido al gas.	$\frac{W}{m^2K}$	Ver: Anexo: Parámetros del Modelo.
h_p	Coeficiente de transferencia de calor por convección debido a la partícula	$\frac{W}{m^2K}$	
h_r	Coeficiente de calor por convección debido a la radiación	$\frac{W}{m^2K}$	
C_C	Relación de las moles de carbono en la muestra.	$\frac{mol C}{molC}$	
H_C	Relación de la moles de hidrógeno, con las moles de	$\frac{mol H}{molC}$	

• ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
	carbono		
O_C	Relación de las moles de oxígeno, con las moles de carbono	$\frac{mol O}{mol C}$	
C_N	Relación de las moles de nitrógeno, con las moles de carbono	$\frac{mol N}{mol C}$	
Z	Balance de carbono	mol C	
d	Balance de agua	mol H ₂ O	
L	Moles de agua alimentada	mol H ₂ O	
S	Balance de nitrógeno remanente	mol N ₂	
N_{TOT}	Balance total de moles	mol	

Símbolos con letras griegas

α	Coeficiente estequiométrico	[-]	Ver ecuación (117)
β	Velocidad de calentamiento Relación molar carbono-oxígeno Coeficiente estequiométrico	$\left[\frac{K}{s}\right]$ $\left[\frac{mol C}{mol O}\right]$	Ver sección Modelo de Yan <i>et al.</i> Ver sub capítulo 2.4 ecuación (55) Ver ecuación (117)
σ	Constante de Boltzman	$\left[\frac{W}{m^2 \cdot K^4}\right]$	$\left[5.67e - 8 \frac{W}{m^2 \cdot K^4}\right]$
ε	Permisividad del medio Factor de mecanismo	[-]	0.75 [1] Ver sección: Números adimensionales de secado (DTK, DTH) y de combustión (NComb).

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

$\rho_{w,sat}$	Concentración de la masa de agua en la superficie de la partícula a las condiciones de aire saturado.	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	Ver Tabla 2- 1
$\rho_{w,vap}$	Concentración de la masa de agua en la superficie de la partícula a las condiciones de aire no saturado.	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	
a_w	Coefficiente de actividad del agua en la partícula	[-]	
ρ^∞	Densidad del aire	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	Ver sección Combustión del Char
β	Relación molar carbono-oxígeno	$\left[\frac{mol C}{mol O_2}\right]$	
\wedge	Coefficiente estequiométrico de la reacción entre el <i>char</i> y el O ₂	$\left[\frac{kmolO_2}{kmolC}\right]$	
ΔH_{rc}	Calor de combustión del carbonizado	$\left[\frac{J}{kg}\right]$	
$\Delta_r H_1$	Calor de reacción de la reacción 1	$\frac{J}{kg}$	Ver sección Pirólisis
$\Delta_r H_2$	Calor de reacción de la reacción 2	$\frac{J}{kg}$	
$\Delta_r H_2$	Calor de reacción de la reacción 5	$\frac{J}{kg}$	
ΔH_w^{vap}	Entalpía de vaporización del agua a condiciones no saturadas	$\left[\frac{J}{kg}\right]$	Ver Tabla 2- 1
ΔH_w^{des}	Entalpía de desorción del agua.	$\left[\frac{J}{kg}\right]$	Ver Tabla 2- 1
$\Delta H_{Tar Char}$	Entalpía de reacción de la descomposición del alquitrán en <i>char</i>	$\frac{J}{kg}$	Ver sección Gasificación del Char y consumo del alquitrán.
$\Delta H_{Tar Gas}$	Entalpía de reacción de la descomposición del alquitrán en gas.	$\frac{J}{kg}$	
ρ_p	Densidad de la partícula	$\frac{Kg}{m^3}$	Ver ecuación (66)

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

ρ_{p_0}	Densidad inicial de la partícula	$\frac{Kg}{m^3}$	
ε_{mf}	Emisividad de la partícula	[-]	
T_∞	Temperatura del aire que rodea la partícula.	[K]	$q_{conv-rad} = h_t * A * (T_\infty - T_p)$
$\dot{\gamma}$	Velocidad normaliza de consumo de char, sea por el CO ₂ o por el H ₂ O.	[s ⁻¹]	Ver sección Gasificación del Char y consumo del alquitrán.
ρ	Densidad de la biomasa.	$\frac{Kg}{m^3}$	Ver ecuación (86) Ver sección: Número de pirólisis (Py), aproximación de Pyle y Zaror [25].
ΔHr	Entalpía de reacción de la partícula de biomasa	$\frac{J}{kg}$	
$\frac{\partial \rho}{\partial t}$	Cambio de la densidad con el tiempo.	$\left[\frac{kg}{m^3 \cdot s} \right]$	
ρ_∞	Concentración de los productos de la biomasa en el aire.	$\left[\frac{Kg}{m^3} \right]$	
$\frac{\partial T}{\partial r}$	Cambio de la temperatura con el radio de la partícula.	$\left[\frac{K}{m} \right]$	
τ_T	Tiempo térmico.	[s]	
τ_k	Tiempo cinético.	[s]	
τ_H	Tiempo térmico de la convección	[s]	
τ_D	Tiempo de secado.	[s]	
τ_{Comb}	Tiempo de combustión	[s]	
τ_{Rad}	Tiempo de radiación	[s]	Números adimensionales de secado (DTK, DTH) y de combustión (NComb)
μ_∞	Viscosidad dinámica del aire.	[Pa.s]	Ver: Tabla A-2
λ_∞	Conductividad térmica del aire.	[W/m.K]	
Φ	Relación equivalente	[-]	Ver: Anexo: Parámetros del

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

			Modelo.
--	--	--	---------

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Introducción

Los lodos de aguas residuales han sido tratados durante muchos años en los países europeos y en los Estados Unidos, por medio de formas poco amigables con el medio ambiente, tal y como la incineración, el depósito submarino, el relleno sanitario e inclusive se han utilizado como fertilizantes [2-4]. La gasificación ha surgido durante estos últimos años como un posible método eficiente de disposición final de lodos de aguas residuales, ya que este proceso al operar a temperaturas más bajas con respecto a la combustión [5, 6], no libera gases tóxicos como NO_x, hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) y en su ceniza se encapsulan los metales pesados tales como el mercurio (Hg), cadmio (Cd), plomo (Pb) entre otros [7].

En el caso Colombiano, la cantidad de plantas de tratamiento de aguas residuales donde se haga la digestión anaerobia del lodo hasta su disposición final, se reduce a una sola, la planta de aguas residuales de San Fernando. Esta planta trataba en el año 2008 1.3 m³/s de aguas residuales, llegando a producir 100 toneladas/día de lodo tratado anaeróticamente. La cantidad de toneladas de lodos de aguas residuales producidos por día se incrementará en 370 para llegar a un total de 470 ton/día, esto sucederá cuando entre en funcionamiento la planta de tratamiento de aguas residuales de Bello. En Colombia a diferencia de Europa y los Estados Unidos de Norte América, los lodos de aguas residuales se usan como fertilizante en las montañas circundantes del Valle de Aburra. Esto es, de hecho, un problema ambiental grave ya que el transporte de estos se da a través de toda la ciudad en camiones consumidores de Diesel, los cuales incrementan el efecto invernadero con sus emisiones. Por no decir del costo involucrado en el funcionamiento y puesta en operación de este sistema de disposición final.

Como se dijo anteriormente, una alternativa plausible para la disposición final de estos lodos es la gasificación [3, 7-13]. Por tal motivo, se han planteado en la literatura un gran número de trabajos experimentales [5, 10, 11, 14-16] y algunos que involucran el modelamiento [17, 18] para tratar de comprender mejor este proceso cuando se utiliza el

lodo de aguas residuales o biosólido como materia prima. El problema del modelamiento de lechos fluidizados, radica básicamente en la naturaleza misma de la gasificación por lecho fluidizado, al no poderse modelar como un reactor o combinación de reactores ideales, ya sea CSTR o PFR, debido a que una sola variable domina la fluido dinámica del sistema y el conjunto de reacciones químicas que suceden allí. Esta variable es el aire alimentado, el cual permite a las partículas entrar en movimiento, pero a su vez, suministra el oxígeno necesario para llevar a cabo la combustión del char permitiéndole al proceso la posibilidad de ser auto térmico, es decir, ser independiente de una fuente externa para poder llevar a cabo la reacción. Además, como se verá mas adelante, el lodo aguas residuales varia de acuerdo a la fuente de su origen, lo cual lo hace una materia prima muy impredecible para trabajar con ella dada su composición cambiante [2-4, 8, 19-23].

El principal objetivo de esta tesis, es realizar un modelo matemático de corte fenomenológico, en el que se describa la gasificación de una partícula de lodo de aguas residuales o biosólido en un lecho fluidizado. Además, se plantea realizar un análisis de las dinámicas intrínsecas que ocurren en cada una de las etapas del proceso de gasificación (secado-pirólisis-gasificación-combustión).

Antes de abordar el desarrollo matemático del modelo en cuestión, se estudiarán en el capítulo 1, las cinéticas de pirólisis en serie-paralelo del tipo global para los biosólidos. Estas cinéticas, se basan en una aproximación por componentes para describir los materiales emitidos durante la etapa de pirólisis. Los componentes, son compuestos similares, agrupados bajo una misma etiqueta, es decir, los gases ligeros como el CO, CO₂, CH₄, entre otros se denominan componente gas.

En el capítulo 2, se desarrollará el modelo matemático en cuestión, el cuál es una modificación a aquel propuesto por Khiari *et al* [17]. Este modelo, presentó varios desafíos para su desarrollo, entre los cuales se puede nombrar la computación de la eliminación de agua. Esta talanquera, se da por la falta de cinéticas confiables que describan el proceso de secado [20]. Por consiguiente, se describirá la eliminación de agua con base en el trabajo de Vaxelaire y Puggiali [24]

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Para alcanzar el objetivo de analizar las dinámicas intrínsecas, se desarrolla un capítulo completo de números adimensionales (ver capítulo 3), que dan cuenta de los tiempo relativos que ocurren durante todas las etapas del proceso de gasificación. Además, en el capítulo 4, se realizan: las simulaciones del modelo desarrollado en el capítulo 2, la cuantificación de los número adimensionales desarrollados en el capítulo 3 y la comparación de las simulaciones con los resultados experimentales de A. Adegroye *et al.* y de Manyà *et al.* Finalmente, se hace uso de la herramienta CFD en el capítulo 5, para cuantificar el tiempo de residencia de una partícula de lodos de aguas residuales en el un reactor de lecho fluidizado experimental. [20, 24].

En aras de conocer mejor el proceso de pirólisis-gasificación-combustión de lodos de aguas residuales, y la verdadera efectividad de este proceso para degradar este material, se plantea un modelo de una sola partícula en el cual se tengan en cuenta simultáneamente estas tres etapas. Este modelo, para su validación, utiliza tres cinéticas de desvolatilización diferentes [7, 23], y reacciones de consumo de char donde la transferencia de masa y la cinética química juegan un papel muy parejo.

En esta tarea de análisis del proceso de pirólisis-gasificación-combustión, se llega a la conclusión de no poder comprender el proceso en su totalidad haciendo uso solamente de las gráficas o datos obtenidos de la degradación del lodo en si. Por tal motivo, se plantea una nueva metodología para analizar la importancia de las diferentes etapas en los diferentes momentos del proceso, haciendo uso del número de pirólisis (Py) [25], el cual fue planteado por Pyle y Zaror, pero nunca lo utilizaron de la manera como se utiliza aquí. De hecho, se utiliza la metodología de esto autores para plantear tres nuevos números adimensionales (N_{comb} , N_{gas} y D_{th}), que permiten en cierto modo conocer cual es la etapa dominante durante el proceso de pirólisis-gasificación-combustión y la influencia de la transferencia de calor durante todo el proceso.

El modelo no solo sirve para una evaluación cualitativa, sino para una comparación cuantitativa con resultados experimentales de gasificación de lodos de aguas residuales (Adegroye [21], Manyà[14]). Además, al cambiar en el modelo, el valor de la densidad y la capacidad calorífica, es posible utilizarlo para la validación de resultados experimentales de la pirólisis rápida de bagazo de caña, Fushimi *et al* [26, 27].

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

1. Capítulo: revisión del estado del arte: cinéticas químicas de la pirólisis de lodos de aguas residuales y biomasa.

La pirólisis es un proceso térmico en el cual los biosólidos (ó biomasa) se calientan a 550°C en una atmósfera reductora (oxígeno en baja concentración). En este proceso, el lodo se convierte en char (carbonizado), cenizas, alquitrán, vapor de agua y gases combustibles. Parte de estos productos se toman como recursos energéticos en el proceso de pirolisis [28].

La cinética de la pirólisis no solamente es importante desde el punto de vista científico, sino desde el punto de vista de la ingeniería de reactores [17] ya que las propiedades de la biomasa pueden influir significativamente en la transferencia de calor y las tasas de reacción, lo cual hace que los tiempos de emisiones, de los productos, dependan particularmente del tipo de biomasa. Por lo tanto, la clave para entenderlo consiste en: la descripción de la pirólisis, la gasificación y las reacciones secundarias o sucesivas de la fase gaseosa [29].

El lodo de aguas residuales ó biosólido es un material cuya composición es variable y compleja, por lo cual, los modelos de interés para las cinéticas químicas de la pirólisis halladas en la literatura, se basan en modelos de cinética química del tipo global [3, 17, 23, 29-37]. Un modelo de cinética química de tipo global, agrupa en un solo término una cantidad indefinida de compuestos, y se diferencia de los modelos cinéticos comunes, tales como la combustión del metano o la oxidación del naftaleno [38, 39], en que contienen un número mucho menor de etapas y en que, su forma de obtención es también muy diferente. En un modelo de tipo global se utilizan diversas técnicas de TGA-DSC acoplado con equipos de análisis de gases (GC-FTIR, GC-TCD, etc.) para observar los cambios de las fases del material con la temperatura y el tipo de material emitido (volátiles o gases ligeros). Además, algunos autores han utilizado reactores de lecho fijo para cuantificar la cantidad de alquitrán emitido [23]. El conjunto de datos arrojado por

cada uno de los equipos (TGA-DSC, analizador de gases y/o reactor de lecho fijo) se analiza como un todo y se plantea una cinética química global que se ajuste a los datos experimentales [3, 17, 23, 29-37]. En la literatura pueden encontrarse dos tipos básicos de cinéticas químicas globales, las de ajuste de datos y las mecanísticas–semi-empíricas. Las del primer tipo no son de utilidad, pues por lo regular emplean expresiones de regresión simple y por lo tanto no pueden usarse en un modelo físico-químico. Las del segundo tipo se basan esencialmente en el trabajo realizado por Dümpelmann *et al.* [7, 8, 19, 23, 30, 31, 36], donde describen el fenómeno físico-químico de lo que está ocurriendo en este proceso a través de reacciones químicas consecutivas y en paralelo. En estas cinéticas químicas de tipo global, para el caso de los biosólidos o lodos de aguas residuales, se parte de cinco componentes: un compuesto base (S), alquitranes y/o aceites de pirólisis (T), gases livianos (G), material intermediario (I), y tasa de producción de char (C) en otro componente [19, 23, 29-31, 36].

El compuesto base (S) generalmente representa al lodo de aguas residuales (Biosólido) o biomasa. Los gases livianos (G) son por lo regular CO, CO₂, CH₄, H₂ y algunos hidrocarburos de cadena plana. El intermediario (I) al igual que el alquitrán (T) y los gases ligeros (G) son un conjunto de compuestos químicos que se puede observar gracias a los datos de cambios de fases arrojados por el TGA-DSC.

Este enfoque simplifica la complejidad del problema de modelar la pirólisis de biomasa por cada componente, debido a la diversidad de especies puras presentes en la mezcla. Sólo en el componente del alquitrán (T) se reconocen más de 116 hidrocarburos aromáticos policíclicos PAH (polycyclic aromatic hydrocarbons) [40], sin contar otras especies como CO, CO₂, H₂O, CH₄, H₂, y otros hidrocarburos de cadena plana. Esto hace que obtener una cinética química para la pirólisis, la cual incluya una expresión matemática para cada especie, sea una tarea muy complicada de realizar.

A continuación se presentan dos grupos de cinéticas químicas en serie-paralelo (consecutiva-paralelo) del tipo global para dos tipos de biomasa. El primer grupo comprende aquellas relativas a los lodos de aguas residuales (biosólido). El segundo grupo comprende las relativas a la biomasa. Estas últimas se utilizan para compararlas en su esquema con las pertenecientes a los lodos de aguas residuales.

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Cinéticas químicas en serie-paralelo del tipo global para el lodo de aguas residuales (biosólido).

En este aparte se mostraran las cinéticas químicas en serie-paralelo del tipo global para el lodo de aguas residuales (biosólido). Los trabajos más representativos realizados en esta área son: el modelo de Dümpelmann *et al.* [8], el modelo de Chen y Jeyaseelan [7] y el de Marias *et al.* [23]. Este último, es quizás el más representativo porque la forma como se hallaron sus componentes se basó en experimentos rigurosos para cada uno de ellos. Además de estos tres trabajos, existen otros dos que sirven de ilustración para comprender este tipo de cinéticas, estos son el modelo de Othman y el de Yan *et al.*

Es importante aclarar que únicamente en el trabajo de Marias *et al.*, se determinó cuál componente volátil correspondía a los alquitranes (T) (o aceites de pirólisis) y cuál a los gases ligeros (G). Por esta razón, se respetará la forma inicial de los mecanismos presentada por los autores, respecto a los volátiles. Empero, se usará la misma notación de Marias *et al.* para éstos.

1.1.1 Modelo de Dümpelmann *et al.*

El modelo propuesto por estos autores es novedoso, porque está planteado como una serie de reacciones en serie-paralelo (ver Figura 1- 1), utilizando expresiones tipo Arrhenius (ver (1)) para las constantes cinéticas. Como se dijo al principio de este capítulo, la forma de deducir este tipo de mecanismos se basa en el acople del TGA-DSC a un analizador de gases. En este trabajo se deduce este mecanismo únicamente con base en los datos arrojados por el TGA y el DSC. Por esta razón, al no haberse hecho un acople con un analizador de gases, no se especifican las composiciones de los volátiles. Es decir, no se sabe cuál volátil corresponde a los alquitranes (T) y cual volátil a los gases ligeros (G) [8].

$$k_i = A_i * \exp\left(\frac{E_i}{R.T}\right) \quad (1)$$

La adquisición de los parámetros cinéticos (energía de activación E y factor de frecuencia A) se basó en partir la reacción en dos partes independientes, así; se asume, un

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

consumo total de biosólido (S) y cero de intermediario (I) para calcular los valores correspondientes de n_1 , n_2 , A_1 , A_2 , E_1 y E_2 ; por otro lado, se asume un consumo total de intermediario (I) y cero de char (C) para obtener n_3 , n_4 , A_3 , A_4 , E_3 , E_4 ; finalmente, se usa un método de regresión simple para ajustar los parámetros deseados (n_i , A_i , E_i), lo que da como resultado órdenes de reacción de 2 para n_1 , n_2 y órdenes de reacción de 4 para n_3 y n_4 . Como se verá más adelante, otros autores utilizaron métodos de optimización de parámetros variables acoplados con sistemas de solución de ecuaciones diferenciales del tipo *stiff* para obtener órdenes de reacción de uno [7, 23].

El mecanismo cinético serie-paralelo del tipo global para el biosólido propuesto por estos autores puede verse claramente en la Figura 1- 1. En éste, puede observarse la descomposición del biosólido (S) en el volátil (T) y en el intermediario (I) a través de las reacciones químicas 1 y 2. Estas reacciones se representan en la Figura 1- 1 por las flechas denotadas como k_1 y k_2 respectivamente. Donde k_1 y k_2 son constantes de tipo Arrhenius (ver ecuación (1)). Si se trabaja con la fracción másica del biosólido X_S en lugar de su cantidad absoluta (S), y teniendo en cuenta que los ordenes de reacción (n_i) de estas dos reacciones (1 y 2) es 2, se obtiene para un estado transitorio la ecuación (2). De un modo similar, el intermediario (I), depende para su formación de la descomposición del biosólido por la reacción 2 y se consume por la formación del volátil (G) y del char (C). Las reacciones que denotan la formación del volátil (G) y del char (C) corresponden a las reacciones 3 y 4 respectivamente, cuya denotación en las flechas es k_3 y k_4 (ver Figura 1- 1). Al igual que para el biosólido (S) k_3 y k_4 son constantes del tipo Arrhenius. Donde los ordenes de reacción, n_3 y n_4 , de estas reacciones (3 y 4) es 4. De nuevo, trabajando con la fracción másica del intermediario (X_i), en lugar de su cantidad absoluta (I), y teniendo en cuenta el orden de reacción de cada una de los componentes participantes, para un estado transitorio se obtiene la ecuación (3).

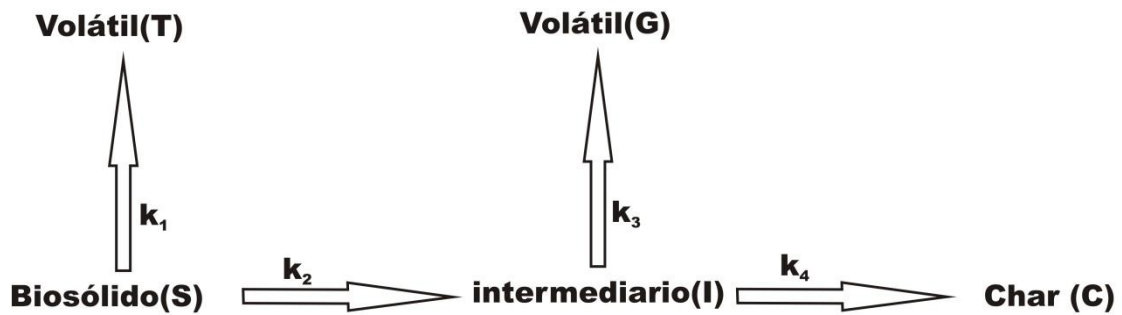
Las expresiones para la formación del *char* (C), el volátil (G) y el volátil (T) dependen del consumo del intermediario (I) y del biosólido (S) respectivamente. De este modo, siguiendo el mismo procedimiento para obtener las expresiones cinéticas del intermediario (I) y del char (C), de trabajar con las fracciones másicas de estos y sus respectivos exponentes de reacción ($n_3 = n_4 = 4$ y $n_1 = 2$), se obtiene lo siguiente; todo lo

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

que se consume de biosólido (S), correspondiente a la reacción 1, produce el componente volátil (T) (ver ecuación (4)); todo lo que se consume de intermediario (I), correspondiente a la reacción 3, produce el volátil (G) (ver ecuación (5)); todo lo que se consume de intermediario (I), correspondiente a la reacción 4, produce el char (C) (ver ecuación (6)).

Las falencias de este modelo conciernen a los valores de los órdenes de reacción. Las reacciones 1 y 2 poseen órdenes de reacción de 2, y las reacciones 3 y 4 poseen órdenes de reacción de 4. Un orden dos no es un error desde la mecánica estadística, pero un orden cuatro comienza alejarse de la realidad dada la baja probabilidad de colisión de cuatro moléculas al mismo tiempo. Empero, es importante aclarar que los autores únicamente compararon datos con las mismas rampas de calentamiento, lo cual fue sugerido por Antal *et al.* en su trabajo [3].

Figura 1- 1. Modelo cinético en serie-paralelo del tipo global para la pirólisis de biosólido propuesto por Dümpelmann *et al.* [8]^a.



De este modelo, se obtiene el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales, donde las constantes cinéticas tienen una expresión del tipo Arrhenius.

$$\frac{dX_S}{dt} = -k_1 X_S^2 - k_2 X_S^2 \tag{2}$$

$$\frac{dX_I}{dt} = k_2 X_S^2 - k_3 X_I^4 - k_4 X_I^4 \tag{3}$$

• ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

$$\frac{dX_T}{dt} = k_1 X_S^2 \quad (4)$$

$$\frac{dX_G}{dt} = k_3 X_I^4 \quad (5)$$

$$\frac{dX_C}{dt} = k_4 X_I^4 \quad (6)$$

1.1.2 Modelo de Chen y Jeyaseelan.

Estos dos autores con el objetivo de conocer el mecanismo de la pirólisis de dos lodos de aguas residuales (biosólidos), uno activado y otro sin activar con bicloruro de cinc ($ZnCl_2$), realizaron un acople TGA-FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy por sus siglas en inglés) para determinar no solamente el comportamiento del sólido en descomposición sino también la composición de los gases emitidos en el proceso de pirólisis (ver Figura 1- 2) [7]. Entre los gases detectados se encuentran el CO , CO_2 , H_2O , y algunos hidrocarburos ligeros no identificados. Este es un avance importante, ya que Dümpelmann únicamente utilizó el TGA, lo cual no le permitió conocer realmente los gases presentes en los componentes volátil (G) y volátil (T). Sin embargo, no se detectaron presencia de alquitranes en el proceso al no tener acoplado un cromatógrafo de gases y/o un espectrómetro de masas. Los alquitranes son una parte importante en la pirólisis de biomasa, ya que es precisamente la alta producción de estos la que limita su uso en los gasificadores industriales.

De acuerdo a los resultados obtenidos experimentalmente, se plantean dos modelos para la pirólisis que se pueden resumir y agrupar en el modelo propuesto por Dümpelmann (ver **Figura 1- 1**). Para encontrar los valores de los parámetros deseados $A(i=1:4)$ y $E(i=1:4)$, se utilizó un método de integración de ecuaciones diferenciales de problemas tipo stiff, acoplado con una subrutina de optimización y una función objetivo basada en un algoritmo de búsqueda directa compleja. Además, el orden de las reacciones se supuso con un valor de uno para todas, lo cual supuso una variable menos en el sistema, y las constantes cinéticas se tomaron del tipo Arrhenius. De hecho, los valores encontrados para los parámetros (ver **Tabla A-4**) al incorporarse a la simulación tuvieron una muy buena correlación con los datos experimentales (0.99), teniendo una pequeña desviación para los lodos activados con $ZnCl_2$. La desviación se debe, según los autores, a las

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

suposiciones hechas inicialmente en el modelo de Dümpelmann, en efecto en él se agrupa la eliminación de hidrocarburos alquitranes y gases ligeros como el CO y el CO₂ en una sola expresión, lo cual es corregido en un trabajo posterior realizado por Marias et al. el cual se verá más adelante [23].

El conjunto de ecuaciones diferenciales de este modelo (ver ecuaciones (7)-(11)), es similar al obtenido en el modelo de Dümpelmann (ver ecuaciones (2)-(6)), puesto que, los modelos cinéticos serie-paralelo del tipo global son iguales. Sin embargo, los ordenes de reacción para este modelo son de orden uno. De esta manera, siguiendo el mismo procedimiento utilizado en el modelo de Dümpelmann, para obtener las expresiones cinéticas de cada componente (biosólido (S), Intermediario (I), char (C), volátil (T) y volátil (G)), se obtiene el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales:

$$\frac{dX_S}{dt} = -k_1 X_S - k_2 X_S \tag{7}$$

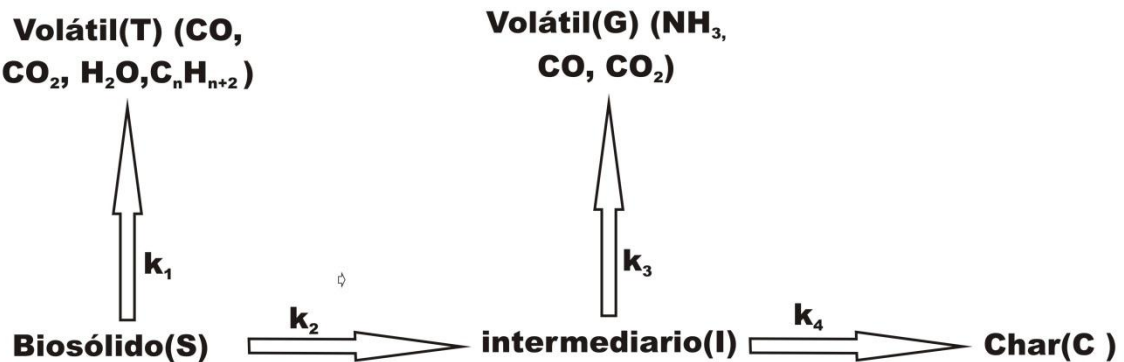
$$\frac{dX_I}{dt} = k_2 X_S - k_3 X_I - k_4 X_I \tag{8}$$

$$\frac{dX_T}{dt} = k_1 X_S \tag{9}$$

$$\frac{dX_G}{dt} = k_3 X_I \tag{10}$$

$$\frac{dX_C}{dt} = k_4 X_I \tag{11}$$

Figura 1- 2. Modelo cinético en serie-paralelo del tipo global para la pirólisis de biosólido propuesto por Chen y Jeyaseelan [7].



• ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

1.1.3 Modelo de Marias *et al.*

En este trabajo los autores desarrollaron una metodología novedosa para el análisis de los gases producto de la pirólisis (G). Los datos arrojados por la balanza termogravimétrica se complementaron con mediciones hechas al efluente de un reactor de lecho fijo, donde se realizó el proceso de pirólisis del biosólido (S). El gas producto de la pirólisis (G) y los alquitranes (T) se midieron y se colectaron sistemáticamente. La forma como esto se logró fue por medio de un reactor de lecho fijo acoplado a un sistema de recolección de alquitranes (T) seguido de un cromatógrafo de gases con un detector de conductividad térmica (GC - TCD), este último es un método no destructivo el cual permite detectar una gran variedad de hidrocarburos. Los compuestos detectados aquí fueron H_2 , N_2 , O_2 , CH_4 , CO , CO_2 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 y H_2S [23]. El reactor poseía una canasta móvil en sentido axial de 10 mm de diámetro por 21 mm de alto, lo cual garantizaba una temperatura uniforme dentro de la misma y que se pudiera mover a zonas frías dentro del reactor.

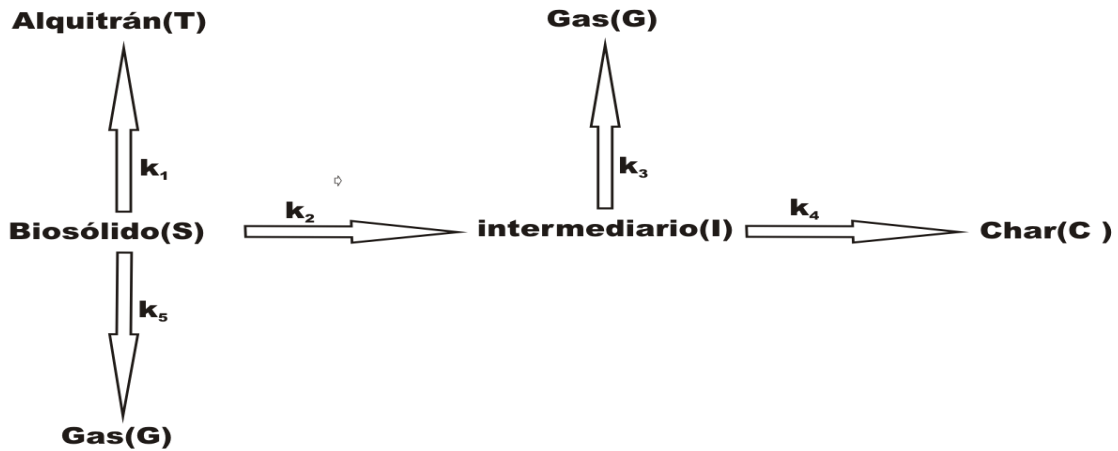
La evolución de los alquitranes (T) se realizó de la siguiente manera: se calentó la muestra en el reactor (biosólido (S)), utilizando una rampa de $1^\circ C/min$; luego se enfriaba la muestra cada $60^\circ C$ y se pesaba al igual que el peso de los alquitranes (T) en la trampa. A pesar de medir el peso de la muestra (S) continuamente, esto no permitió construir una curva confiable del cambio de la masa sólida con la temperatura, llegándose a encontrar errores de hasta 10% en la medición. Esto conlleva a la utilización de la balanza termogravimétrica para tener datos confiables de la pérdida de masa sólida contra la temperatura.

Este modelo utiliza los datos obtenidos para el alquitrán (T), el gas (G), y el DTG para construir un conjunto de datos más completo para la pirólisis del biosólido (S) que aquellos presentados por Dümpelmann *et al.* en un principio y luego por Chen y Jeyaseelan. Marias *et al.* utilizaron en un principio el modelo de estos últimos autores (ver ecuaciones (7)-(11)), incluida la expresión del tipo Arrhenius para la constante cinética (ver ecuación (1)). Este modelo no dió buenos resultados, lo cual los llevó a realizar una modificación en el modelo inicial, añadiendo una nueva etapa antes de la

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

formación del intermediario, en la cual se da la eliminación de una parte del gas ligero (G) (ver Figura 1- 3). Una vez añadida esta nueva etapa se puede construir el nuevo sistema de ecuaciones (ver ecuaciones (12)-(16)). Este modelo se ajustó por medio del software Easy Fit (R) haciendo uso de la técnica de los mínimos cuadrados.

Figura 1- 3. Modelo cinético en serie-paralelo del tipo global para la pirólisis de biosólido propuesto por Marias *et al.* [23].



Este modelo es muy completo, porque se cuantifican simultáneamente el alquitrán (T), el gas (G) y el biosólido (S) para realizar el respectivo ajuste de los datos experimentales a las ecuaciones propuestas. Esto conlleva a una mejoría notable en el modelo, ya que, los parámetros cinéticos del gas (G) y el alquitrán (T), se basan en valores experimentales. En contraste, los dos modelos anteriores no cuantificaron los productos volátiles de la pirólisis, y solamente se utilizaron los datos del TGA-DSC, conllevando a la especulación de los valores reales de estos parámetros.

Siguiendo el mismo procedimiento utilizado en el modelo de Dümpelmann, para obtener las expresiones cinéticas de cada componente (biosólido (S), Intermediario (I), char (C), tar (T) y gas (G)), se obtiene el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales:

$$\frac{dX_S}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_5)X_S \tag{12}$$

• ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

$$\frac{dX_I}{dt} = k_2X_S - (k_3 + k_4)X_I \quad (13)$$

$$\frac{dX_T}{dt} = k_1X_S \quad (14)$$

$$\frac{dX_G}{dt} = k_3X_I + k_5X_S \quad (15)$$

$$\frac{dX_C}{dt} = k_4X_I \quad (16)$$

1.1.4 Modelo de Othman *et al.*

El enfoque de estos autores con la pirólisis de lodos de aguas residuales es hacia la producción de aceite, por lo cual sus temperaturas de operación no son tan altas como en los trabajos anteriores, estas son 623, 673 y 723K. Para inferir el mecanismo de pirólisis, los autores determinan la cantidad producida y su dependencia con la temperatura de cada uno de los componentes: alquitrán (T), gas (G), y *char* (C). El gas (G) producido se obtuvo al restar los pesos del reactor antes y después de ventear los gases fuera del reactor. El *char* y el aceite de pirólisis se obtienen al disolver con hexano el remanente sólido en el reactor. Posteriormente, este material disuelto se filtra, obteniéndose el *char* en el filtrado y el aceite de pirólisis disuelto en el disolvente [31].

Posteriormente se realiza un análisis químico del gas, haciendo uso de dos herramientas, la primera, el acople GC-FID y el acople GC-TCD. Estas dos son complementarias, ya que la primera es ideal para detectar hidrocarburos de cadena plana C1–C6, y la segunda para la detección de hidrógeno, nitrógeno y compuestos como el monóxido de carbono y el dióxido de carbono, cuya detección con el FID es poco satisfactoria. De este modo, se lograron detectar compuestos químicos como el CO (23%) y el CO₂ (30%) con el acople GC-TCD y CH₄ (17%), C₂H₆ (10%) y C₃H₈ (7%) con el acople GC-FID. Además, se detectaron otras sustancias que representaban alrededor del 13% del gas producido [31]. Es curioso observar el porcentaje tan alto de los hidrocarburos de cadena corta, alrededor del 34%, quizás se deba a las temperaturas tan bajas de operación que favorecen la no descomposición de estos materiales. De otro lado, el 13% restante pudo obedecer a compuestos aromáticos [40], compuestos nitrogenados, o compuestos con azufre, los cuales no es posible detectarlos con los acoples antes mencionados.

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

El modelo cinético serie-paralelo para la pirólisis de biosólido del tipo global planteado por estos autores de acuerdo a los datos observados experimentalmente se puede ver en la Figura 1- 4. Este modelo, no está claro, porque según los experimentos, el char disminuye con el aumento de la temperatura mientras la producción de aceite y gas aumentan. Es decir, si fuese un mecanismo en serie, la producción de char sería más alta al aumentar la temperatura, puesto que gran parte de lo producido en el aceite de pirólisis se iría a la producción de char. Esto indica entonces, si se tiene en cuenta la producción de gas (G) también, en lugar de ser un mecanismo en serie, sería un mecanismo serie-paralelo como los planteados anteriormente. [7, 8, 23, 29]. .

Figura 1- 4. Modelo en serie del tipo global para la pirólisis de biosólido propuesto por Othman *et al.* [31].



Es importante aclarar que los autores utilizaron los valores del DSC para la obtención de las constantes cinéticas (tipo Arrhenius), basados en un trabajo anterior [30], pero no muestran los valores de estas y solo se limitan a dar la energía de activación, no comprobando en ningún momento si los valores obtenidos se acercan a los datos experimentales. Empero, este modelo y este trabajo si tuviera en cuenta la producción de gas (G) en forma paralela, con dos manantiales uno en el biosólido (S) y otro en el bioaceite (T), daría resultados muy similares a los ya obtenidos por otros autores [7, 8, 23, 29]. Tal y como se observa en la Figura 1- 5 este es similar a los modelos anteriores.

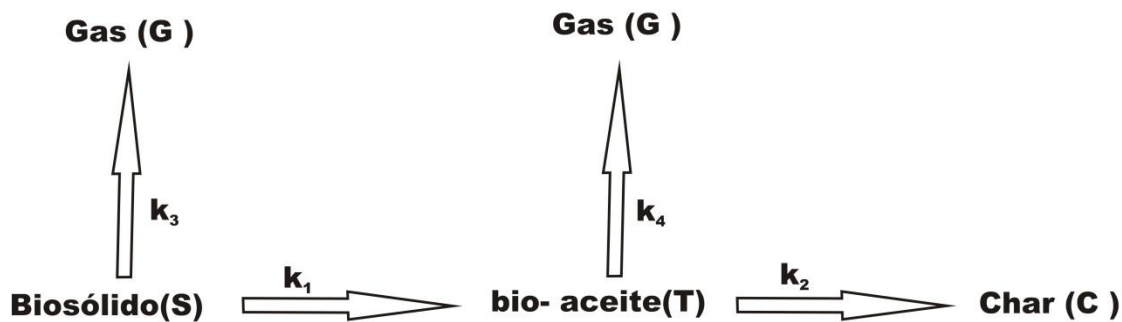
1.1.5 Modelo de Yan *et al.*

En este trabajo los autores plantean un modelo híbrido, parte cinético y parte termodinámico, para la descripción del proceso de pirólisis de lodos de aguas residuales (S). Para ello utilizan un acople TGA-FTIR con el fin de observar en línea lo que ocurre con la composición del gas (G) cuando cambia la masa del biosólido con la temperatura. El FTIR es una técnica muy útil cuando se requieren mediciones rápidas de la composición de un gas, ya que permite detectar compuestos tales como: CO₂, CO, CH₄, H₂O, ácidos, esterres, aldehídos y cetonas entre otros. Empero esta técnica no permite

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

medir H_2 , N_2 , H_2S ni hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH's por sus siglas en inglés), los cuales son la base de los alquitranes [40]. Este modelo tampoco cuantifica los alquitranes para la obtención de la cinética química, por lo tanto, solo se utilizan los valores del TGA, el cual da el cambio de fase del material, tal y como se dijo anteriormente.

Figura 1- 5. Modelo en serie-paralelo del tipo global para la pirólisis de biosólido. Modificación a la propuesta de Othman *et al.* [31].



Para la obtención de la cinética química de tipo global se utilizaron los datos del TGA junto con las ecuaciones (1), (17)-(19). Esta forma de obtener la cinética química de tipo global es relativamente sencilla, pues se grafican los datos de la conversión (X) arrojados por el TGA contra la temperatura (T) del proceso, obteniéndose la energía de activación E de la pendiente y el factor de frecuencia A del intercepto. Este método tiene el inconveniente del ensayo y error para obtener el orden correcto de la reacción, tomándose como el adecuado, aquel cuya gráfica (X vs T) sea la más recta. Además, si la descomposición del lodo presenta varias etapas (como el lodo seco S_D , varios intermediarios, etc.) se debe arbitrariamente trabajar con los datos (X vs T) de los intervalos de las etapas, lo cual hace el modelo muy forzado a los datos experimentales.

Los órdenes de reacción hallados para las etapas son del orden uno y al combinarlos con el modelo termodinámico es posible obtener un modelo del mecanismo de reacción muy similar a los observados de la **Figura 1- 1** a la **Figura 1- 1**. Este modelo como puede observarse es muy similar al planteado por Dümpelmann *et al.*, solo que no tiene en cuenta el alquitrán (T) y posee más etapas (ver Figura 1- 6). Si se reduce la cantidad de

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

etapas de este modelo, agrupando los dos componentes del biosólido (biosólido húmedo y biosólido seco) y agrupando los componentes intermediarios (intermediario 1 e intermediario 2), lo que conlleva al agrupamiento de las cuatro componentes del gas en solo dos de ellos, se obtiene uno con la misma cantidad de etapas al de Dümpelmann *et al.* (ver Figura 1- 7). Finalmente, no es adecuado utilizar esta cinética de tipo global para la pirólisis de lodo de aguas residuales en el modelo fisicoquímico, porqué matemáticamente no hay distinción de cada uno de los componentes, y solamente se le puede hacer seguimiento al biosólido.

Figura 1- 6. Modelo en serie-paralelo del tipo global para la pirólisis de biosólido planteado por Yan *et al.* [19].

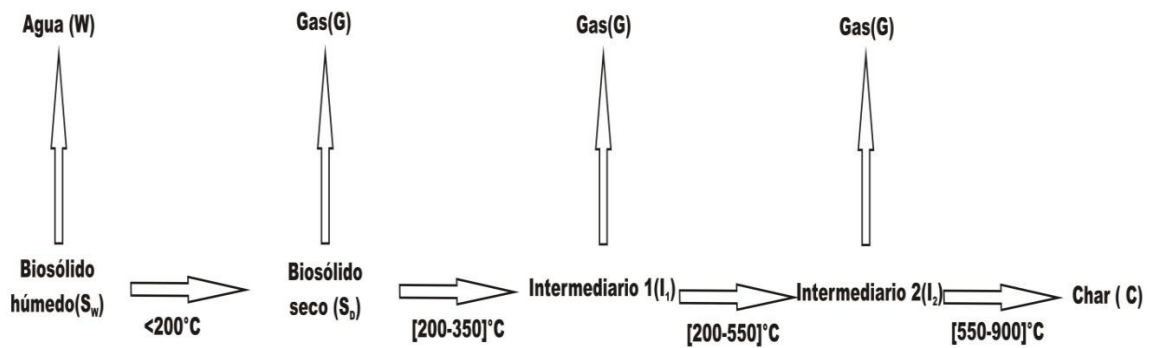
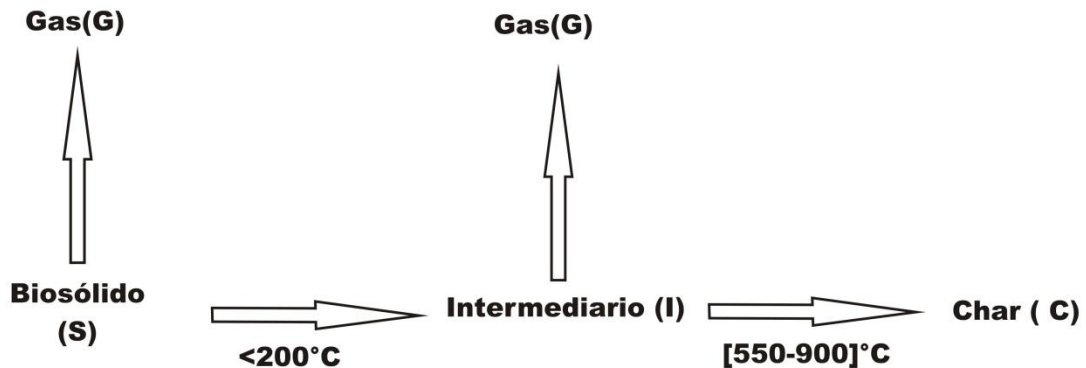


Figura 1- 7. Modelo en serie-paralelo del tipo global para la pirólisis de biosólido. Modificación al planteado por Yan *et al.*



- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

$$\ln \left[\frac{G(X)}{T^2} \right] = \ln \left(\frac{A \cdot R}{\beta \cdot E} \right) - \frac{E}{R \cdot T} \quad (17)$$

$$G(X) = -\ln(1 - X) \quad (18)$$

$$G(X) = \frac{1 - (1 - X)^{1-n}}{1 - n} \quad (19)$$

Cinéticas químicas en serie-paralelo del tipo global para la biomasa.

El propósito de esta sección es mostrar que en la literatura también se pueden encontrar modelos del tipo serie-paralelo para la biomasa [29, 41-43]. Estos modelos, servirán como ilustración para demostrar que la aproximación por componentes, es un método válido para simplificar el modelamiento de cinéticas químicas de materiales que emiten una cantidad indefinida de especies en el proceso de pirólisis. Las cinéticas examinadas aquí serán: la de Ranzi *et al.* y algunas basadas en la de Broido-Shafizadeh.

1.2.1 Modelo de Ranzi *et al.*

El trabajo realizado por estos autores consiste en comparar con resultados experimentales de ellos mismos y otros autores los resultados de un modelo matemático para la pirólisis de la biomasa, en el cual se tiene en cuenta, a parte de los fenómenos de transferencia de calor y de masa, la cinética química de la descomposición de la pirólisis. La forma como se obtienen los datos experimentales de los volátiles de la pirólisis de la biomasa, no se especifica claramente. Empero, se mencionan algunas técnicas comúnmente utilizadas en este tipo de experimentos como TGA, MS-GC, FTIR, entre otras. Además, se tiene en cuenta la medición de alquitranes, donde el monómero de la xilosa se toma como el más representativo en esta fracción [29]. Por lo general, para cálculos matemáticos de la degradación del componente del alquitrán, se toma un aromático como la especie más representativa [39, 44-47].

Comúnmente, la biomasa se considera como un material complejo que consta básicamente de tres componentes: celulosa, hemicelulosa y lignina. De acuerdo a lo anterior, cada uno de estos componentes es importante para describir el proceso de

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

pirólisis, por lo que, cada componente tiene su propia cinética serie-paralelo de tipo global. Estos mecanismos son como el mostrado en la **Figura 1- 8** para la celulosa, el cual tiene una forma muy similar a los presentados anteriormente para los biosólidos. Los mecanismos para la hemicelulosa y la lignina son más complejos que aquel ideado para la celulosa. La pirólisis de lignina requiere para su representación tomar tres componentes como los más representativos, estos son LIG-C, LIG-H, LIG-O (ver **Figura 1- 9**). De cada una de ellas se deriva un mecanismo en serie-paralelo de hasta ocho etapas, las cuales a su vez se acoplan a un mecanismo de degradación de hidrocarburos lo cual permite calcular las reacciones secundarias en la fase gaseosa. Esto es algo particular de este modelo, ya que los modelos para la pirólisis de biosólidos no simulan más allá de las etapas de desvolatilización y formación del char.

En el mecanismo de pirólisis de la celulosa (S) (ver **Figura 1- 8**), se puede ver que esta, inicialmente, se descompone en dos componentes: char y agua en forma de vapor (C_W) y celulosa activa (SA), de acuerdo a las reacciones químicas 1 y 2 respectivamente. Como se explicó anteriormente en el modelo de Dümpelmann, las cinéticas 1 y 2 corresponden a las flechas denotas con k1 y k2. La celulosa activa (SA), se descompone en levoglucosano (IL) y en productos de descomposición (T_G), los cual son solo gases ligeros y alquitrán. Siguiendo el análisis anterior, las cinéticas químicas corresponden a las 3 y 4.

Las formas matemáticas de las constantes cinéticas utilizadas son del tipo Arrhenius y Arrhenius modificada (ver ecuación (20)). La forma como se calcularon los valores de las constantes cinéticas se desconoce. Este trabajo sirve especialmente para ilustrar que en la pirólisis de biomasa también se utilizan los mecanismos de reacción en serie paralelo, tal y como se utilizan en la pirólisis de lodos de aguas residuales.

$$k_i = A_i * T * \exp\left(\frac{E_i}{R.T}\right) \quad (20)$$

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Figura 1- 8. Modelo cinético serie-paralelo de tipo global para la pirólisis de celulosa propuesto por Ranzi *et al.* [29].

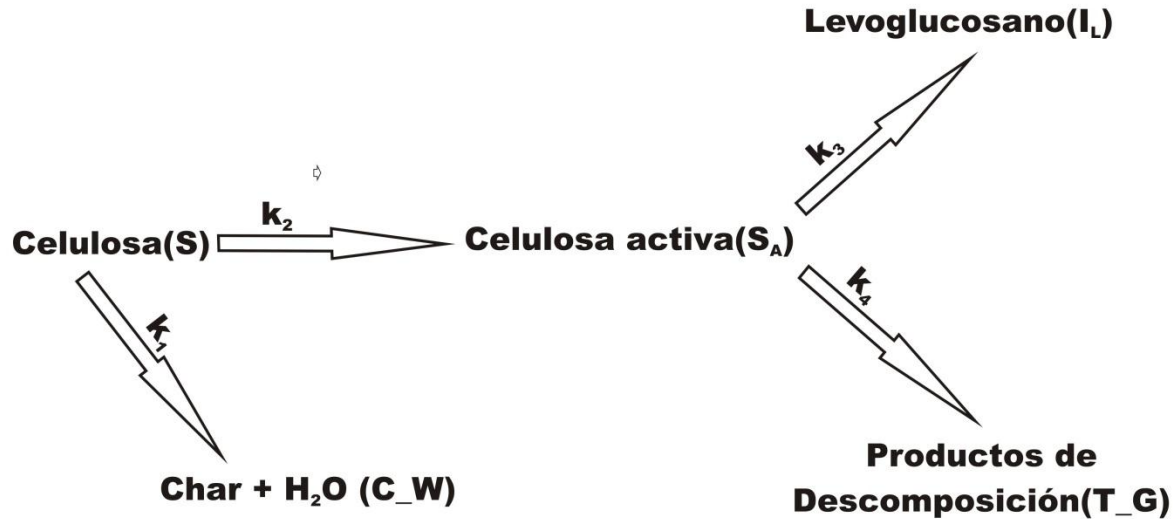
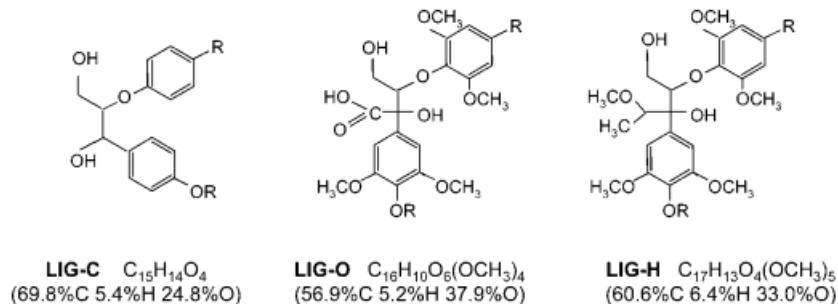


Figura 1- 9. Estructuras químicas de LIG-C, LIG-O, LIG-H [29]



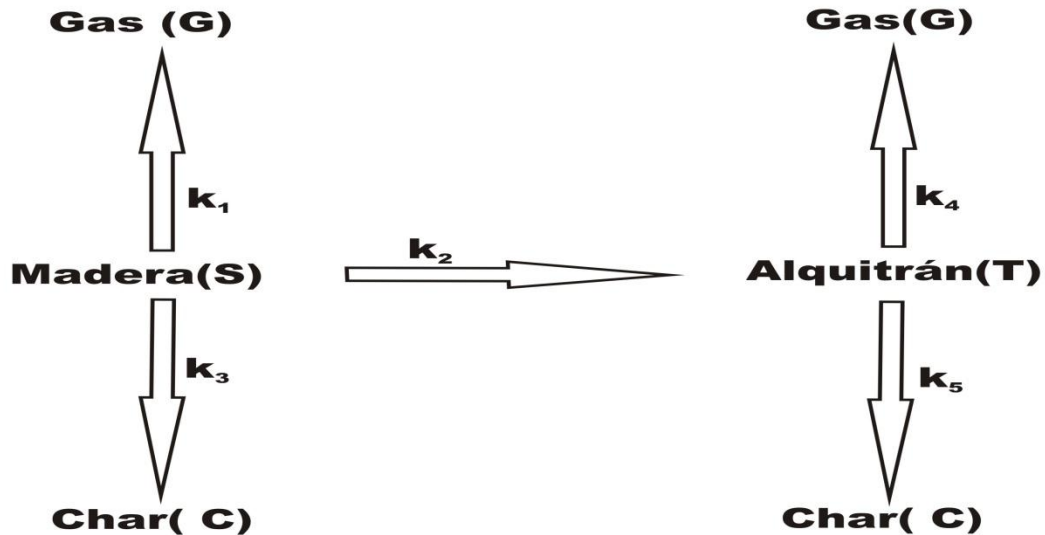
1.2.2 Modelos de descomposición de biomasa de Di Blasi, Broido-Shafizadeh, Varhegyi *et al.* y Papadikis.

El modelo de Di Blasi (ver Figura 1- 10) es del tipo fenomenológico y se desarrolla con el fin de conocer la forma en que se descompone una placa plana de biomasa sometida a diferentes flujos de transferencia de calor. La descomposición de la biomasa se modela usando un mecanismo serie-paralelo del tipo global que consta de dos etapas. La primera etapa describe la descomposición de la madera (S) en char (C), alquitrán (T) y

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

gas (G). Luego, la segunda etapa describe a su vez la descomposición del alquitrán (T) en char (C) y gas (G). Esta transformación del alquitrán (T) nuevamente en gas (G) y char (C) obedece a que se modeló la transformación de la madera (S) a nivel de poros.

Figura 1- 10: Modelo cinético para la pirólisis de biosólido propuesto por Di Blasi [41].



Este modelo se basa en aquel propuesto por Broido y Shafizadeh (ver Figura 1- 11), en el que la descomposición de la biomasa (S) sigue un mecanismo serie-paralelo del tipo global; donde, se forma en un inicio un intermediario llamado “celulosa activa” (S_A); esta “celulosa activa” (S_A) se descompone paralelamente en alquitrán (T) y en un sólido activo 1 (I_1); este sólido activo 1 (I_1), a su vez, se descompone en otros dos componentes sólidos intermediarios, sólido activo 2 (I_2) y sólido activo 3 (I_3), [43]. Varhegyi cuestionó la validez del modelo por la forma como se obtuvo. Este autor hizo una aproximación al modelo, basado en experimentos de descomposición de larga duración pero a bajas temperaturas [43]. Esto llevó a la modificación del modelo de Broido-Shafizadeh, produciéndose dos modelos alternativos, donde la “celulosa activa” (S_A) se eliminó del modelo en uno de ellos y en otro se eliminó además el sólido activo 2 (I_2). El intervalo de temperatura trabajado, [523K 643K], hace que los parámetros no se puedan utilizar en modelos fenomenológicos para validación experimental con otros materiales celulósicos cuyas curvas de calentamiento superen este intervalo, tal como el trabajo de Fushimi *et al.* para el bagazo de caña [27]. Sin embargo, Papadikis utilizó este tipo de modelo para

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

describir la cinética de descomposición de una placa de madera en un modelo tipo CFD [42], (ver Figura 1- 12).

Lo hecho por estos autores demuestra que los modelos serie-paralelo de tipo global se utilizan o se han utilizado para modelar cinéticas químicas de pirólisis de biomasa (S).

Figura 1- 11: Modelo cinético de Broido y Shafizadeh de la pirólisis de biomasa [43].

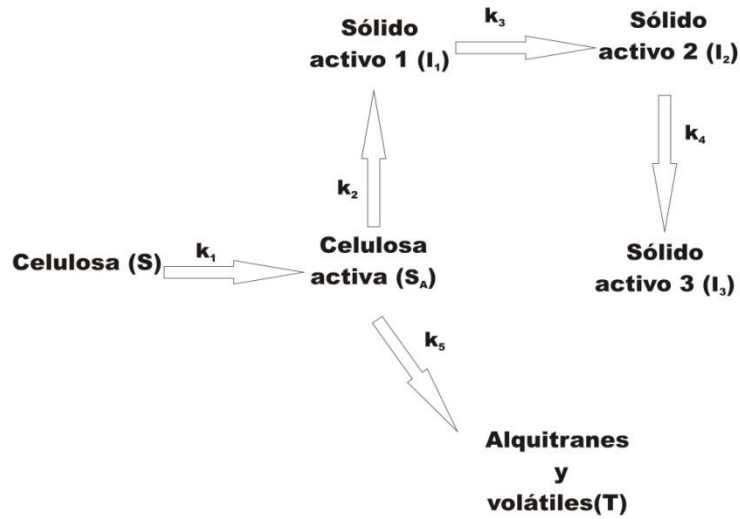
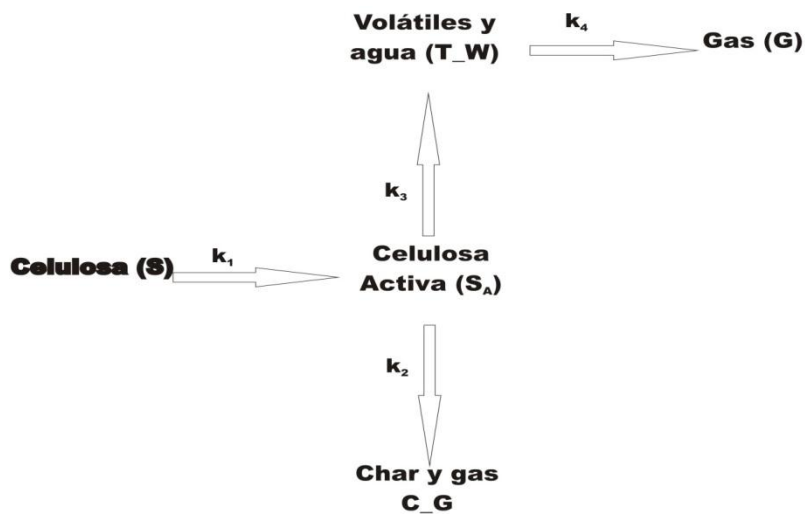


Figura 1- 12 Modelo cinético modificado de Broido y Shafizadeh para la pirólisis de biomasa [42].



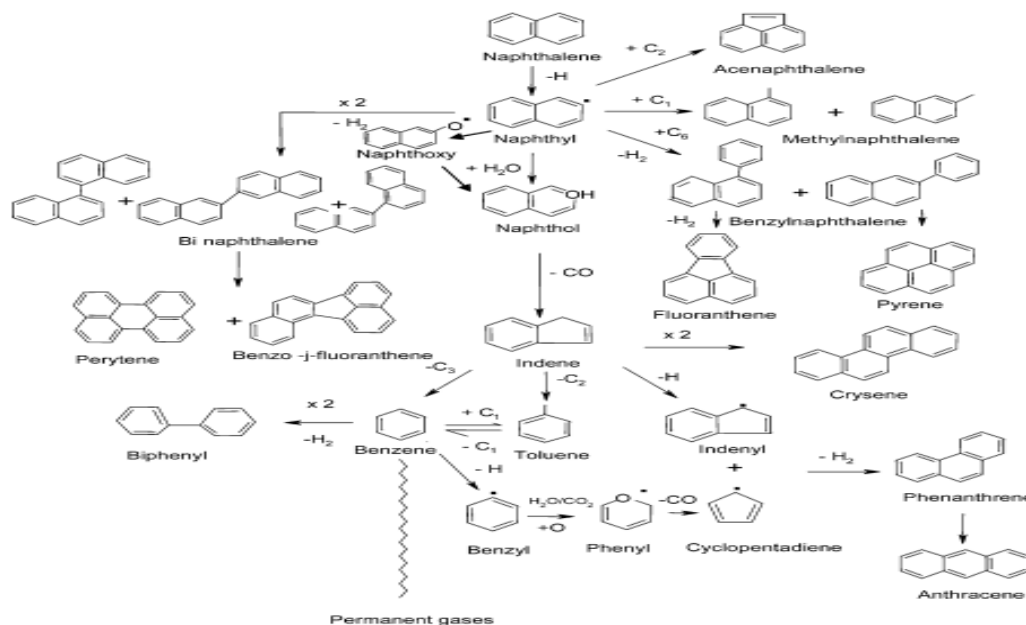
- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Deducciones de las cinéticas químicas en serie-paralelo de tipo global.

Como se pudo ver, las cinéticas químicas en serie-paralelo del tipo global, se utilizan para simplificar la complejidad del problema surgido cuando se desea modelar la pirólisis de materiales de composición compleja y/o desconocida como los biosólidos o la biomasa. La cantidad exacta de especies emitidas en el proceso de pirólisis del biosólido, aún, es desconocida, porqué, como se dijo anteriormente, la sola degradación de uno de los componentes del alquitrán (naftaleno) requiere alrededor de 146 ecuaciones cinéticas y alrededor de 20 especies diferentes [39]. En la

Figura 1- 13, se puede tener una idea de la cantidad de reacciones y especies surgidas en la degradación del alquitrán, si se tomase el naftaleno como compuesto base. De este modo, al plantear cinéticas químicas en serie-paralelo del tipo global, basado en un diagrama TGA-DSC como el de la Figura 1- 14, la cinética se basa en los cambios de fase registrados en estos diagramas, lo que permite trabajar con un número reducido de componentes sólidos (ver de la Figura 1- 1 a la Figura 1- 7).

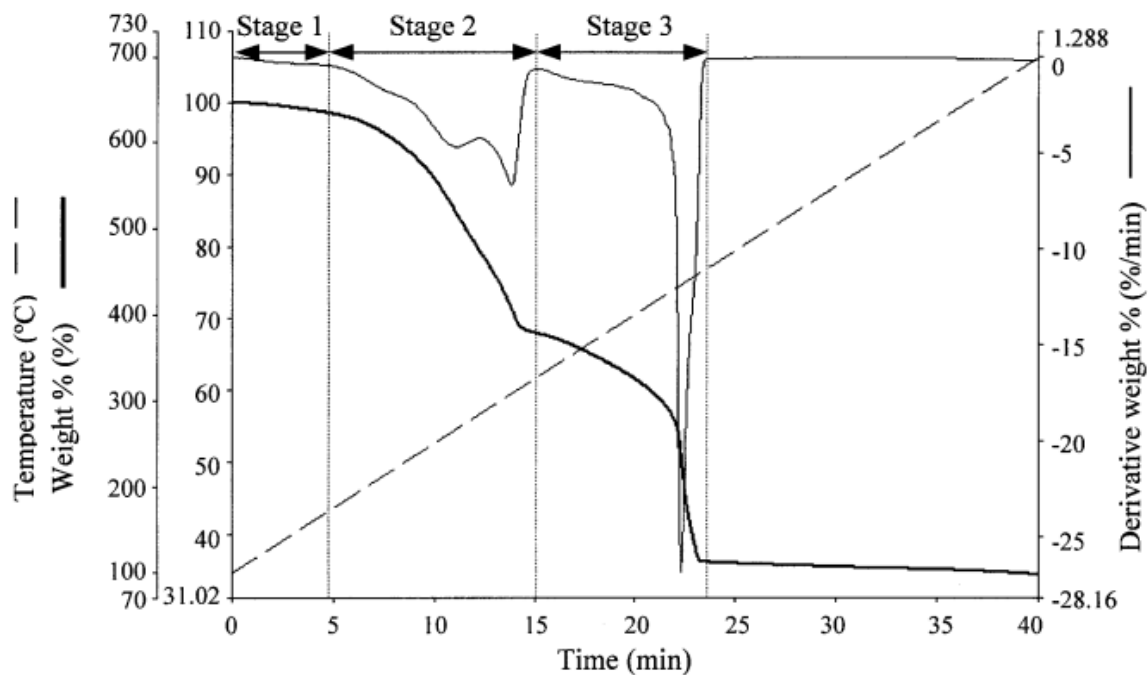
Figura 1- 13. Mecanismo de reacción de la descomposición del naftaleno. El naftaleno es usado como compuesto base para modelar la descomposición del alquitrán. Tomado de [45].



• ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

En el proceso de pirólisis de biosólidos, también ocurre emisión de gases ligeros y alquitranes. Esto indica, que en el desarrollo de esta clase de modelos se debe de cuantificar estos componentes también. Así, el modelo de Marias *et al.* surge como el más adecuado, ya que se realiza una cuantificación del alquitrán y los gases ligeros emitidos durante este proceso (ver Modelo de Marias *et al.*). Esto hace, que este modelo se pueda utilizar en un modelo físico-químico con menor porcentaje de error a si se utilizase uno como el de Chen y Jeyaseelan donde las cantidades de estos componentes no se tuvieron en cuenta para su desarrollo.

Figura 1- 14. Pérdida de masa y derivada de la pérdida de masa durante la pirólisis de Biosólido activado con $ZnCl_2$. Tomado de [7].



Es importante resaltar, la similitud entre las cinéticas de pirólisis desarrolladas para la biomasa y el biosólido, correspondientes a las del tipo serie-paralelo del tipo global. En éstas, se da la agrupación de especies en componentes y el número de etapas se determina por los resultados del TGA-DSC. Sin embargo, para la biomasa existe un nivel más avanzado de desarrollo de los mecanismos cinéticos, del tipo aquí mencionado, que

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

para el biosólido. Porque, hay cinéticas que permiten cuantificar algunas especies individuales, emitidas durante el proceso de pirólisis (ver sección 1.2).

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

2. Capítulo: Modelo matemático utilizado

Un modelo mecanístico de la pirólisis y gasificación ya sea de lodos de aguas residuales, biomasa, entre otros, debería enfocarse en cuatro aspectos representativos del proceso completo, además de la transferencia de masa y energía [29]:

- Caracterización de la biomasa.
- Pirólisis de biomasa o descomposición, que es, la descomposición del sólido en gases permanentes, vapores condensables (alquitrán) y residuo sólido (char).
- Reacciones secundarias de la fase gaseosa y las especies de los alquitranes.
- Gasificación y combustión del char, esto es, el conjunto completo de las reacciones heterogéneas de los gases con el residuo sólido.

El modelo matemático a utilizar es una modificación al propuesto por Marias y colaboradores [17]. Este modelo tiene como aspecto diferenciador que propone tres etapas durante el proceso de pirolisis: el primero es la eliminación de agua de la partícula, el segundo es la pirolisis y el tercero y último es la incineración de la partícula. Todas estas etapas se dilucidan con base a una partícula aislada, la cual se encuentra suspendida en el seno de un fluido por la acción ascendente de una corriente de aire, y donde el sistema (partícula-aire) se compone de un reactor confinado en un reactor cilíndrico.

Hipótesis.

Para llevar a cabo la deducción del modelo fue necesario realizar las siguientes suposiciones, las cuales se consideran como las más importantes.

- El lodo se considera como una partícula esférica y homogénea.
- El agua en la partícula existe en dos formas, libre en la superficie y enlazada.
- La partícula se compone de agua, ceniza y materia orgánica (volátil, intermedia y carbonizada).
- Solo se considera la partícula, reacciones ulteriores de los gases liberados durante la pirólisis no se tienen en cuenta.
- La transferencia de masa de los volátiles liberados durante la pirólisis se desprecia.
- La ceniza es químicamente inerte, por lo tanto, su masa es constante durante el tiempo.
- La densidad de la partícula varía con la liberación de agua ligada, así como con la partida de volátiles.
- La reducción del tamaño de partícula se debe a la eliminación de agua ligada y a la quema del carbonizado.
- La conducción térmica de la partícula es despreciable.
- T_R es igual a T_∞ :

El balance de energía sobre la partícula se hará basado en una partícula aislada en un reactor cilíndrico tal y como la que se muestra en la Figura 2 - 1. En esta figura podemos observar que la energía interna de la partícula se afecta debido a: el calor exterior, calor de convección y radiación; el calor que absorbe o pierde por las reacciones químicas, este se pondrá arbitrariamente como un calor que ingresa a la partícula; al calor de vaporización del agua, el cual conduce a una pérdida de energía de la partícula, lo cual indica un término negativo. Con las suposiciones anteriores tenemos que:

$$\frac{dE_{tot}}{dt} = E_{in} - E_{out} \quad (21)$$

Donde

$$E_{in} = \dot{Q}_{ext} + \dot{Q}_{rxn} \quad (22)$$

$$E_{out} = \dot{Q}_{dry} \quad (23)$$

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

$$\dot{Q}_{ext} = \dot{q}_{conv} + \dot{q}_{rad} \quad (24)$$

$$Q_{ext} = 4\pi r^2 [h(T_\infty - T_p) + \sigma\varepsilon(T_R^4 - T_p^4)] \quad (25)$$

Los dos términos de la ecuación (25) se pueden agrupar en la siguiente expresión,

$$\dot{Q}_{ext} = \dot{q}_{conv-rad} = h_t * A * (T_\infty - T_p) = h_t * 4\pi r_p^2 * (T_\infty - T_p) \quad (26)$$

h_t es un coeficiente global de transferencia de calor (radiación-convección) propuesto inicialmente por Prins y usado por Khiari *et al.* [17].

$$\dot{Q}_{rxn} = \dot{Q}_{comb} + \dot{Q}_{pyr} \quad (27)$$

La energía interna total de la partícula se puede expresar de la siguiente manera.

$$E_{tot} = m * C_v (T_f - T_{ref}) \quad (28)$$

Para un sólido su calor específico a volumen constante es aproximadamente igual a su calor específico a presión constante.

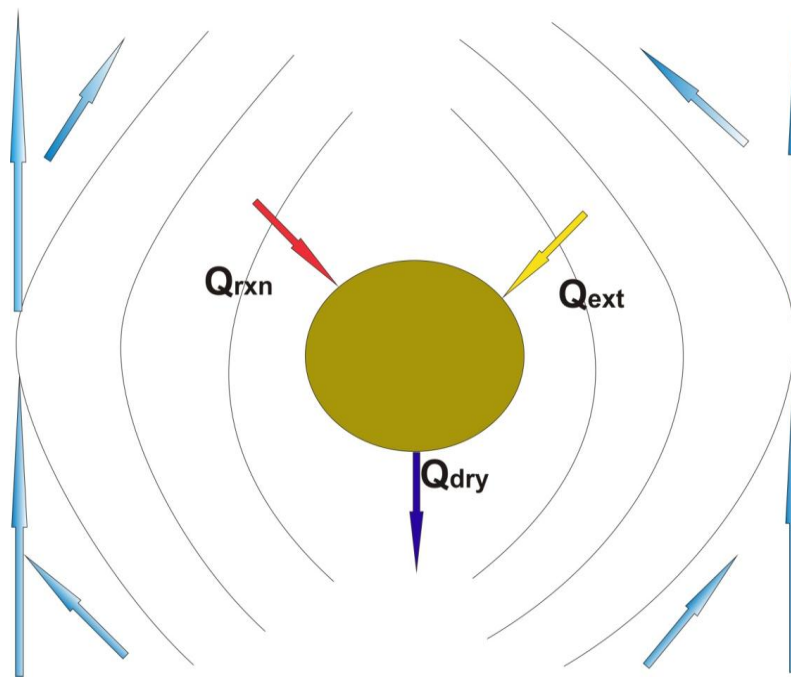
$$C_v \approx C_p \quad (29)$$

En este caso se tiene entonces que la energía interna de la partícula es igual a su entalpía.

$$E_{tot} = H_p = m * C_p (T_p - T_{ref}) \quad (30)$$

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Figura 2 - 1. Fuentes de calor de una partícula de lodo de aguas residuales en un lecho fluidizado.



Como la partícula se compone de agua y materia sólida, la capacidad calorífica de la misma se puede calcular como un promedio del peso específico de cada uno de estos componentes:

$$C_p = X_{mw} * C_{pw} + X_{ms} * C_{ps} \quad (31)$$

(31) en (30) tenemos

$$H_p = m * C_p (T_p - T_{Ref}) = m * (X_{mw} * C_{pw} + X_{ms} * C_{ps}) * (T_p - T_{Ref}) \quad (32)$$

X_{mw} y X_{ms} son las fracciones másicas del agua y la materia sólida respectivamente de la partícula de aguas residuales. La fracción másica del agua (X_{mw}) es la relación entre la masa total del agua (m_w) en la partícula y la masa total de la partícula (m). De igual

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

modo, la fracción másica del sólido (X_{ms}) es la relación entre la masa total del sólido en la partícula (m_s) y la masa total de la partícula (m). Las definiciones matemáticas de éstas, X_{mw} y X_{ms} , se muestran a continuación

$$X_{mw} = \frac{m_w}{m} \quad (33)$$

$$X_{ms} = \frac{m_s}{m} \quad (34)$$

Remplazando (34) y (33) en (32) tenemos que:

$$H_p = m * C_p(T_p - T_{Ref}) = \left(\underline{m} * \left(\frac{m_w}{\underline{m}} \right) * C_{pw} + \underline{m} * \left(\frac{m_s}{\underline{m}} \right) * C_{ps} \right) * (T_p - T_{Ref}) \quad (35)$$

$$H_p = (m_w * C_{pw} + m_s * C_{ps}) * (T_p - T_{Ref}) \quad (36)$$

Agrupemos ahora (22), (23) y (30) en (21), lo cual nos da:

$$\frac{dH_p}{dt} = Q_{ext} + Q_{rxn} - Q_{dry} \quad (37)$$

(36) en (37)

$$\frac{d\left((m_w * C_{pw} + m_s * C_{ps}) * (T_p - T_{Ref})\right)}{dt} = Q_{ext} + Q_{rxn} - Q_{dry} \quad (38)$$

Para desarrollar esta última expresión vamos a trabajar únicamente con la parte izquierda de esta, dejando invariante su parte derecha así:

$$\frac{d\left((m_w * C_{pw} + m_s * C_{ps}) * (T_p - T_{Ref})\right)}{dt} = \frac{d}{dt} [m_w * C_{pw} * T_p - m_w * C_{pw} * T_{Ref}] - \frac{d}{dt} [m_s * C_{ps} * T_p - m_s * C_{ps} * T_{Ref}] \quad (39)$$

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Aplicando ley distributiva y las leyes de las derivadas tenemos que:

$$\frac{d}{dt}(m_w * C_{pw} * T_p) = C_{pw} * T_p \frac{dm_w}{dt} + C_{pw} * m_w \frac{dT_p}{dt} \quad (40)$$

$$-\frac{d}{dt}(m_w * C_{pw} * T_{Ref}) = -C_{pw} * T_{Ref} \frac{dm_w}{dt} \quad (41)$$

$$\frac{d}{dt}(m_s * C_{ps} * T_p) = C_{ps} * T_p \frac{dm_s}{dt} + C_{ps} * m_s \frac{dT_p}{dt} \quad (42)$$

$$-\frac{d}{dt}(m_s * C_{ps} * T_{Ref}) = -C_{ps} * T_{Ref} \frac{dm_s}{dt} \quad (43)$$

Las ecuaciones (40)-(43) son la expansión de la parte izquierda de la ecuación (38). Por lo tanto, reincorporando estas ((40) -(43)) a (38) nos da la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} C_{pw} * T_p \frac{dm_w}{dt} + C_{pw} * m_w \frac{dT_p}{dt} - C_{pw} * T_{Ref} \frac{dm_w}{dt} + C_{ps} * T_p \frac{dm_s}{dt} \\ + C_{ps} * m_s \frac{dT_p}{dt} - C_{ps} * T_{Ref} \frac{dm_s}{dt} \\ = \dot{Q}_{ext} + \dot{Q}_{rxn} - \dot{Q}_{dry} \end{aligned} \quad (44)$$

Despejando la derivada de la temperatura con el tiempo y agrupando términos semejantes se llega a la siguiente expresión:

$$\frac{dT_p}{dt} = \frac{\dot{Q}_{ext} + \dot{Q}_{rxn} - \dot{Q}_{dry} - C_{pw}(T_p - T_{ref}) \frac{dm_w}{dt} - C_{ps}(T_p - T_{ref}) \frac{dm_s}{dt}}{m_w C_{pw} + m_s C_{ps}} \quad (45)$$

La ecuación (45) es una expresión general donde m_s y su respectiva derivada pueden ser cualquier tipo de biomasa cuya cinética de pirólisis sea del tipo serie paralelo con el fin de

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

que se pueda implementar en este modelo. T_R , T_∞ , T_P , son las temperaturas del reactor, el aire que rodea la partícula, y la partícula.

T_{Ref} es la temperatura de referencia y m_s es la masa sólida de la partícula, cuya expresión para el biosólido es:

$$m_s = m_{OM} + m_I + m_{CH} + m_{ash} \quad (46)$$

C_{ps} , es el calor específico del sólido y su valor está fijo en 1350 J/kg.K [24]. Los términos cuya nomenclatura no se describan justamente después de la ecuación, se describen en la lista de símbolos y abreviaturas donde se encuentra una tabla con la nomenclatura de todas las variables y otras con los parámetros utilizados.

Eliminación de agua

De acuerdo con el análisis de contenidos de agua de biosólidos de plantas de tratamiento de aguas residuales en Europa, se ha determinado hasta un 90% de contenido de ésta [4]. Consecuentemente, esta etapa es la primera en presentarse durante el proceso, en la cual la partícula aumenta su temperatura desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de ebullición del agua (T_{eb}) [1]. De este modo, cuando la partícula tiene una temperatura menor que la temperatura de ebullición del agua, el flujo de agua (F_{mw}) se da por la diferencia de concentración entre la superficie de la partícula y el ambiente que la rodea. Si la partícula, se encuentra a la temperatura de ebullición del agua, todo el calor que recibe del exterior y aquel de combustión se consumen para evaporar el agua (ver Tabla 2- 1). Por otra parte, para el agua ligada, la concentración de saturación en la superficie (ρ_{wsat}) de la partícula es menor que la concentración de saturación del agua (ρ_{wvap}), y esto está determinado por el coeficiente de actividad del agua en la partícula (a_w), cuando este coeficiente es menor que uno el agua se encuentra ligada [48]. En este caso, la entalpía de desorción debe de considerarse en el balance de energía (ver Figura 2 - 1). Esta forma de abordar la eliminación del agua en el problema está basada en el trabajo de Vaxelaire y Puggiali [24], como consecuencia de la falta de una cinética de secado confiable en la literatura para los lodos de aguas residuales [20]. Además, esto puede llevar al modelo a encontrar agua en la partícula más allá de la temperatura de

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

ebullición del agua a presión atmosférica (373 K), donde este comportamiento ha sido reportado experimentalmente por Arlabosse y Chitu [20]

Tabla 2- 1. Expresiones del flux de agua, para el agua libre y el agua ligada durante la evaporación y la ebullición.

T	Agua libre
T < Teb	$F_{m,w}^{libre, Tp} = 4\pi r^2 K_m (\rho_w^{sat} - \rho_w^\infty)$
T = Teb	$F_{m,w}^{libre, Teb} = \frac{Q^{ext} + Q^{reac}}{\Delta H_w^{vap}}$
T	Agua ligada
T < Teb	$F_{m,w}^{ligada, Tp} = 4\pi r^2 K_m (\rho_w^{vap} - \rho_w^\infty)$
T = Teb	$F_{m,w}^{ligada, Teb} = \frac{Q^{ext} + Q^{reac}}{\Delta H_w^{vap} + \Delta H_w^{des}}$

$$\rho_w^{vap} = a_w \rho_w^{sat} \quad (47)$$

■ Pirólisis

De acuerdo con lo planteado anteriormente en el capítulo 1, el modelamiento de la pirólisis de biosólidos, se puede realizar adecuadamente por medio de un mecanismo de reacción en serie-paralelo del tipo global. El mecanismo más adecuado para este fin es el de Marias *et al.* (ver Figura 2 - 2). Los flujos másicos de los componentes de este mecanismo son: $F_{om}(S)$, $F_{Tar}(T)$, $F_{gas}(G)$, $F_l(l)$ y $F_{char}(C)$. A continuación, se muestran las expresiones matemáticas de cada uno de estos flujos.

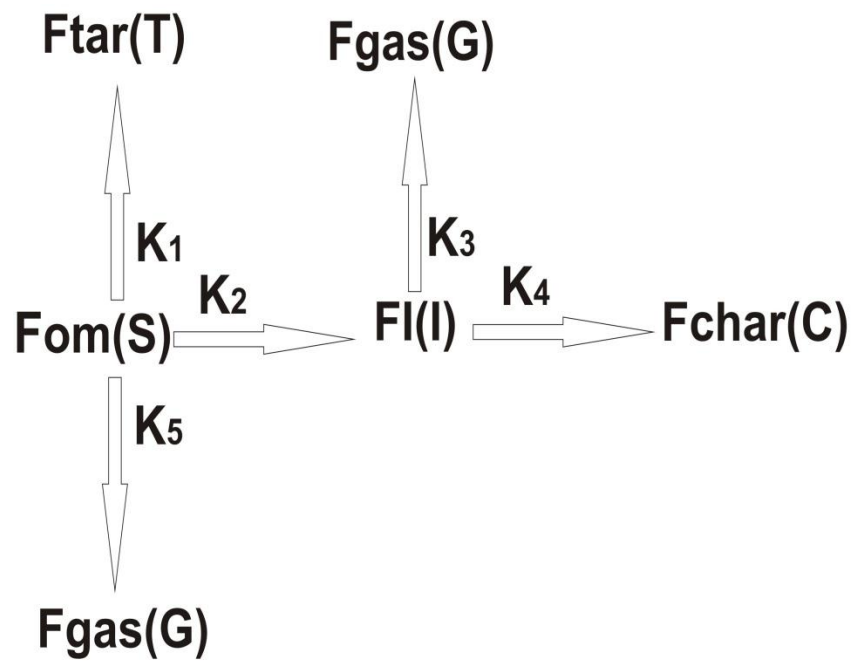
$$F_{OM} = -m_{OM}^0 X_{om} * k_1 + k_2 + k_5 \quad (51)$$

- Flujo másico del char (C) producido.
- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

$$F_{char} = k_4 m_{OM}^0 X_I \tag{52}$$

Suponiendo que el tamaño de la partícula permanece constante durante la pirólisis primaria y secundaria, se tiene que los flujos másicos de los diferentes compuestos se expresan así:

Figura 2 - 2. Modelo cinético resumido para la pirólisis de biosólido propuesto por Marias *et al.* [23].



- Flujo másico producido del alquitrán (T) en la pirólisis.

$$F_{Tar} = k_1 m_{OM}^0 X_{OM} \tag{48}$$

- Flujo másico del gas (G) producido en la pirólisis.

$$F_{Gas} = k_5 m_{OM}^0 X_{OM} + k_3 m_{OM}^0 X_I \tag{49}$$

- Flujo másico producido del intermediario (I).

^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

$$F_I = k_2 m_{OM}^0 X_{OM} - k_3 m_{OM}^0 X_I - K_4 m_{OM}^0 X_I \quad (50)$$

- Flujo másico del cambio en la cantidad de la materia orgánica (S o OM).

$$F_{OM} = -m_{OM}^0 X_{om} * (k_1 + k_2 + k_5) \quad (51)$$

- Flujo másico del char (C) producido.

$$F_{char} = k_4 m_{OM}^0 X_I \quad (52)$$

En estas expresiones k_i es la constante cinética de las reacciones de la pirólisis, m_{OM}^0 es la masa inicial de materia orgánica (biosólido), X_i es la fracción normalizada del componente I ($X_i = m_i/m_{OM}^0$).

Para la pirólisis primaria los flujos de calor que se tienen son:

$$Q_{Pyr1} = F_{Tar} \Delta_r H_1 + F_{I,k2} \Delta_r H_2 + F_{Gas,k5} \Delta_r H_5 \quad (53)$$

Para la pirólisis secundaria los flujos de calor que se tienen son:

$$Q_{pyr2} = F_{Gas,k3} \Delta_r H_3 + F_{Char} \Delta_r H_4 \quad (54)$$

De acuerdo a los datos encontrados por Dümpelmann *et al.*, en sus experimentos con lodos de aguas residuales usando TGA-DSC, se pueden despreciar los calores de reacciones de la cinética de pirólisis, dado que estos arrojaron un valor inferior al calor específico del material (lodo de aguas residuales) [8].

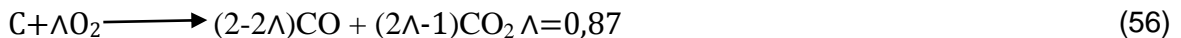
- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Combustión del *Char*

La combustión del carbonizado es una etapa crucial en este proceso, y su expresión depende en gran medida de la transferencia de masa del aire a la partícula. Sriramulu recomienda esta expresión que combina la transferencia de masa con la cinética química [49].

$$F_{\text{char}}^{\text{Comb}} = 4\pi r^2 \rho_{\infty} y_{O_2}^{\infty} \left(\frac{\beta k_s k_m}{\Lambda k_s + k_m} \right) \quad (55)$$

En esta expresión ρ_{∞} es la densidad del aire, $y_{O_2}^{\infty}$ es la concentración de oxígeno en la atmósfera circundante, k_m es la transferencia de masa, k_s es la constante cinética, β corresponde a la relación molar carbono oxígeno, y Λ es el coeficiente estequiométrico de la siguiente reacción química:



El coeficiente estequiométrico (Λ), fue calculado experimentalmente por Prins y van Swaaij [50]. Estos dos autores, midieron las temperaturas de combustión de partículas de grafito y las compararon con una temperatura obtenida en un modelo. La temperatura en el modelo dependía directamente de la relación de composiciones de CO y CO₂ (Λ) al final del proceso. Luego el modelo se optimizó con base en los resultados experimentales y el valor más acertado de Λ fue 0.87.

Definida la expresión del flujo másico de la combustión del char, podemos expresar el calor de combustión de este como:

$$Q_{\text{comb}} = F_{\text{char}}^{\text{Comb}} \Delta_r H_C \quad (57)$$

Al lado derecho de esta expresión $\Delta_r H_C$ es la entalpía de combustión del carbonizado.

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Balance Global de Materia

Los balances de masa se derivan al seguir la evolución de los diferentes componentes (agua (W), alquitrán (T), gas (G), materia orgánica (OM), char (C) y ceniza (ash) de acuerdo al modelo para la pirolisis planteado arriba ver (Figura 1- 1-Figura 1- 3).

$$\frac{dm_W}{dt} = -Fm_W^{free,T} - Fm_W^{free,Teb} - Fm_W^{ligada,T} - Fm_W^{ligada,Teb} \quad (58)$$

$$\frac{dm_{OM}}{dt} = F_{OM} \quad (59)$$

$$\frac{dm_{Tar}}{dt} = F_{Tar} \quad (60)$$

$$\frac{dm_I}{dt} = F_I \quad (61)$$

$$\frac{dm_{gas}}{dt} = F_{gas} \quad (62)$$

$$\frac{dm_{CH}}{dt} = F_{char} - F_{char}^{Comb} \quad (63)$$

$$\frac{dm_{ash}}{dt} = 0 \quad (64)$$

Para el cálculo del cambio del radio de la partícula con el tiempo se asume que este cambia únicamente con la eliminación del agua libre y la combustión del carbonizado, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$4\pi\rho_p r^2 \frac{dr}{dt} = \frac{dm_W^{libre}}{dt} + \frac{dm_{CH}}{dt} \quad (65)$$

Por otro lado, para el cálculo del cambio de la densidad de la partícula se asume que esta cambia con la eliminación del agua ligada, la materia orgánica o el intermediario. De este modo obtenemos la siguiente expresión:

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{d\rho_P}{dt} = \frac{dm_w^{bound}}{dt} + \frac{dm_{OM}}{dt} + \frac{dm_I}{dt} \tag{66}$$

En este caso se hace una aproximación razonable para obtener la expresión para el diámetro y la densidad, ya que esta última se toma prácticamente como constante en el tiempo, de no ser así se necesitaría otra expresión para relacionar a ambas, ya que la suma de estas dos ecuaciones (65) y (66) da el cambio de masa con el tiempo.

Gasificación del *Char* y consumo del alquitrán.

La gasificación del char es un proceso que se da en simultáneo con la combustión del mismo. Los datos para el cálculo de los coeficientes cinéticos de gasificación con CO₂ y H₂O, se encuentran consignados en la Tabla A-10. Para este proceso, se hará uso de las expresiones propuesta por Di Blasi para la transformación química del alquitrán (T) en gas (G) y *char* (C) [41]. Las reacciones de oxidación del char (C) con el O₂ y de gasificación del mismo con CO₂ y H₂O adicionarán material al componente gas en detrimento del propio char (C) (ver Tabla 2- 2).

Tabla 2- 2. Principales reacciones de gasificación, tomado de [51].

Reacción	Nombre
$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$	Oxidación
$C + 1/2 O_2 \rightleftharpoons CO$	Oxidación parcial
$C + CO_2 \rightleftharpoons CO + H_2$	Boudouard
$C + H_2O \rightleftharpoons 2 CO + H_2$	Agua gas
$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$	Metanización
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	Reacción shift del agua
$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	Reformado por vapor

Para calcular el consumo del char por la acción del CO₂ y el H₂O, se hará uso de la analogía de circuito eléctrico propuesto por Baum and Street [52] y usada por otros autores para el consumo del char cuando éste está limitado tanto por la difusión como por la cinética química [38, 53].

$$F_{Char_WGS} = \Pi A_P \rho_P X_C K_{H_2O} \tag{67}$$

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

$$F_{Char_CO2} = \Pi A_p \rho_p X_C K_{CO2} \quad (68)$$

$$K_{H2O} = \frac{K_m K_{SH2O}}{K_m + K_{SH2O}} \quad (69)$$

$$K_{CO2} = \frac{K_m K_{SCO2}}{K_m + K_{SCO2}} \quad (70)$$

En aras de que haya homogeneidad dimensional, las siguientes transformaciones son necesarias.

$$\frac{1}{m} \frac{dm}{dt} = \dot{\gamma} \quad (71)$$

$$\dot{\gamma} = K_{SH2O} P_{H2O} \quad (72)$$

$$\frac{1}{A_C} \frac{dm}{dt} = \frac{\gamma m}{A_C} = \dot{\gamma} \rho \frac{4}{3} \pi r_p^3 = \int \dot{\gamma} \rho 4\pi r^2 d^1r \rightarrow \dot{\gamma} \rho r_p \quad (73)$$

$$\frac{1}{\rho A_C} \frac{dm}{dt} = \dot{\gamma} r_p = K_{SH2O} = K_{SH2O} P_{H2O} r_p \quad (74)$$

El cálculo de las presiones parciales del H₂O y del CO₂ se explica en el Anexo: Parámetros del Modelo. Por otra parte, las expresiones del consumo del alquitrán se expresan de la siguiente forma:

$$F_{Tar_Gas} = K_{Tar_Gas} \cdot X_{Tar} \cdot m_{OM}^0 \quad (75)$$

$$F_{Tar_Char} = K_{Tar_Char} \cdot X_{Tar} \cdot m_{OM}^0 \quad (76)$$

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

El calor de reacción (Q_{reac}) de las reacciones anteriores se debe tener en cuenta en el balance de energía global. Una forma de expresarlo matemáticamente es:

$$\Delta H_{Tar\ Char} = F_{Tar\ Char} * \Delta H_{Tar_Char} \quad (77)$$

$$\Delta H_{Tar\ Gas} = F_{Tar\ Gas} * \Delta H_{Tar_Gas} \quad (78)$$

Los valores de Δ_{Tar_Char} y Δ_{Tar_Gas} fueron propuestos por Di Blasi y se encuentran en el Anexo: Parámetros del Modelo.

El nuevo conjunto de ecuaciones para la masa sólida y húmeda queda entonces así:

$$\frac{dm_W}{dt} = -F_{m_W}^{\text{free,T}} - F_{m_W}^{\text{free,Teb}} - F_{m_W}^{\text{ligada,T}} - F_{m_W}^{\text{ligada,Teb}} \quad (79)$$

$$\frac{dm_{OM}}{dt} = F_{OM} \quad (80)$$

$$\frac{dm_{Tar}}{dt} = F_{Tar} - F_{Tar_Gas} - F_{Tar_Char} \quad (81)$$

$$\frac{dm_I}{dt} = F_I \quad (82)$$

$$\frac{dm_{gas}}{dt} = F_{gas} + F_{Tar_Gas} + F_{Char_WGS} + F_{Char_CO2} + F_{char}^{\text{Comb}} \quad (83)$$

$$\frac{dm_{CH}}{dt} = F_{char} + F_{Tar_Char} - F_{char}^{\text{Comb}} - F_{Char_WGS} - F_{Char_CO2} \quad (84)$$

$$\frac{dm_{ash}}{dt} = 0 \quad (85)$$

■ Estrategia de solución

El modelo matemático final, es un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO) de primer orden. Las EDO que componen el cuerpo principal del problema son; EDO (45), correspondiente a la temperatura de la partícula (T_p); EDO(65), correspondiente al radio de la partícula (r_p); EDO (66) correspondiente a la densidad de la partícula (ρ_p); EDO (79) a EDO (85) corresponden a los productos emitidos y formados durante el

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

proceso de la pirólisis de acuerdo a una cinética química en serie-paralelo del tipo global. Como el sistema de EDOs, para valores muy pequeños de r_p , trabaja con valores muy pequeños de la masa de biosólido, del orden de $1.0e-6$ kg e inferiores en magnitud. Además, por lo regular se estipula un criterio de convergencia inferior a $1.0e-13$, lo que conlleva a valores computados, por cada paso de integración, de $1.0e-18$ e inferiores. Esta situación causa inestabilidad y tiempos de computación largos para alcanzar la convergencia del problema. Para soslayar este problema, se normalizan las ecuaciones al dividir todas ecuaciones que correspondan, por la masa inicial de material orgánico (m_{OM}^0). Esta normalización, hace que la masa de materia orgánica (m_{OM}) se compute entre 0 y 1, disminuyendo de manera considerable el tiempo computacional.

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

3. Desarrollo de los números adimensionales para la pirólisis, gasificación, combustión y el secado de una partícula de biosólido.

El propósito de este capítulo, es mostrar el análisis dimensional llevado a cabo sobre las ecuaciones de Bamford *et al* [25] y de Khiari *et al.* [17]; con el fin de apreciar las dinámicas intrínsecas que ocurren en las etapas de gasificación de una partícula de biosólido (secado, pirólisis, gasificación y combustión). Este análisis dimensional, basado en los tiempos en los que ocurre cada etapa, da como resultado los siguientes números adimensionales: número de secado para el caso donde la conducción domina el proceso de secado (D_{TK}), número de secado para el caso donde la convección domina el proceso (D_{TH}) de secado, número de pirólisis para la materia orgánica (Py_{OM}), número de pirólisis para el intermediario Py_I , número de pirólisis para el char Py_{Char} , número de combustión (N_{Comb}), número de gasificación cuando se usa el CO_2 como agente gasificante ($NGas_{CO_2}$), número de gasificación cuando se usa vapor de agua como agente gasificante ($NGas_{H_2O}$). Estos números como se verá en el Capítulo: Resultados de la simulación”, permiten establecer cuantitativamente y cualitativamente cuál etapa es la que domina en el proceso de gasificación en un intervalo o tiempo dado.

La deducción de los números adimensionales, se hará de la siguiente manera; en primer lugar, se deducirá el número de pirólisis (Py) propuesto por Pyle y Zaror [25] basados en el trabajo de Bamford *et al*; en segundo lugar, se deducirán los números de secado (D_{TH} y D_{TK}) y de combustión (N_{Comb}) basados en la ecuación de energía para este problema (ver ecuación (45)); en tercer lugar, se deducirán los números adimensionales que corresponden a la pirólisis (Py_{OM} , Py_I , Py_{Char}); en cuarto y último lugar, se hará una

aproximación a los números de gasificación, con base en la ecuación de consumo y generación de char (ver ecuación (84)).

■ Número de pirólisis (Py), aproximación de Pyle y Zaror [25].

Para deducir este número, se partirá, como se dijo anteriormente, de la ecuación de Bamford *et al.*, el cuál también es llamado el modelo distribuido general [25].

$$\frac{\partial(\rho C_p T)}{\partial t} = K \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{b-1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \Delta H r \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right) \quad (86)$$

La segunda expresión de la derecha, denota un cambio de la densidad de la partícula con el tiempo, indicando una expresión de transformación, la cual se puede expresar como una cinética del tipo Arrhenius así:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = k(\rho - \rho_\infty) = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) (\rho - \rho_\infty) \quad (87)$$

Un análisis dimensional de la ecuación (86) se presenta a continuación:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{s} \left(\rho \left[\frac{kg}{m^3} \right] \cdot C_p \left[\frac{j}{kgK} \right] \cdot T [K] \right) \\ = K \cdot \left[\frac{W}{m \cdot K} \right] \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \left[\frac{K}{m^2} \right] + \frac{b-1}{r} \left[\frac{1}{m} \right] \frac{\partial T}{\partial r} \left[\frac{K}{m} \right] \right) + \Delta H r \frac{j}{kg} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right) \frac{kg}{s \cdot m^3} \end{aligned} \quad (88)$$

Remplazando (87) en (88) y multiplicando esta expresión por r^2/K se obtiene:

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

$$\frac{\partial \left(\frac{r^2 \cdot \rho \cdot C_p}{K} T \right)}{\partial t} = r^2 \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{b-1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{r^2}{K} \Delta H r \times \tilde{k} (\rho - \rho_\infty) \quad (89)$$

El análisis dimensional de esta última ecuación produce

$$\frac{\partial \left(\frac{r^2 \cdot \rho \cdot C_p}{K} T \left[\frac{m^2 \frac{kg}{m^3} \frac{J}{kgK}}{\frac{J}{s \cdot m \cdot K}} \right] \right)}{\partial t [s]} [K] \quad (90)$$

$$= r^2 [m^2] \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \left[\frac{K}{m^2} \right] + \frac{b-1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \left[\frac{K}{m^2} \right] \right) + \frac{r^2}{K} \Delta H r \times \tilde{k} (\rho - \rho_\infty) [K]$$

Las expresiones señaladas en la ecuación (90) las denominaremos de izquierda a derecha como tiempo térmico (τ_T) y el inverso del tiempo cinético ($1/\tau_k$):

$$\tau_T = \frac{r^2 \cdot \rho \cdot C_p}{K} [s] \quad (91)$$

$$\tau_k = \frac{1}{k} \quad (92)$$

Al multiplicar la ecuación (90) por el inverso del tiempo térmico (τ_T^{-1}), luego por el tiempo cinético (τ_k) y reordenando un poco la ecuación, se obtiene:

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

$$\frac{\partial(T) 1}{\partial t} \frac{1}{k} [K] = \left(\frac{\partial^2 T}{\partial \left(\frac{\rho \cdot C_p \cdot r^2 \cdot k}{K} \right)} + \frac{b-1}{2} \frac{\partial T}{\partial \left(\frac{\rho \cdot C_p \cdot r^2 \cdot k}{K} \right)} \right) [K] + \frac{\Delta H r}{\rho C_p} \cdot (\rho - \rho_\infty) [K] \quad (93)$$

La expresión en el denominador de la derivada es el número de pirólisis inverso. El número de pirólisis no es más que la razón entre el tiempo cinético (τ_k) y el tiempo térmico por la conducción (τ_T):

$$Py = \frac{\tau_k}{\tau_T} = \frac{K}{r^2 \cdot \rho \cdot C_p \cdot k} \quad (94)$$

El álgebra de números adimensionales permite multiplicar esta expresión por otro número adimensional sin lugar a cometer un error de unidades. De este modo, se puede multiplicar el número de pirólisis Py por el número de Biot (Bi) y obtener así un número de pirólisis modificado, donde la etapa dominante es la transferencia de calor externa.

$$\acute{P}y = Py \cdot Bi = \frac{K}{r^2 \cdot \rho \cdot C_p \cdot k} \times \frac{h \cdot r}{K} = \frac{h}{r \cdot \rho \cdot C_p \cdot k} \quad (95)$$

■ Números adimensionales de secado (D_{TK} , D_{TH}) y de combustión (N_{Comb})

En este aparte, se hará énfasis en los números adimensionales de secado (D_{TK} , D_{TH}) y de combustión (N_{Comb}). Estos números adimensionales, se deducirán con base en un análisis dimensional realizado a la ecuación de energía (ver ecuación (45)). Al realizar dicho análisis a esa ecuación; similar al desarrollado en la ecuación (86), se obtienen de igual manera unas relaciones adimensionales que dan cuenta de las cinéticas intrínsecas

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

presentes en todo el proceso de gasificación (secado, pirólisis, gasificación y combustión).

$$\frac{dT_P [K]}{dt [s]} = \frac{Q_{ext} \left[\frac{j}{s} \right] + Q_{rxn} \left[\frac{j}{s} \right] - Q_{dry} \left[\frac{j}{s} \right] - C_{pw} \left[\frac{j}{kg \cdot K} \right] (T_P - T_{ref}) [K] \frac{dm_w [kg]}{dt [s]} - C_{ps} \left[\frac{j}{kg} \right] (T_P - T_{ref}) \left[\frac{kg}{s} \right] \frac{dm_s}{dt}}{m_w [kg] C_{pw} \left[\frac{j}{kg \cdot K} \right] + m_s [kg] C_{ps} \left[\frac{j}{kg \cdot K} \right]} \quad (96)$$

Donde

$$Xm_w = \frac{m_w}{m} \quad (97)$$

$$Xm_s = \frac{m_s}{m} \quad (98)$$

De acuerdo al análisis dimensional anterior, se puede multiplicar y dividir el denominador de la ecuación anterior por la masa total de la partícula (m), la cual involucra la masa de sólido (m_s) y la masa de agua (m_w) en ella, así:

$$m = m_s + m_w \quad (99)$$

$$\frac{dT_P}{dt} = \frac{Q_{ext} + Q_{rxn} - Q_{dry} - C_{pw}(T_P - T_{ref}) \frac{dm_w}{dt} - C_{ps}(T_P - T_{ref}) \frac{dm_s}{dt}}{m \cdot \left(\frac{m_w}{m} C_{pw} + \frac{m_s}{m} C_{ps} \right)} \quad (100)$$

Sabiendo que el calor específico de un material heterogéneo puede calcularse como el promedio ponderado de los calores específicos de los materiales que componen dicho material, se tiene que el calor específico para un lodo húmedo está dado por:

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

$$C_p = X m_W C_{pW} + X m_S C_{pS} \quad (101)$$

Con este cambio de variables, la ecuación nos queda de la siguiente manera:

$$\frac{dT_p}{dt} = \frac{Q_{ext}}{m \cdot C_p} + \frac{Q_{rxn}}{m \cdot C_p} - \frac{Q_{dry}}{m \cdot C_p} - \frac{C_{pw}(T_p - T_{ref})dm_w}{m \cdot C_p \cdot dt} - \frac{C_{ps}(T_p - T_{ref})dm_s}{m \cdot C_p \cdot dt} \quad (102)$$

Ahora realicemos un desglose de cada término para poder realizar un análisis dimensional más efectivo.

$$\frac{Q_{ext}}{m \cdot C_p} \left[\frac{K}{s} \right] = \frac{h \cdot 4\pi r^2 \cdot (T_\infty - T_p)}{m \cdot C_p} \left[\frac{K}{s} \right] + \frac{4\pi r^2 \cdot \sigma \varepsilon (T_R^4 - T_p^4)}{m \cdot C_p} \left[\frac{K}{s} \right] \quad (103)$$

Multiplicando y dividiendo los dos términos de la derecha de la ecuación (103) por $r/3$ se tiene que:

$$\frac{Q_{ext}}{m \cdot C_p} \left[\frac{K}{s} \right] = \frac{3 \cdot h \cdot (T_\infty - T_p)}{\frac{4}{3} \pi r^3 \cdot C_p \cdot r} \left[\frac{K}{s} \right] + \frac{3 \cdot \sigma \varepsilon (T_R^4 - T_p^4)}{\frac{4}{3} \pi r^3 \cdot C_p \cdot r} \left[\frac{K}{s} \right] \quad (104)$$

El término en el denominador que acompaña al calor específico del lodo de aguas residuales (C_p), corresponde a la densidad de la partícula.

$$\frac{Q_{ext}}{m \cdot C_p} \left[\frac{K}{s} \right] = 3 \cdot \boxed{\frac{h}{\rho \cdot C_p \cdot r}} (T_\infty - T_p) \left[\frac{K}{s} \right] + \frac{3 \cdot \sigma \varepsilon (T_R^4 - T_p^4)}{\rho \cdot C_p \cdot r} \left[\frac{K}{s} \right] \quad (105)$$

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

La expresión enmarcada en el primer término de la derecha, corresponde al inverso del tiempo térmico de la convección (τ_H), en los casos donde domina la transferencia de calor externa (ver ecuación (95)).

$$\tau_H = \frac{\rho \cdot C_p \cdot r}{h} \quad (106)$$

Ahora hagamos un análisis para Q_{dry} similar al realizado para Q_{ext}

$$\frac{Q_{dry}}{m \cdot C_p} \left[\frac{K}{s} \right] = \frac{4\pi r^2 K_m}{m C_p} (\rho_W^{sat} - \rho_W^\infty) \Delta H_{vap} \left[\frac{K}{s} \right] \quad (107)$$

De nuevo, dividiendo y multiplicando este término por $r/3$ se tiene que:

$$\frac{Q_{dry}}{m \cdot C_p} \left[\frac{K}{s} \right] = \frac{K_m}{\frac{4}{3}\pi r^3} \frac{r}{3} (\rho_W^{sat} - \rho_W^\infty) \Delta H_{vap} \left[\frac{K}{s} \right] \quad (108)$$

$$\frac{Q_{dry}}{m \cdot C_p} \left[\frac{K}{s} \right] = \left[\frac{K_m}{r} \right] \frac{3}{\rho C_p} (\rho_W^{sat} - \rho_W^\infty) \Delta H_{vap} \left[\frac{K}{s} \right] \quad (109)$$

La expresión enmarcada en la derecha corresponde al inverso del tiempo de secado (τ_D), cuando la transferencia de masa hacia el exterior domina la eliminación de agua.

$$\tau_D = \frac{r}{K_m} \quad (110)$$

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Analicemos la expresión para el calor de reacción Q_{rxn} , y hagamos un análisis dimensional similar a los anteriores.

$$Q_{rxn} \left[\frac{j}{s} \right] = Q_{pyr} \left[\frac{j}{s} \right] + Q_{comb} \left[\frac{j}{s} \right] \quad (111)$$

Como se dijo anteriormente, el calor de reacción producto de la pirólisis es despreciable [7], por lo tanto, analizaremos el término del calor de combustión:

$$Q_{comb} \left[\frac{j}{s} \right] = F_{char}^{Comb} \times \Delta rH_C = 4\pi r^2 \rho_{\infty} y_{O_2}^{\infty} \left(\frac{\beta k_s k_m}{\Lambda k_s + k_m} \right) \left[\frac{kgC}{s} \right] \times \Delta rH_C \left[\frac{j}{kgC} \right] \quad (112)$$

En este caso, el término de nuestro interés es aquel que cuantifica la producción de char en la ecuación (112), es decir, F_{char}^{Comb} . Para ello se utilizarán las unidades de k_s basadas en el trabajo de Sriramulu *et al.* [49].

$$F_{char}^{Comb} \left[\frac{kgC}{s} \right] = \left(4\pi r^2 [m^2] \rho_{\infty} \left[\frac{kg_{air}}{m^3} \right] y_{O_2}^{\infty} \left[\frac{kg_{O_2}}{kg_{air}} \right] \left(\frac{\beta \left[\frac{kgC/kmolC}{kg_{O_2}/kmol_{O_2}} \right] k_s \left[\frac{kmolC}{(m^2 \cdot s)(kmol_{O_2} m^{-3})} \right] k_m \left[\frac{m}{s} \right]}{\Lambda \left[\frac{kmol_{O_2}}{kmolC} \right] k_s \left[\frac{kmolC}{(m^2 \cdot s)(kmol_{O_2} m^{-3})} \right] + k_m \left[\frac{m}{s} \right]} \right) \right) \left[\frac{kgC}{s} \right] \quad (113)$$

De acuerdo a este análisis dimensional, esta expresión no nos sirve, ya que implicaría multiplicar por el inverso de la masa de char consumida en cada instante, lo cual, conllevaría a la solución de otra ecuación diferencial, no siendo útil para nuestros propósitos de hacer análisis con números adimensionales. Para soslayar este problema, se utilizará la expresión original de donde proviene la ecuación (55) (ver ecuación 94 en

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Sriramulu *et al.* [49]), la cual fue modificada por Khiari *et al.* [17] basándose en el trabajo de Prins y su coeficiente gravimétrico (Λ) de producción de CO₂ y CO en la combustión de una partícula de carbón en un lecho fluidizado [50]. Marias *et al.*, han hecho modificaciones de la ecuación de acuerdo a las necesidades y/o los objetivos de sus modelos utilizados [1, 53, 54].

$$\left(\frac{k_s k_m}{k_s + \varepsilon k_m} \right) \quad (114)$$

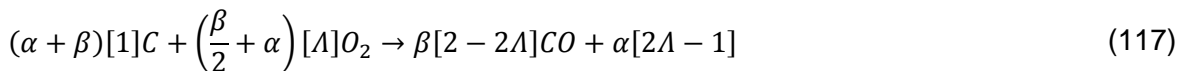
De acuerdo al trabajo de Sriramulu *et al.*, el coeficiente ε es un factor de mecanismo, el cual está supeditado a la estequiometria de la reacción de oxidación parcial del *char* en la partícula, así:



El factor de mecanismo en función de los coeficientes estequiométricos está dado por:

$$\varepsilon = \frac{2(f_r+1)}{f_r+2} \quad f_r = \frac{\alpha}{\beta} \quad (116)$$

Ahora, si se compara esta estequiometria (ver ecuación (115)) con aquella planteada arriba por Marias *et al.* (ver ecuación (56)), se puede observar una correspondencia entre ambas así:



- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Las expresiones en corchetes corresponden al equivalente estequiométrico de Marias *et al.* Reemplazando estos equivalentes estequiométricos en la ecuación (116) y realizando algo de álgebra, se obtiene un factor de mecanismo de función ε en términos del coeficiente estequiométrico Λ :

$$\varepsilon = \frac{1}{3 - 2\Lambda} \left[\frac{\text{kmolC}}{\text{kmolO}_2} \right] \quad (118)$$

Realizando un análisis dimensional similar al realizado a la ecuación (113) obtenemos:

$$\begin{aligned} K_{Comb} &= \left(\frac{k_s k_m}{k_s + \varepsilon k_m} \right) \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right] \\ &= \left(\frac{k_s \left[\frac{\text{kmolC}}{(\text{m}^2 \cdot \text{s})(\text{kmolO}_2 \text{m}^{-3})} \right] k_m \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]}{k_s \left[\frac{\text{kmolC}}{(\text{m}^2 \cdot \text{s})(\text{kmolO}_2 \text{m}^{-3})} \right] + \frac{1}{3 - 2\Lambda} \left[\frac{\text{kmolC}}{\text{kmolO}_2} \right] k_m \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]} \right) \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right] \end{aligned} \quad (119)$$

Las unidades de esta nueva constante cinética (K_{Comb}) [m/s], no nos permite trabajar con los mismos términos de F_{Char} en la ecuación (112). Esto conlleva, a modificar un poco este término, así:

$$Q_{comb} \left[\frac{\text{j}}{\text{s}} \right] = F_{char}^{Comb} \times \Delta rH_C = 4\pi r^2 \cdot \rho_P \cdot X_C \cdot K_{Comb} \left[\frac{\text{kgC}}{\text{s}} \right] \times \Delta rH_C \left[\frac{\text{j}}{\text{kgC}} \right] \quad (120)$$

$$X_C = \frac{m_{CH}}{m_{OM} + m_I + m_{CH} + m_{ash}} \quad (121)$$

Donde X_C es la fracción másica de *char* en la partícula.

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

La ecuación (120) se trata de igual manera que la ecuación (107), es decir, se divide y se multiplica por $r/3$, con lo que se obtiene el tiempo de combustión (τ_{Comb}):

$$\frac{Q_{Comb}}{\Delta r H_C m_{PC}} = 3 \left[\frac{K_{Comb}}{r_p} \right] \quad (122)$$

Para hallar los números adimensionales de secado (D_{TK} , D_{TH}) y de combustión (N_{Comb}) debemos multiplicar las ecuaciones (122) y (109) por el tiempo térmico de convección (τ_H). Así, si multiplicamos la ecuación (105) por τ_H , se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{Q_{ext}}{m \cdot C_p} \cdot \tau_H [K] = 3 \cdot \left[\frac{h}{\rho \cdot C_p \cdot r} \right] \left[\frac{\rho \cdot C_p \cdot r}{h} \right] (T_\infty - T_p) [K] + \frac{3 \cdot \sigma \varepsilon (T_R^4 - T_p^4)}{\rho \cdot C_p \cdot r} \left[\frac{\rho \cdot C_p \cdot r}{h} \right] [K] \quad (123)$$

La expresión de la derecha de la ecuación (123), es una relación entre el tiempo térmico de la convección (τ_H) y el tiempo térmico por radiación (τ_{RAD}), la cuál denominaremos número de radiación (N_{Rad}). Este número, se puede interpretar como la razón entre el tiempo que tarda una partícula para calentarse por acción de la radiación y el tiempo que tarda en calentarse por acción de la convección. En un reactor de lecho fluidizado, el aporte por convección y el aporte por radiación son difíciles de diferenciar, por lo que, por lo regular, se tratan ambas contribuciones como un todo [50]. Empero, este número podría ser útil para lechos fijos, donde, las contribuciones al sistema de la convección y la radiación se diferencian claramente la una de la otra.

$$N_{Rad} = \frac{\tau_{Rad}}{\tau_H} = \frac{h \cdot (T_\infty - T_p)}{\sigma \varepsilon (T_R^4 - T_p^4)} [-] \quad (124)$$

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

De un modo similar al anterior, si multiplicamos la ecuación (109) por el tiempo térmico de la convección (τ_H) se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{Q_{dry}}{m \cdot C_p} \cdot \tau_H [K] = \frac{K_m}{r} \frac{3}{\rho C_p} \frac{\rho \cdot C_p \cdot r}{h} (\rho_W^{sat} - \rho_W^\infty) \Delta H_{vap} [K] \quad (125)$$

El inverso del producto de las dos expresiones enmarcadas corresponderá al número de secado por convección ($D_{\tau H}$), el cual es la relación entre el tiempo en que tarda una partícula en evaporar el agua y el tiempo en que le toma a esta calentarse por acción de la transferencia de calor por convección.

$$D_{\tau H} = \frac{\tau_D}{\tau_h} = \frac{h}{\rho \cdot C_p \cdot K_m} \quad (126)$$

Si dividimos el número de secado por convección ($D_{\tau H}$) (ver ecuación (123)) por el número de Biot (Bi), se obtiene el número de secado por conducción ($D_{\tau K}$).

$$D_{\tau K} = \frac{D_{\tau H}}{Bi} = \frac{\tau_D}{\tau_K} = \frac{K}{r \cdot \rho \cdot C_p \cdot K_m} \quad (127)$$

Analicemos ahora el producto entre el tiempo térmico de la convección (τ_H) y el calor de combustión (ver ecuaciones (106) y (125) respectivamente). El producto de estas dos expresiones se muestra a continuación:

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

$$\frac{Q_{Comb}}{\Delta r H_C m_{PC}} \cdot \tau_H = 3 \left[\frac{K_{Comb}}{\bar{r}_P} \right] \times \left[\frac{\rho \cdot C_P \cdot \bar{r}_P}{h} \right] \quad (128)$$

El inverso de las expresiones enmarcadas, corresponde al número de combustión (N_{Comb}). Este número, es la razón entre el tiempo que tarda la partícula en calentarse por acción de la combustión y el tiempo en que tarda esta en calentarse esta por acción de la convección.

$$N_{Comb} = \frac{h}{\rho \cdot C_P \cdot K_{Comb}} \quad (129)$$

■ Números adimensionales que corresponden a la pirólisis (Py_{OM} , Py_I , Py_{char}).

La ecuación (102), se trató matemáticamente, y de este tratamiento, se obtuvieron los números adimensionales vistos anteriormente. Sin embargo, el término más a la derecha de esta ecuación no se terminó de desarrollar. Éste describe la asociación entre el cambio de la masa de la partícula con la temperatura de la misma. Debe de tenerse en cuenta, que el cambio de la masa de la partícula obedece a la cinética de pirólisis de la misma, al introducir los términos para la fase sólida (ecuación (46)) y derivando:

$$-\frac{C_{ps}(T_P - T_{ref})dm_s}{m \cdot C_p \cdot dt} = -\frac{C_{ps}(T_P - T_{ref})}{m \cdot C_p} \left(\frac{dm_{OM}}{dt} + \frac{dm_I}{dt} + \frac{dm_{ch}}{dt} + \frac{dm_{ash}}{dt} \right) \quad (130)$$

Como se dijo anteriormente, la masa de ceniza no cambia durante el proceso de pirólisis, por lo que su derivada es cero. Así, solo se expandirá y se hará análisis dimensional a los tres términos restantes.

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

$$\frac{dm_{ash}}{dt} = 0 \quad (131)$$

Comencemos con el cambio de la masa de materia orgánica (m_{OM}) con el tiempo. Reemplacemos la ecuación (51) en la (59) y así obtenemos la expresión extendida de la derivada de la masa de materia orgánica con el tiempo, al igual que su completo análisis dimensional.

$$\frac{dm_{OM}}{dt} \left[\frac{kg_{OM}}{s} \right] = -m_{OM}^0 [kg_{OM}^0] X_{OM}^0 \left[\frac{kg_{OM}}{kg_{OM}^0} \right] (k_1 + k_2 + k_5) \left[\frac{1}{s} \right] \quad (132)$$

Al reemplazar la ecuación (50) en la ecuación (61), se realiza un procedimiento similar al anterior para el cambio de material intermediario (m_I) con el tiempo. Así, se obtiene la siguiente expresión con su respectivo análisis dimensional:

$$\frac{dm_I}{dt} \left[\frac{kg_I}{s} \right] = k_2 \left[\frac{1}{s} \right] m_{OM}^0 [kg_{OM}^0] X_{OM}^0 \left[\frac{kg_{OM}}{kg_{OM}^0} \right] - m_{OM}^0 [kg_{OM}^0] X_I^0 \left[\frac{kg_I}{kg_{OM}^0} \right] (k_3 + k_4) \left[\frac{1}{s} \right] \quad (133)$$

Como puede verse, esta última ecuación es consistente dimensionalmente. Sin embargo, para el propósito de obtener el número de pirólisis (Py), sería más útil obtener una expresión para X_{OM} en términos de X_I . Para ello, utilizaremos de nuevo la ecuación (50) y la reemplazaremos en la ecuación (99).

$$m = m_{OM} + m_I + m_{CH} + m_{ash} + m_w \quad (134)$$

Como se dijo anteriormente, el contenido inicial de ceniza no cambia, y se puede suponer que la pirólisis comienza cuando el agua está totalmente agotada dentro de la partícula.

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

De este modo, se pueden agrupar los términos con contenido carbonoso en una nueva variable m_{CS} llamada material sólido carbonoso. Esta variable m_{CS} comprende las siguientes variables.

$$m_{CS} = m_{OM} + m_I + m_{CH} \quad (135)$$

Si dividimos esta ecuación por m_{CS} derivamos y agrupamos términos, obtenemos la ecuación (136). Esta ecuación indica que la fracción másica de carbono sólido en la partícula es igual a 1 en todo el proceso de pirólisis. Es decir, el carbono sólido emitido de la materia orgánica (m_{OM}) durante la pirólisis será parte del carbono sólido de la fase intermediario X^{SC}_I y de la fase de char X^{SC}_{CH} .

$$-\frac{dX_{OM}^{SC}}{dt} = \frac{dX_I^{SC}}{dt} + \frac{dX_{CH}^{SC}}{dt} \quad (136)$$

Multiplíquese y divídase las ecuaciones (50), (51) por m_{CS} e introdúzcanse estas expresiones consecutivamente en (60), (58) y (62). Una vez realizado lo anterior, se agrupan y se eliminan términos para así obtener una expresión de relación entre X^{SC}_{OM} y X^{SC}_I (ver ecuación (137)):

$$X_{OM}^{SC} = \left(-\frac{k_3 X_I^{SC}}{K_2 + k_5} \right) \quad (137)$$

Siguiendo un procedimiento similar al realizado a la ecuación (133) , esta adopta la forma de la siguiente ecuación:

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

$$\begin{aligned}
m_{SC}[kg_{SC}] \frac{dX_I^{SC}}{dt} \left[\frac{kg_I}{s} \right] \\
= k_2 m_{SC}[kg_{SC}] \left[\frac{1}{s} \right] X_{OM}^{SC} \left[\frac{kg_{OM}}{kg_{SC}} \right] \\
- m_{SC}[kg_{SC}] X_I^{SC} \left[\frac{kg_I}{kg_{SC}} \right] (k_3 + k_4) \left[\frac{1}{s} \right]
\end{aligned} \tag{138}$$

Si a esta se le reemplaza la expresión X_{OM}^{SC} de la ecuación (137) se obtiene:

$$\begin{aligned}
m_{SC}[kg_{SC}] \frac{dX_I^{SC}}{dt} \left[\frac{kg_I}{kg_{SC} \cdot s} \right] \\
= -m_{SC}[kg_{SC}] X_I^{SC} \left[\frac{kg_I}{kg_{SC}} \right] \left(\left(\frac{k_2 k_3}{k_1 + k_5} \right) \left[\frac{1}{s} \right] + (k_3 + k_4) \left[\frac{1}{s} \right] \right)
\end{aligned} \tag{139}$$

Al multiplicar las ecuaciones (52), (139) y (132) por el tiempo térmico de la convección (τ_H), se obtienen las siguientes expresiones:

$$\frac{dm_{OM}}{dt} \cdot \tau_h = m_{OM}^0 X_{OM}^0 \left[\frac{(k_1 + k_2 + k_5) \cdot r \cdot \rho \cdot C_P}{h} \right] [-] \tag{140}$$

$$\frac{dm_I}{dt} \cdot \tau_h = m_{SC} \cdot \frac{dX_I^{SC}}{dt} = -m_{SC} X_I^{SC} \left[\frac{(k_2 k_3 + (k_1 + k_5)(k_3 + k_4)) \left[\frac{1}{s} \right]}{(k_1 + k_5)} \right] \cdot \frac{r \cdot \rho \cdot C_P}{h} [s] \tag{141}$$

$$\frac{dm_{ch}}{dt} \cdot \tau_h = \left[\frac{k_4 \cdot r \cdot \rho \cdot C_P}{h} \right] \tag{142}$$

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Los términos enmarcados en las ecuaciones (140), (141) y (142) corresponden a los inversos de los números de pirólisis para la materia orgánica (Py_{OM}), el intermediario (Py_I) y el char (Py_{Char}) respectivamente.

$$Py_{OM} = \boxed{\frac{h}{(k_1 + k_2 + k_5) \cdot r \cdot \rho \cdot C_p}} \quad (143)$$

$$Py_I = \boxed{\left(\frac{(k_1 + k_5)}{k_2 k_3 + (k_1 + k_5)(k_3 + k_4)} [s] \right) \frac{h}{r \cdot \rho \cdot C_p}} \quad (144)$$

$$Py_{char} = \boxed{\frac{h}{k_4 \cdot r \cdot \rho \cdot C_p}} \quad (145)$$

Los números de pirólisis, anteriormente desarrollados (ecuación (143) – ecuación (145)), difieren del propuesto inicialmente por Pyle y Zaror (ver ecuación (95)) [25]. La diferencia estriba, en que la cinética de pirólisis utilizada por estos autores era del tipo global de una sola etapa y las estudiadas aquí son cinéticas en serie-paralelo del tipo global [7, 8, 17, 23, 29, 32, 33, 41-43]. De este modo, si se aplicase la mera definición del número de pirólisis (ver ecuación (95)) para las cinéticas en serie-paralelo, sin tener en cuenta cada uno de sus componentes sólidos por separado (materia orgánica, Intermediario y *Char*), la expresión matemática resultante sería muy similar a la ecuación (143). Una forma probable de esta ecuación sería:

$$Py_{S-P} = \boxed{\frac{h}{(k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5) \cdot r \cdot \rho \cdot C_p}} \quad (146)$$

Esta expresión, no refleja verdaderamente las cinéticas intrínsecas que ocurren en el sistema, porque de acuerdo a ésta, la materia orgánica (biosólido) se descompone en

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

cinco componentes al mismo tiempo sin pasar por el estado intermedio, que a su vez, se descompone en gas y *char*.

■ Números adimensionales de gasificación por vapor de agua ($NGas_{WGS}$) y por dióxido de carbono ($NGas_{CO_2}$).

Como se dijo anteriormente, ambos números de gasificación, se deducirán con base a la ecuación de consumo y generación de *char* (ver ecuación (82)). Esta ecuación, se tratará matemáticamente de modo similar a como se trataron las ecuaciones anteriores que dieron origen a los números adimensionales antes mencionados. Así, si se multiplica esta ecuación por el tiempo térmico de la convección (τ_H), se obtiene:

$$\frac{dm_{CH}}{dt} \cdot \tau_h = F_{char} \cdot \tau_h + F_{Tar_Char} \cdot \tau_h - F_{char}^{Comb} \cdot \tau_h - F_{Char_{WGS}} \cdot \tau_h - F_{Char_{CO_2}} \cdot \tau_h \quad (147)$$

De esta ecuación, el primer y el tercer término de la derecha ya se desarrollaron (ver ecuaciones (145) y (129)), el segundo término se dejará para un trabajo posterior y el cuarto y quinto término se trabajarán a continuación.

El producto entre $F_{Char_{WGS}}$ y τ_H es:

$$F_{Char_{WGS}} \cdot \tau_h = 2\pi r_p^2 \cdot \rho_p \cdot X_C \cdot K_{H_2O} \frac{h}{r_p \cdot \rho \cdot C_p} \quad (148)$$

Multiplicando y dividiendo por $r_p/3$ y reordenando tenemos:

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

$$\frac{F_{Char_WGS} \cdot \tau_h}{m_c} = \frac{K_{H_2O} \bar{r}_p \cdot \rho \cdot C_p}{\frac{\bar{r}_p}{3} h} \quad (149)$$

El inverso del término anterior se llama el número de gasificación por vapor de agua ($NGas_{WGS}$). Este término, mide la razón entre el tiempo que tarda el char en consumirse por acción del vapor de agua y el tiempo en que tarda esta en calentarse por la transferencia de calor por convección.

$$NGas_{WGS} = \frac{h}{K_{H_2O} \cdot \rho \cdot C_p} \quad (150)$$

Si, se hace el mismo procedimiento al producto entre $F_{Char_CO_2}$ y τ_H se obtiene:

$$NGas_{CO_2} = \frac{h}{K_{CO_2} \cdot \rho \cdot C_p}$$

Esta expresión, corresponde al número de gasificación por dióxido de carbono ($NGas_{CO_2}$).

■ Deducciones de los números adimensionales

En este capítulo, se desarrollaron números adimensionales que permitirán dilucidar las dinámicas intrínsecas que ocurren en el proceso de gasificación (Secado, pirólisis, combustión y gasificación). Estos números adimensionales, se aplicarán en el Capítulo: Resultados de la simulación

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

4. Capítulo: Resultados de la simulación

Antes de llevar a cabo la simulación es importante definir el valor numérico de algunos parámetros, tales como; la masa de materia orgánica (mOM), agua (mW), ceniza (mash); diámetro de partícula (DP), densidad de la partícula (ρ_p), temperatura de la partícula (TP), concentración de oxígeno en el aire ($y_{\infty O_2}$), relación molar entre el carbono y el oxígeno (β), la concentración de agua en la atmósfera que rodea la partícula ($\rho_{w\infty}$), entre otros. Los parámetros no cinéticos utilizados en este modelo se encuentran abajo (ver **Tabla 4-1 - Tabla 4-5**). Para el caso de la gasificación-combustión, en el modelo matemático utilizado, se tiene en cuenta la cantidad de C, H, N y O presentes en el lodo y en el carbón. Aunque, su deducción se base en las propiedades de bulto del material, el análisis último del material se necesita para determinar la atmósfera que rodea la partícula. Además, dada las especificaciones del modelo, basado en las cantidades porcentuales de cada uno de los componentes del lodo (agua, carbono fijo, ceniza y material volátil), resulta adecuado utilizar el análisis próximo del lodo de EPM (Tabla 4-3). La Tabla 4-1 se construye con base a la Tabla 4-3, tomando la base húmeda para conocer el porcentaje de agua en una partícula de lodo, luego se calcula la cantidad de ceniza al sumar la ceniza y el carbono fijo en base seca, de igual manera la cantidad de materia orgánica se da con base en los volátiles presentes en la muestra.

En un principio, para resolver el modelo planteado de pirólisis, combustión y gasificación (ver capítulo 2), se utilizó el lenguaje matemático de programación Matlab® más específicamente su función para la solución de ecuaciones diferenciales ordinarias ode15s, la cual es su función más robusta para este tipo de problemas. Desafortunadamente, el problema parecía ser demasiado stiff para el Matlab® y arrojaba un error de memoria y de integración tal como: *“Failure at t. Unable to meet integration tolerances without reducing the step size below the smallest value allowed (1.776357e-15) at time t”*. Por tal motivo, se decidió migrar a un lenguaje de programación de bajo nivel como el Intel visual Fortran®, versión 11.1, haciendo uso de su librería matemática IMSL, más específicamente de la función Divpag. Es importante aclarar, que con el fin de facilitar la preservación de los libros de texto y documentos (incluida creación de graneros y libros) en el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Fortran® se realizaban las simulaciones, las cuales se imprimían en un archivo de texto, el cual era luego utilizado por el Matlab® para calcular los números adimensionales (ver Capítulo 3) y realizar las gráficas que se verán de aquí en adelante en el documento.

Tabla 4-1. Composición relativa inicial de los lodos de aguas residuales de EPM.

Fracción másica relativa	Valor
Agua en el lodo ($X_{m_{wr}}$) [-]	0.1304
Sólido en el lodo ($X_{m_{sr}}$) [-]	0.8696
Material orgánico en la materia sólida ($X_{m_{Omr}}$) [-]	0.2660
Ceniza en la materia sólida. ($X_{m_{ashr}}$) [-]	0.7340

Tabla 4-2. Condiciones iniciales de la simulación.

Parámetro	Valor
Radio inicial de la partícula (rp_0)[10, 55] [mm]	1,2,3
Densidad inicial de la partícula (ρ_p) [kg/m ³]	1200
Temperatura inicial del reactor (T_{p0}) [K]	1150
Temperatura final del reactor (T_{pf}) [K]	1150
Velocidad de calentamiento del reactor (H_R) [K/s]	N.A
Presión total del sistema (P_t) [Pa]	101325
Relación entre la velocidad real y la velocidad mínima de fluidización R_{Umf} [-]	1,3,6
Capacidad calorífica del sólido (C_{ps})[24] [kJ/kg.K]	1350

En la tabla anterior (ver Tabla 4-2), la presión del sistema (P_t) se escoge a nivel del mar, porque los datos experimentales escogidos para comparar los resultados de la simulación, reportan una presión de operación igual a esta [5, 14, 21]. De igual manera, en un lecho fluidizado burbujeante, las relaciones entre la velocidad real y la velocidad mínima de fluidización se encuentran en este rango [6, 28, 51].

Tabla 4-3. Análisis próximo del lodo de EPM.

	Base húmeda (%)	Base seca (%)
Humedad	13.04	15
Carbono fijo	4.0	4.6
Material volátil	23.13	26.60
Cenizas	59.83	68.80
Total	100	115

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Tabla 4-4. Análisis último lodo de EPM.

Cenizas	59.83
Carbono	23.3
Hidrogeno	2.4
Nitrógeno	3.9
Oxígeno	10.6

Tabla 4-5. Parámetros del modelo[17].

Parámetro	Valor
Diámetro de la arena (D_{sand})	[mm] 1
Temperatura de referencia (T_{ref})	[K] 273
Peso molecular del agua (PM_w)	[g/kmol] 18.0e-3
Difusividad molecular del agua (D_w) [17, 53]	[m ² /s] 2.88e-5
Constante universal de los gases (R)	8.31400
[Pa.m ³]/[kmol]*[1000.(mol/kmol)]	
Fuerza de gravedad (g)	[m/s ²] 9.81
Emisividad de la partícula (ϵ_{mf}) [17]	[-] 0.75
Humedad absoluta del aire a 25°C con 40°C de humedad relativa (H_w)	[kg _{H2O} /kg _{air}] 9.3e-3
Peso molecular del carbón (PM_c)	[g/kmol] 12.01
Peso molecular del oxígeno (PM_{O_2})	[g/kmol] 32.00
Coefficiente estequiométrico (Λ) [50]	[-] 0.87
Fracción másica del oxígeno en el aire (y_{O_2})	[kg _{O2} /kg _{air}] 0.21
Calor de combustión del char (ΔH_{r_c}) [56]	[j/kg] 32.76e3
Conductividad térmica del lodo (K_1) [8]	[W/m.K] 0.1
Conductividad térmica del lodo (K_2) [17, 20]	[W/m.K] 0.18

En este trabajo, se utilizan dos valores de conducción térmica para calcular el número de Biot (Bi), con el fin de demostrar, a través de dos valores diferentes, que la validez del modelo no se vea afectada por la eliminación en las ecuaciones de la conducción térmica interior.

Pirólisis

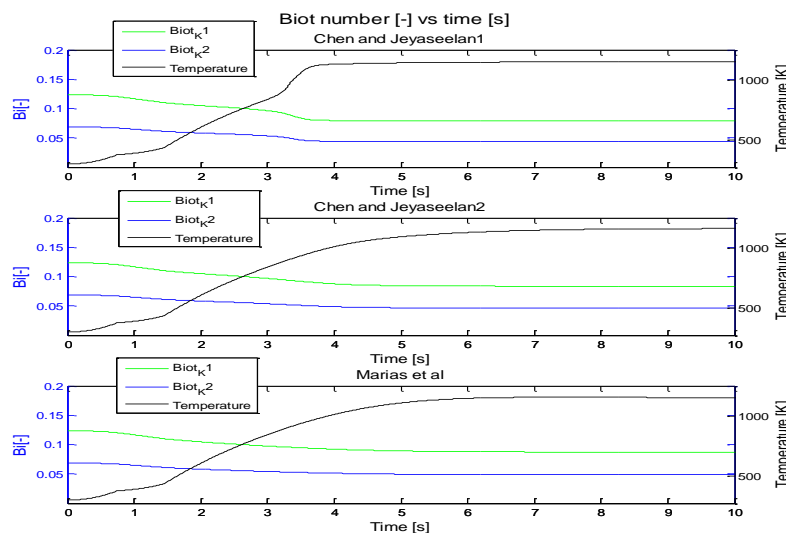
El modelo desarrollado en el capítulo 2, junto con los parámetros consignados en el Anexo: Parámetros del Modelo., servirán para hacer la simulación de la pirólisis del lodo de aguas residuales a las condiciones especificadas en la Tabla 4-2. En la primera parte, se mostrarán los resultados obtenidos para el número de Biot para cada una de las cinéticas, seguido de las simulaciones de la descomposición de la partícula. Finalmente, se mostrarán los comportamientos de los números adimensionales desarrollados en el capítulo anterior.

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

4.1.1 Número de Biot

En la Figura 4-1, se observa, para las tres cinéticas, que al utilizar un diámetro de partícula de 2mm, un valor de conductividad térmica de 0.1 [W/m.K] (ver K_1 en la Tabla 4-5) y h_g de la ecuación (177) el sistema tiene resistencia interna despreciable. Es bien sabido que un sistema al tener un número de Biot inferior a 0.1 [-] se puede considerar con resistencia interna despreciable [57]. De este modo, se puede decir que el modelo es acorde a este postulado y que al no suponer conducción térmica, no se está incurriendo en errores de planteamiento del problema. Sin embargo, cuando el cálculo se realiza con un valor de 0.18 (ver K_2 en la Tabla 4-5) el sistema se aleja brevemente por unos segundos de este supuesto y la resistencia interna toma algo de importancia en el proceso de eliminación de agua. El valor del Bi [-] se estabiliza una vez la temperatura de la partícula ha superado los 1000 K, lo que coincide con el máximo de la fracción másica de intermediario (ver Figura 4-2 - Figura 4-4). Este máximo varía con cada cinética: alrededor de 3.5 s para la cinética 1 de Chen y Jeyaseelan (ver Figura 4-2), 4.7 s para la cinética 2 de Chen y Jeyaseelan (ver Figura 4-3) y 4.8 s para la cinética de Marias *et al.* (ver Figura 4-4).

Figura 4-1. Número de Biot y temperatura de la partícula para las tres cinéticas de pirólisis.



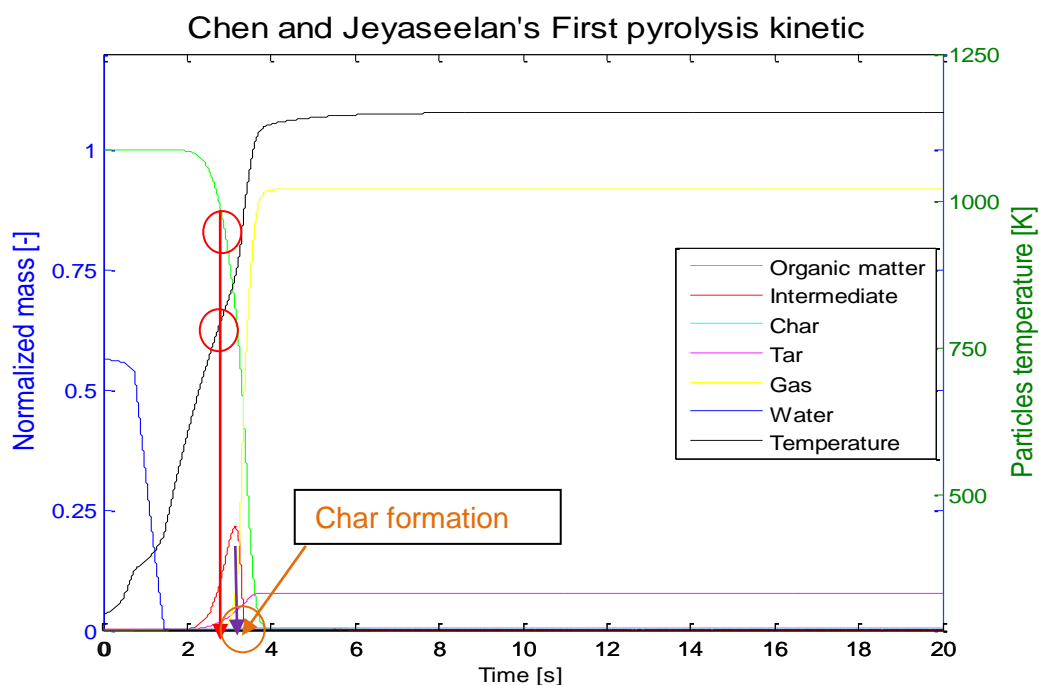
- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Es importante aclarar, que el número de Biot disminuye al aumentar la temperatura, porqué, a medida que la partícula se descompone, esta disminuye su tamaño (ver ecuación (65)) y el coeficiente de transferencia de calor por convección (h_g) aumenta. Por lo tanto, al aumentar h_g y disminuir r_p la partícula posee una temperatura homogénea en todo su volumen, dado que no hay gradientes de temperatura en su interior.

4.1.2 Comportamiento de las cinéticas de pirólisis con la temperatura

La pirólisis del biosólido en el tiempo usando la cinética 1 de Chen y Jeyaseelan se encuentra representada en la Figura 4-2. Esta cinética corresponde a un lodo activado con $ZnCl_2$ al 5M. Cuando un lodo se activa con esta sal y a esta concentración, su estructura micro, macro y mesoporosa cambia debido a que los compuestos del alquitrán se descomponen en otros más ligeros. Ocasionando que los poros se ensanchen y que la cantidad de microporos aumente, lo cual queda reflejado en el aumento de los valores BET en la isoterma de adsorción [55].

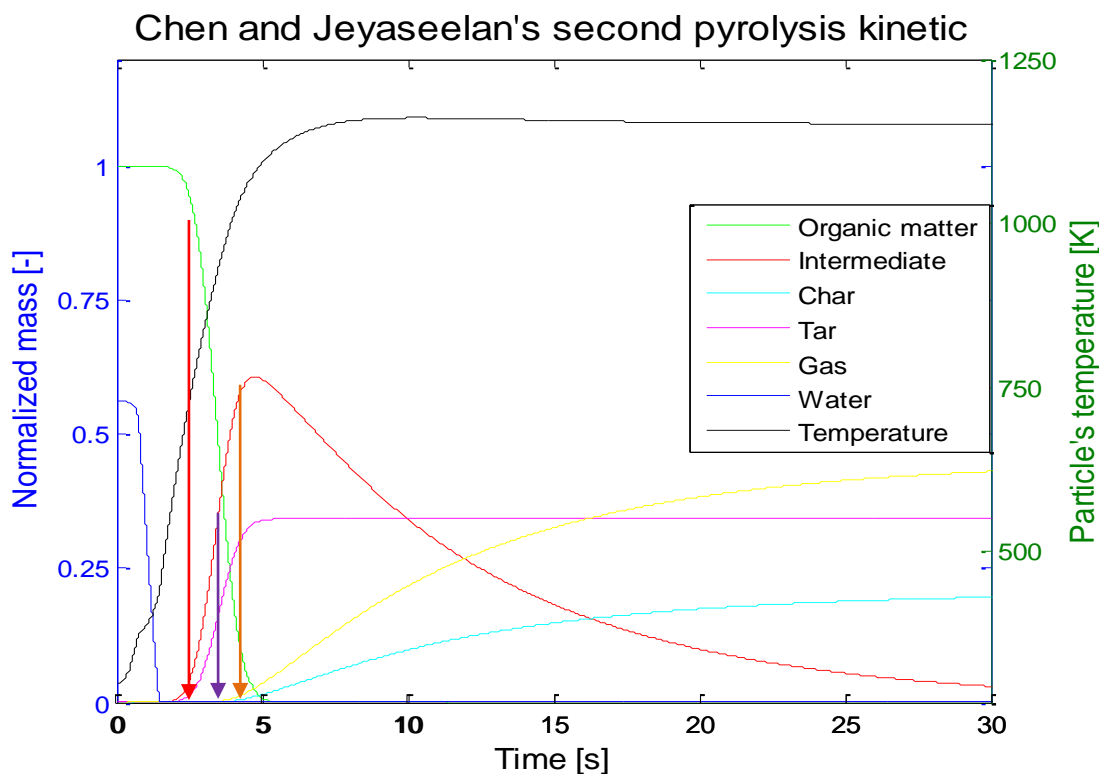
Figura 4-2. Temperatura [K] y fracción másica [-] de los productos de pirólisis de la partícula vs tiempo [-] para la cinética 1 de Chen y Jeyaseelan.



- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

El alquitrán es una mezcla compleja de compuestos orgánicos, y dependiendo del autor y de su respectivo trabajo teórico-experimental, se pueden encontrar registrados unos u otros compuestos [39, 40, 44, 45, 47, 58]. Zhang *et al.* encontraron 116 compuestos aromáticos, utilizando espectrometría de masas, cromatografía de gases y FTIR [40]. Downs *et al.* hace casi cien años encontraron, utilizando destilación y gravimetría, más de 10 compuestos entre aromáticos y de cadena plana en un trabajo que le tomó 2 años en culminar [58]. Nair *et al.* y Devi *et al.* realizaron trabajos en aras de encontrar expresiones cinéticas y tomaron el naftaleno como compuesto base [39, 45]. Por otro lado, Simell *et al.* tomaron el benceno como compuesto base de su mecanismo [44]. Sin importar cual fue el compuesto base para encontrar el mecanismo, todos predicen descomposición del alquitrán y formación alta de gases ligeros a temperaturas altas. Aunque en este caso, no se tomó la descomposición del alquitrán en el modelo, esta se evidencia implícitamente debido a la gran cantidad de formación de gases ligeros (ver Figura 4-2) y a la poca formación de alquitrán y char.

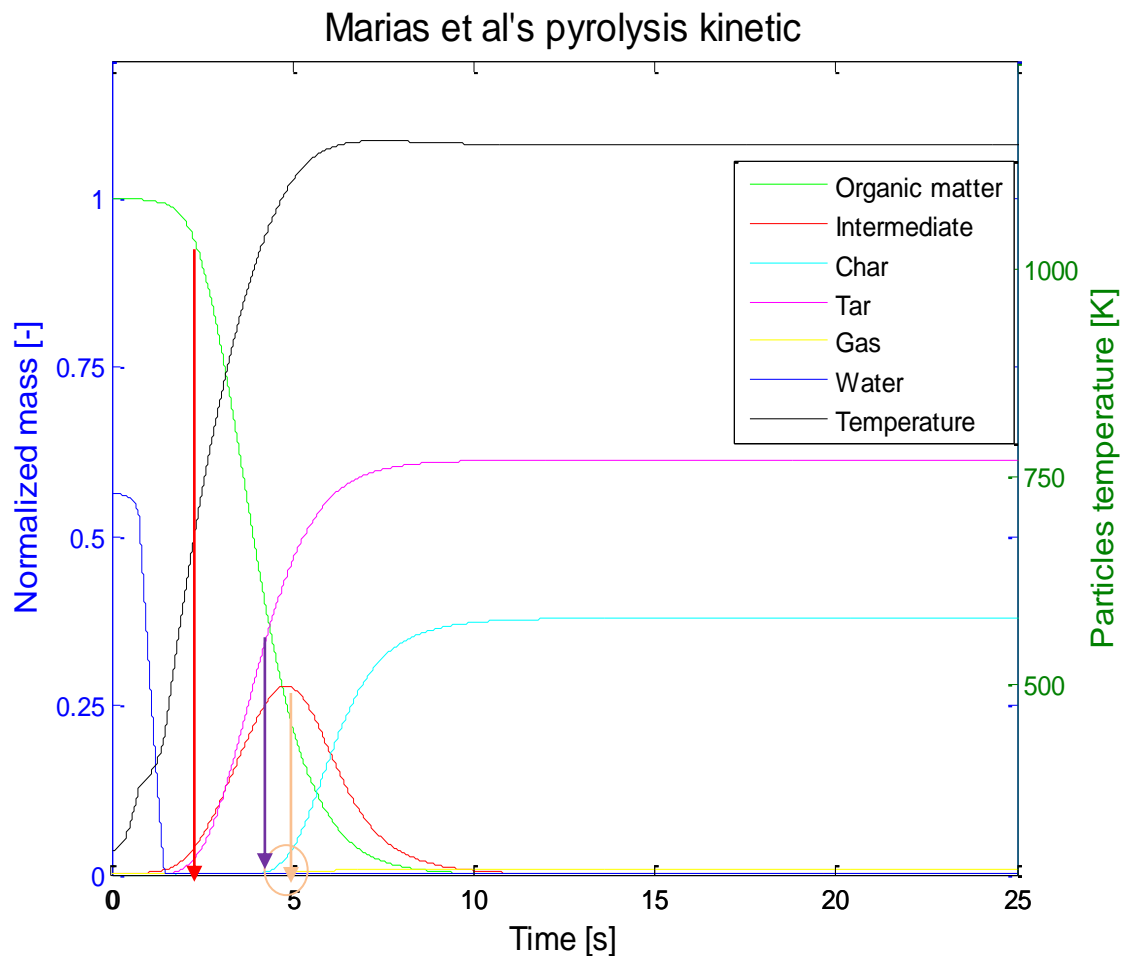
Figura 4-3. Temperatura [K] y fracción másica [-] de los productos de pirólisis de la partícula vs tiempo [s] para la cinética 2 de Chen y Jeyaseelan.



- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

En la Figura 4-3 se observa la cinética 2 de Chen y Jeyaseelan, la cual produce mayor cantidad de alquitrán y *char* que su similar cinética 1 (ver Figura 4-2), esto se debe especialmente a la no activación de este lodo con $ZnCl_2$. Como se dijo anteriormente, este proceso de activación transforma la estructura interna del lodo, afectando de manera evidente la proporción de los gases emitidos [55]. Algo importante en la pirólisis y gasificación de lodo de aguas residuales, es que la composición final del gas, los compuestos aromáticos presentes en el alquitrán y la cantidad final del *char* dependen de las condiciones de operación, el tamaño de partícula alimentado, el origen de las aguas residuales, la altura del lecho entre otros [14, 21, 59].

Figura 4-4. Temperatura [K] y fracción másica [-] de los productos de pirólisis de la partícula vs tiempo [s] para la cinética de Marias *et al.*



La Figura 4-4 corresponde a la cinética de pirólisis creada por Marias *et al*, la cuál, como se dijo anteriormente, es quizás la mas más cerca a los resultados experimentales

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

debido a la forma como se dedujo (ver sección: 0). En esta, se observa una gran cantidad de alquitrán, inclusive superior a la cantidad de *char* producido y una cantidad casi nula de gas.

Aunque la Figura 4-2 y la Figura 4-3 presentan diferentes distribuciones en sus componentes (gas., alquitrán y *char*) ambas se comportan de acuerdo a lo observado en los resultados experimentales, es decir, la cantidad total de alquitrán se emite una vez la partícula alcanza los 1023K (o 750°C) [21].

Para tener un parámetro de referencia real con las simulaciones del lodo de EPM, se decidió, la comparación de estas con el trabajo de A. Adegoroye *et al.* [21]. En este trabajo, es posible reconocer la cantidad de alquitrán emitido durante la pirólisis en relación a la cantidad de material volátil inicial. En el Anexo: Parámetros del Modelo., se encuentran los valores del análisis próximo y último de los lodos con los que trabajaron estos autores (ver Tabla A-8 y Tabla A-9), además, de una tabla con los valores relativos de producción de alquitrán con respecto al material volátil u orgánico (ver Tabla A-12). Para poder cuantificar la cantidad de alquitrán emitido durante el proceso, ellos hacen uso de un reactor de malla de alambre en lugar de un reactor tubular convencional. El uso de este reactor, en lugar del tubular, se da porqué el alquitrán se degrada en relación a: la concentración de O₂, la temperatura de proceso y el tiempo de residencia de los gases, lo cual hace muy difícil cuantificar la cantidad de alquitrán producido [21, 59, 60].

Para realizar una comparación con los resultados obtenidos por A. Adegoroye *et al.* [21], se hicieron dos simulaciones para cada cinética de pirólisis: la primera consistió en variar la relación entre la velocidad real y la velocidad mínima de fluidización en 1,3 y 6 veces para un radio de partícula $r_p = 2$ mm; la segunda consistió en variar r_p en 1,2 y 3 mm para una relación entre la velocidad real y la velocidad mínima de fluidización de 3. Los resultados de estas simulaciones se encuentran de la Figura 4-5 a la Figura 4-7.

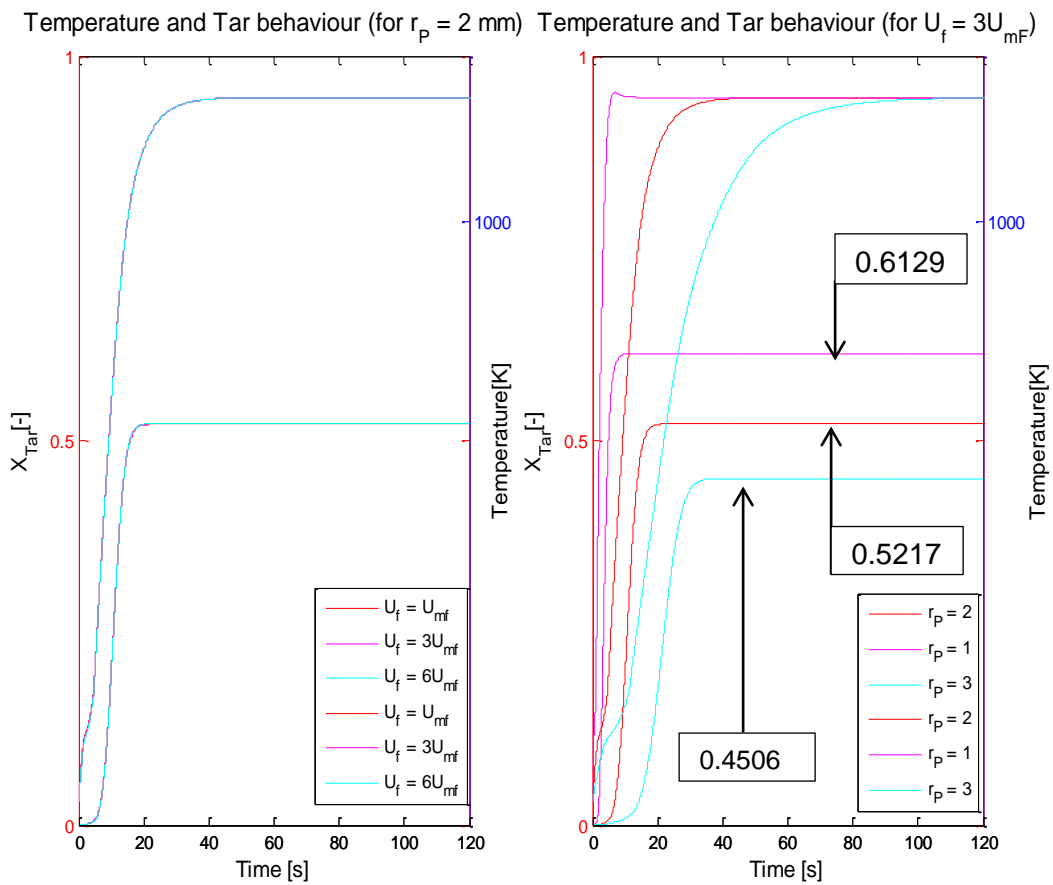
Comparando los datos de la Tabla 4-6, la cual se construye con base a la Tabla A-12 y los promedios de la Figura 4-5 a la Figura 4-7 para cada cinética, la cinética de Marias *et al.* es la que representa mejor los resultados experimentales. Aunque estos errores son altos, en el mejor de los casos del 17.29%, en comparación con aquellos hallados por Adegoroye *et al.* (ver Tabla A-12).

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Tabla 4-6. Comparación de los valores promedio de cada cinética de pirólisis con aquellos encontrados por Adegoroye et al.

Cinética	Porcentaje de error con los lodos de Adegoroye et al[21], en la producción relativa de alquitrán.	
	Lodo Danés	Biogran
Marias et al	17.29	19.81
Chen y Jeyaseelan 1	29.86	30.49
Chen y Jeyaseelan 2	76.20	76.42

Figura 4-5. Cambio de la fracción de alquitrán en el tiempo, variando la velocidad mínima de gasificación y el radio de la partícula. Cinética de Marias *et al.*



• ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Figura 4- 6. Cambio de la fracción de alquitrán en el tiempo, variando la velocidad de fluidización y el radio de la partícula. Cinética dos de Chen y Jeyaseelan

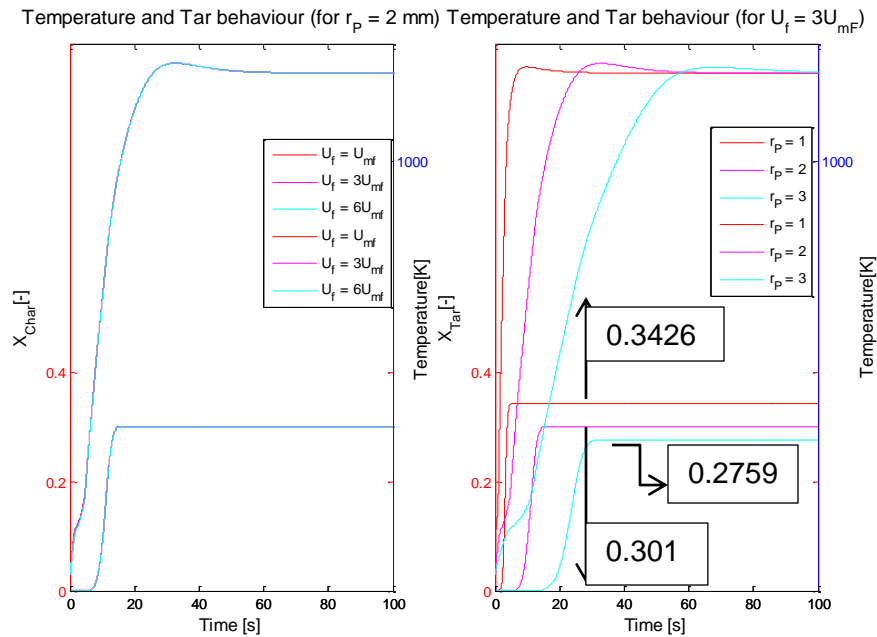
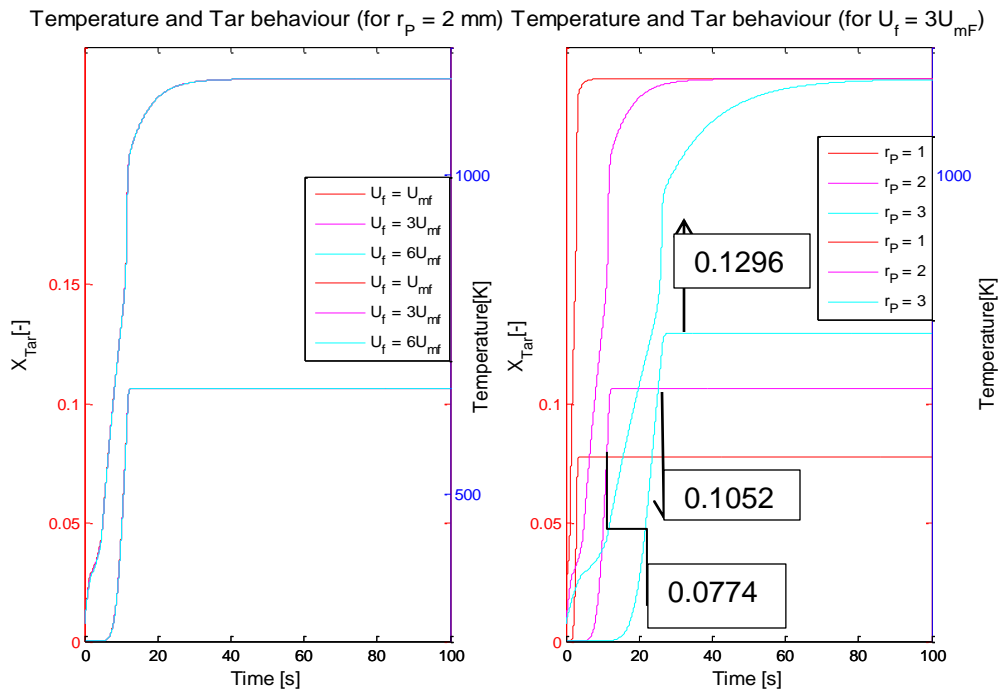


Figura 4- 7. Cambio de la fracción de alquitrán en el tiempo, variando la velocidad de fluidización y el radio de la partícula. Cinética uno de Chen y Jeyaseelan.



- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Los errores de los valores promedio de la producción relativa de alquitrán, comparados con aquellos de A. Adegoroye *et al.*, son muy altos, inclusive para la cinética de Marias *et al* (ver Tabla 4-6). Por esta razón, se decide construir una nueva tabla de comparación con aquellos valores puntuales más cercanos a los datos hallados por estos autores (ver Tabla 4-7). Esta tabla, muestra una mejora notable, sobre todo para la cinética de Marias *et al*. Esto se debe a que esta cinética se hizo de tal manera que se cuantifico la cantidad real de alquitrán, gas y *char* que se producía en el proceso de pirólisis de lodos de aguas residuales. La Figura 4-4, que corresponde a la cinética de Marias *et al.*, también va de acuerdo a lo expuesto por Adegoroye *et al.* para la pirólisis de lodos de aguas residuales, donde se establece que la cantidad de alquitrán total se ha emitido una vez la partícula ha alcanzado los 1023K (o 750°C)[21].

Tabla 4-7. Comparación del valor más próximo de producción de alquitrán de cada cinética de pirólisis con aquellos encontrados por Adegoroye *et al.*

Cinética	Porcentaje de error con los lodos de Adegoroye <i>et al</i> [21], en la producción relativa de alquitrán.	
	Lodo Danés	Biogran
Marias <i>et al</i>	3.11%	2.17%
Chen y Jeyaseelan 1	21.60%	22.31%
Chen y Jeyaseelan 2	70.34%	70.61%

De los datos hallados en la Tabla 4-7 se puede concluir lo siguiente: al aumentar el diámetro de la partícula, esta requiere más tiempo de calentamiento para alcanzar a emitir la cantidad total de alquitrán, con lo cual se reduce la cantidad emitida de este material, pero por su naturaleza serie-paralelo se favorece la cantidad emitida de los otros dos materiales, gas y *char*. Esta tendencia se observa para las cinéticas de Marias *et al.* (Figura 4-5) y la número 2 de Chen y Jeyaseelan (Figura 4- 6), pero no se observa en la cinética de Chen y Jeyaseelan 1(Figura 4- 7). Hay que recordar que la cinética 1 de Chen y Jeyaseelan es para un lodo de aguas residuales activado con $ZnCl_2$, y su estructura porosa cambió por acción de este material.

Un aspecto importante de estas simulaciones, es que la velocidad de fluidización no influye en la cantidad de material producido. Hay que recordar, que el coeficiente de transferencia de calor, utilizado aquí, no depende de la velocidad de fluidización en el sistema, empero del radio de la partícula, por lo tanto al aumentar la relación entre la velocidad mínima de fluidización y dejar el radio constante, la curva de calentamiento de

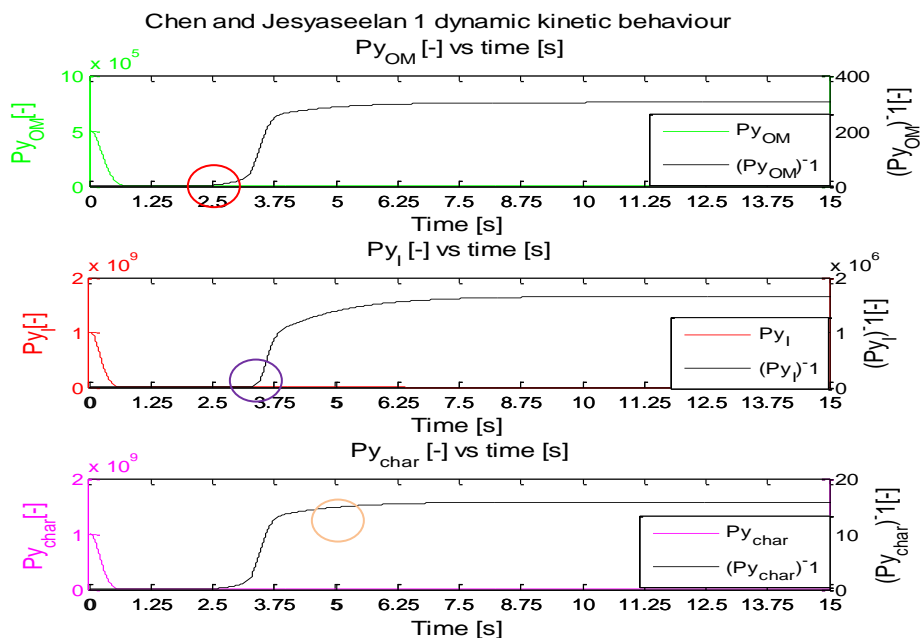
- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

la partícula no varía (ver Anexo: Parámetros del Modelo.). Caso contrario se observa al aumentar el radio de la partícula.

4.1.3 Comportamiento de los números adimensionales en el tiempo

Se puede observar, con la ayuda del número de pirólisis (Py) y su recíproco (Py^{-1}) (ver ecuación (94)), el comportamiento de las diferentes cinéticas de pirólisis con el tiempo. Al ser todas estas cinéticas, del tipo serie paralelo y para no incurrir en errores en el uso del número de pirólisis, se hizo un desglose para Py de cada etapa correspondiente al material sólido, es decir, orgánico, intermediario y char, y se obtuvo una expresión de Py para cada una de ellas así: Py_{OM} , Py_I , Py_{char} respectivamente (ver ecuaciones (187)-(189)). Al estar todas estas etapas desglosadas, se puede determinar, cual de ellas es la más lenta, cual la más rápida y cual es la que domina en general el proceso de pirólisis. Para más información, ver capítulo: Desarrollo de los números adimensionales para la pirólisis, gasificación, combustión y el secado de una partícula de biosólido.

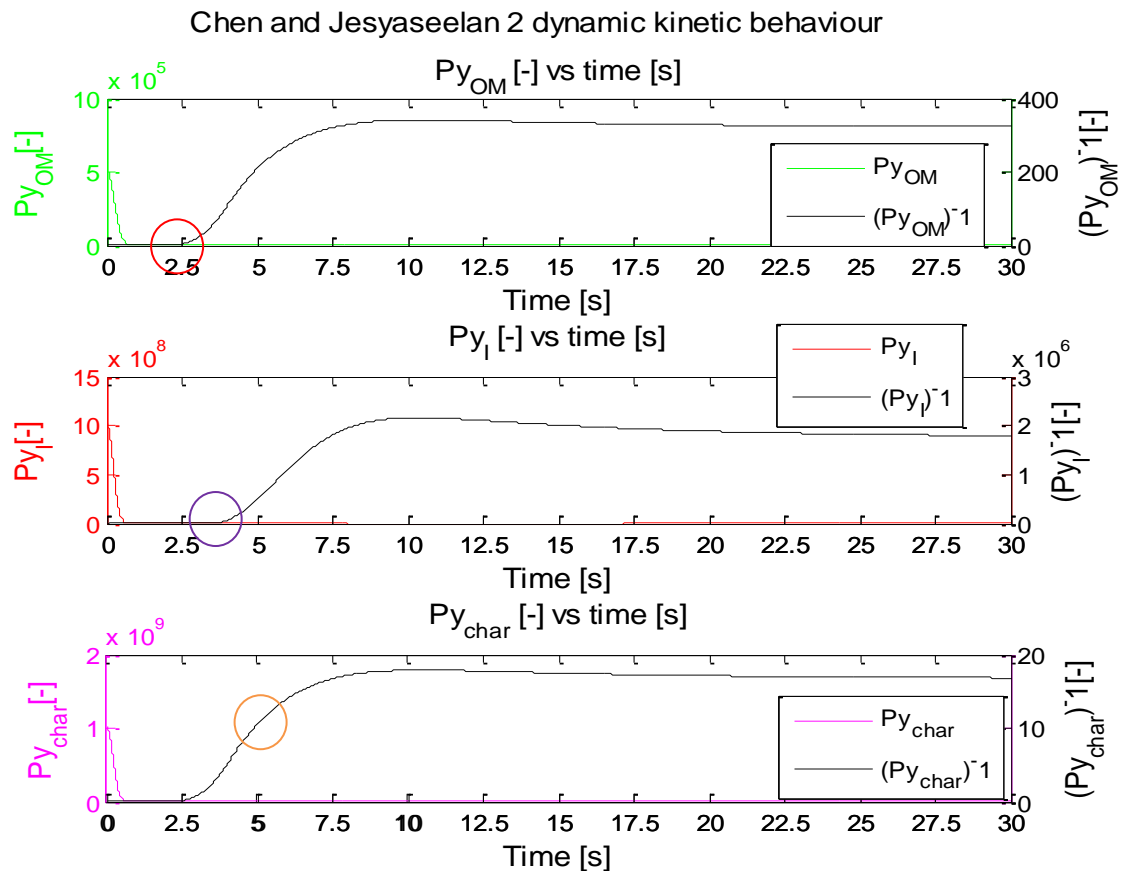
Figura 4-8. Número de pirólisis [-] vs tiempo[s]. Cinética 1 de Chen y Jeyaseelan.



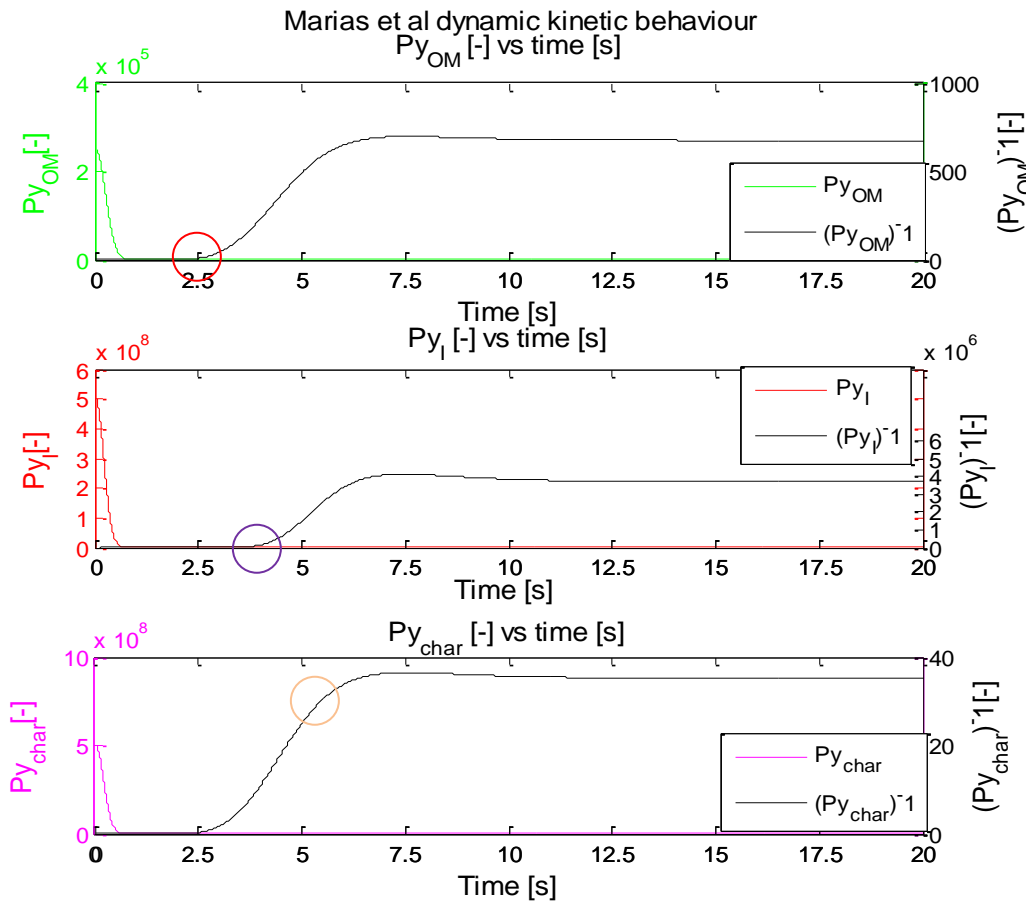
- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

El número de pirólisis, da una relación entre el tiempo cinético (τ_K) y el tiempo térmico de la convección (τ_H), lo cual permite saber cuál de las dos etapas está dominando el proceso. Aparentemente, y de acuerdo a las gráficas del número de pirólisis (Py_{OM} , Py_I y Py_{char}) y su recíproco (Py_{OM}^{-1} , Py_I^{-1} y Py_{char}^{-1}) para cada una de las cinéticas, antes de los 3 segundos la etapa que domina es la pirólisis de la partícula (ver Figura 4-8 a la Figura 4-10). Esto se deduce del hecho que la razón entre ambos tiempos es mucho mayor que uno ($\tau_K / \tau_{Th} \gg 1.0$), indicando un tiempo cinético mayor para llevar a cabo la pirólisis en relación al tiempo tomado por la partícula para calentarse. Sin embargo, como se verá más adelante, este análisis no es tan expedito, debido a la presencia de agua en la partícula (ver Figura 4-2 a la Figura 4-4) y a que la partícula no ha alcanzado la temperatura de pirólisis ($T_p > 600^\circ C$) [22].

Figura 4-9. Número de pirólisis [-] vs tiempo[s]. Cinética 2 de Chen y Jeyaseelan.



• ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Figura 4-10. Número de pirólisis [-] vs tiempo[s] (Py vs t). Cinética de Marias et al.

De acuerdo a la primera gráfica, de abajo hacia arriba, de la Figura 4-8, se puede observar que el recíproco del número de pirólisis para el material orgánico $(Py_{OM})^{-1}$ comienza a ser importante después de 2.5 segundos, coincidiendo con el inicio de la pirólisis (ver flecha roja en la Figura 4-2). Por otro lado, el recíproco del número de pirólisis para el material intermedio $(Py_I)^{-1}$ comienza a ser importante antes de los 3.75 segundos (ver segunda gráfica de abajo hacia arriba de la Figura 4-8), este valor es cercano al máximo de producción de intermedio en la pirólisis (ver flecha morada en la Figura 4-2). Finalmente, el recíproco del número de pirólisis de la producción de *char* $(Py_{Char})^{-1}$ solo se hace evidente después de los 2.5 segundos, pero solo alrededor de los 5 segundos se hace evidente en la producción de *char*, esto es porqué el recíproco de este número es el de menor valor en comparación con los otros dos, $(Py_{OM})^{-1}$ y $(Py_I)^{-1}$. Al

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

ser este número (Py_{Char}) el de menor valor indica que su tiempo cinético (τ_K) es más grande comparativamente con los tiempos cinéticos (τ_K) de $(Py_{OM})^{-1}$ y $(Py_I)^{-1}$. Esto queda en evidencia en la Figura 4-3 y en la Figura 4-4 (ver flechas naranjas) donde una vez la producción de intermediario alcanza su máximo (alrededor de 5 segundos), la producción de char comienza a ser notoria.

$$Py_{OM} = \frac{h}{(k_1 + k_2 + k_5) \cdot r \cdot \rho \cdot C_P} \quad (143)$$

$$Py_I = \left(\frac{(k_1 + k_5)}{k_2 k_3 + (k_1 + k_5)(k_3 + k_4)} [s] \right) \frac{h}{r \cdot \rho \cdot C_P} \quad (144)$$

$$Py_{char} = \frac{h}{k_4 \cdot r \cdot \rho \cdot C_P} \quad (145)$$

Para comprender mejor el comportamiento de los números de pirólisis, en cada una de las cinéticas, es importante traerlos de nuevo a colación. Las ecuaciones definidas arriba, corresponden a las expresiones matemáticas de Py_{OM} , Py_I y Py_{Char} . Por consiguiente, se dará una explicación breve al sentido físico subyacente en estas ecuaciones. La expresión matemática de Py_I obtenida (ver (144)), es algo compleja y da cuenta, de cómo lo dice su subíndice, de un punto intermedio entre la materia orgánica y el material carbonoso o char (ver Figura 1- 3). El tiempo cinético de este, se encuentra enmarcado en el paréntesis de la ecuación (144), y es una ponderación en el denominador de las cinéticas de producción de gas (k_1) y alquitrán (k_5), que compiten con el intermediario por la materia orgánica (OM), con las cinéticas de la producción de *char* (k_4) y gas (k_3), los cuales consumen el intermediario (I). Además, lo anterior se suma con la ponderación de la producción de intermediario (k_2) con la producción de gas. En síntesis, todas las constantes cinéticas se reúnen en Py_I y dan cuenta de la velocidad real del proceso. Por otro lado, El número de pirólisis de la materia orgánica (Py_{OM}) (ver (143)), es más sencillo de comprender, porque éste componente, a diferencia del componente intermediario, solo se descompone en otros tres, al ser el original del cual provienen el resto en todo el proceso. Por tal motivo, su número de pirólisis, dependerá únicamente de la velocidad a la cual se descompone en los tres primeros componentes (gas, alquitrán e intermediario).

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Finalmente, el número de pirólisis del *char* (Py_{Char}) (ver (145)), solo depende de la constante cinética de formación del propio *char*. Esto se debe, a que el *char* es la última etapa de la descomposición del biosólido en el proceso de pirólisis.

Como se dijo anteriormente, antes de los 3 segundos, no es adecuado decir que la etapa dominante es la pirólisis. En este intervalo [0s 3s], en la partícula todavía existe agua, por lo tanto, se está presentando la etapa de secado. Dada esta situación, se decide entonces, el análisis de esta etapa con la ayuda de un número adimensional, similar a Py , denominado número de secado (D_{Th}) (ver ecuación (127)), el cual mide la relación entre el tiempo de secado por transferencia de masa (τ_D) y el tiempo térmico por convección (τ_H) (ver sección: Números adimensionales de secado (DTK, DTH) y de combustión (NComb)).

$$D_{\tau h} = \frac{\tau_D}{\tau_h} = \frac{h}{\rho \cdot C_p \cdot K_m} \quad (126)$$

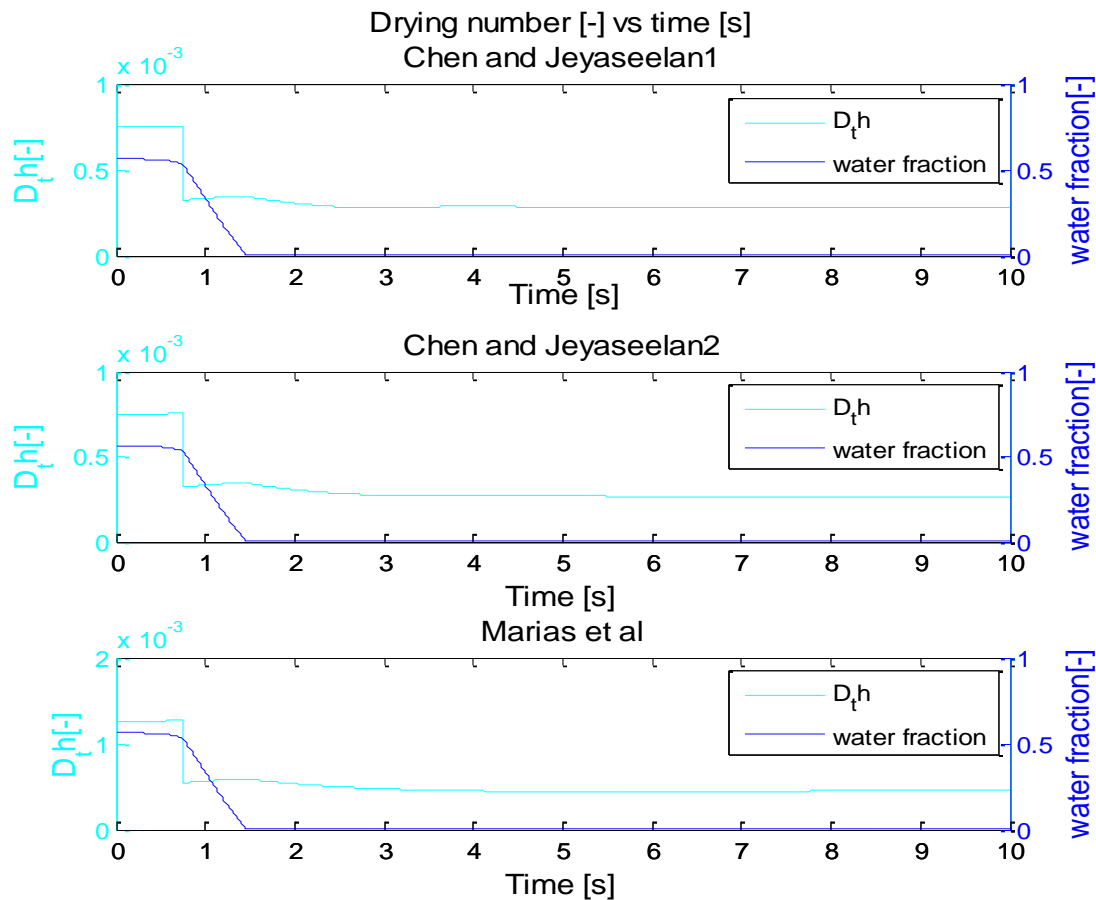
Siguiendo un análisis similar al planteado por Pyle y Zaror para el número de pirólisis [25], se tiene; para $D_{Th} \ll 1.0$ la transferencia de masa sucede virtualmente de manera espontánea en comparación a la difusión de calor en la capa límite; para $D_{Th} \gg 1.0$ la transferencia de masa sucede lentamente en comparación a la difusión de calor en la capa límite.

Siguiendo lo expuesto anteriormente, acerca del análisis del número de secado D_{Th} , se puede afirmar con respecto a la transferencia de masa para cada una de las tres cinéticas, que su ocurrencia se da a una tiempo menor que el tiempo que le toma a la difusión de calor de la capa límite llegar hacia la partícula, por lo que la etapa dominante es la transferencia de calor por difusión. Inclusive, la relación entre los tiempos disminuye casi a la mitad (Figura 4- 11), cuando la partícula se ha secado y la partícula ha alcanzado la temperatura máxima en el proceso. Así, para la cinética 1 de Chen y Jeyaseelan la relación entre el tiempo de transferencia de masa y el tiempo de calentamiento alcanza su valor mínimo entre los 4 y los 5 segundos y continua estable de

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

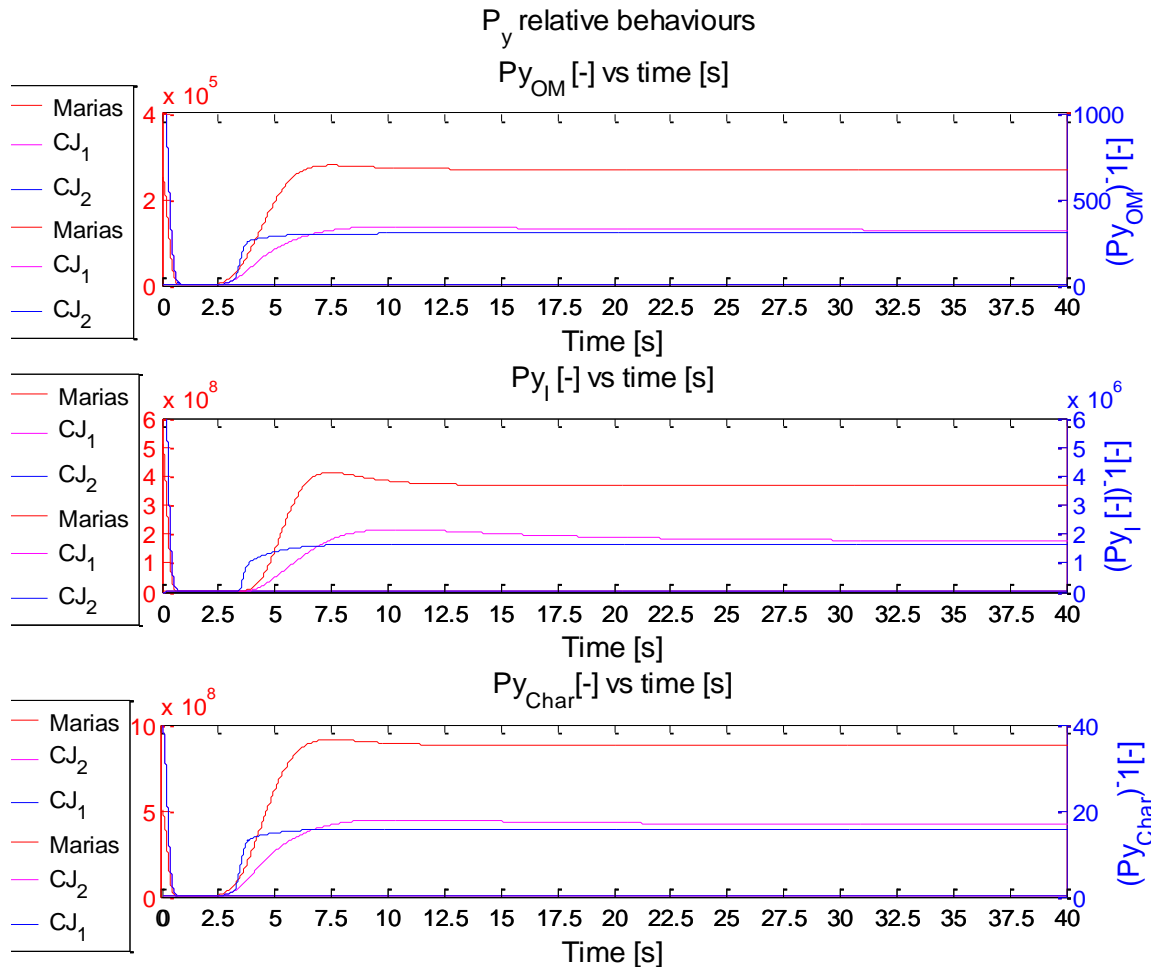
ahí en adelante, (Figura 4- 11) coincidiendo con el tiempo en el que se da el valor máximo de temperatura alcanzado por la partícula (Figura 4-1). El hecho que se dé esta disminución, obedece a que el tiempo de transferencia de masa (τ_D) se hace relativamente mucho menor al tiempo térmico (τ_H) cuando la partícula ha alcanzado la temperatura del reactor. Para la cinética 2 de Chen y Jeyaseelan, el tiempo en el cuál coincide el máximo de temperatura alcanzada y el menor valor de D_{th} se da entre los 7 y los 8 segundos, mientras que para la cinética de Marias *et al* se da entre los 5 y los 6 segundos. Para todas las cinéticas se da un punto donde se alcanza una pendiente infinita que obedece al secado isotérmico de la partícula, el cual se da a los 373K (100°C).

Figura 4- 11. Comportamiento del número de secado en el tiempo para las tres cinéticas.



• ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Figura 4- 12. Comparación de los números de pirólisis contra el tiempo entre las tres cinéticas.



Una cosa importante de estos número adimensionales (D_{TH} , Py_{OM} , Py_I y Py_{Char}) y los recíprocos del número de pirólisis ($(Py_{OM})^{-1}$, $(Py_I)^{-1}$, $(Py_{Char})^{-1}$), es que siguen la misma tendencia para todas las cinéticas (ver Figura 4- 11 y Figura 4- 12) y permiten explicar de manera general las etapas presentes en el proceso, sin importar la cinética serie - paralelo utilizada. De este modo, las etapas planteadas son; en primer lugar, la etapa de secado (0-1.5s aproximadamente), la cual es dominada por la transferencia de calor ya que el tiempo de transferencia de masa (τ_D) es mucho menor que el tiempo térmico por convección (τ_{Th}) (ver la Figura 4- 11); la segunda etapa, se puede denominar como una etapa de transición (1.5-2.5s) donde la partícula una vez ha eliminado el agua comienza

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

a calentarse y los tiempos térmicos (τ_{Th}) y cinéticos (τ_k) se hacen muy similares y no se identifica una etapa controlante; finalmente ocurre la etapa de pirólisis ($2.5s - \infty$) donde los tiempos cinéticos (τ_k) correspondientes a cada una de las etapas de pirólisis se vuelven extremadamente pequeños en relación al tiempo térmico (τ_{Th}) (ver Figura 4- 12) y el consumo de la partícula se da rápidamente. En esta última etapa, al comparar las magnitudes de los recíprocos del número de pirólisis, se puede observar que la magnitud de $(Py_i)^{-1}$ es la mayor, lo cual indica, como se dijo anteriormente, una rapidez mayor en esta etapa en comparación a las anteriores, casi $1.0e3$ veces mayor a la que le sigue en magnitud $(Py_{OM})^{-1}$. Empero, la etapa de formación y consumo de intermediario no es la dominante, más si lo es la etapa de descomposición del orgánico al ser la más lenta y al estar en serie ambas.

Aproximación del modelo a la pirólisis rápida de biomasa

Fushimi *et al.* [27], analizaron la pirólisis y la gasificación de los tres componentes primordiales de la biomasa, bagazo, lignina y celulosa con una rampa de temperatura de $100K/s$ desde $473K$ hasta $973K$. Los datos de estos autores utilizados acá para hacer una aproximación del modelo a la pirólisis rápida de biomasa fueron los arrojados por el bagazo, cuya obtención se dio por medio de una termobalanza. A pesar de ser dos materiales, lodo de aguas residuales y bagazo, aparentemente muy diferentes, ambos tienen un contenido de carbono e hidrógeno muy similar (ver Tabla 4-8 y Tabla 4-9). Además, la descomposición de la biomasa y el biosólido se degradan en forma serie-paralelo (ver Capítulo: revisión del estado del arte: cinéticas químicas de la pirólisis de lodos de aguas residuales y biomasa.). El modelo, como se dijo anteriormente, estaba hecho para una partícula de lodos de aguas residuales en un lecho fluidizado, sin embargo, esto autores adujeron un error experimental al encontrar efectos boyantes. Un efecto boyante, es un efecto de sustentación que se presenta cuando una partícula es sometida a un flujo ascendente, y la diferencia entre las fuerzas boyantes (o de ascenso) y de gravedad es mayor con las primeras, lo cual hace que el cuerpo ascienda. Sin embargo, este flujo por lo regular no es constante y por oscilaciones entre la densidad del gas y de la partícula, esta comienza a comportarse como si estuviera en un lecho fluidizado a condiciones de mínima fluidización [61].

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Tabla 4-8. Análisis próximo y último del bagazo de caña [62].

Análisis próximo	
Carbono fijo	20.1
Material volátil	75.8
Contenido de ceniza	4.1
Valor calorífico superior Mj/kg	18.11
Análisis último	
Carbono	44.1
Hidrógeno	5.26
Oxígeno	44.4
Nitrógeno	-

Tabla 4-9. Análisis último del lodo de EPM sin contar las cenizas.

	EPM	Stammbach [8, 22]
Carbono	57.96	50.3±1.9
Hidrógeno	5.97	7.1±0.2
Oxígeno	9.70	6.1±0.2
Nitrógeno	26.4	34.7±1.9
Azúfre	[-]	1.9±0.1

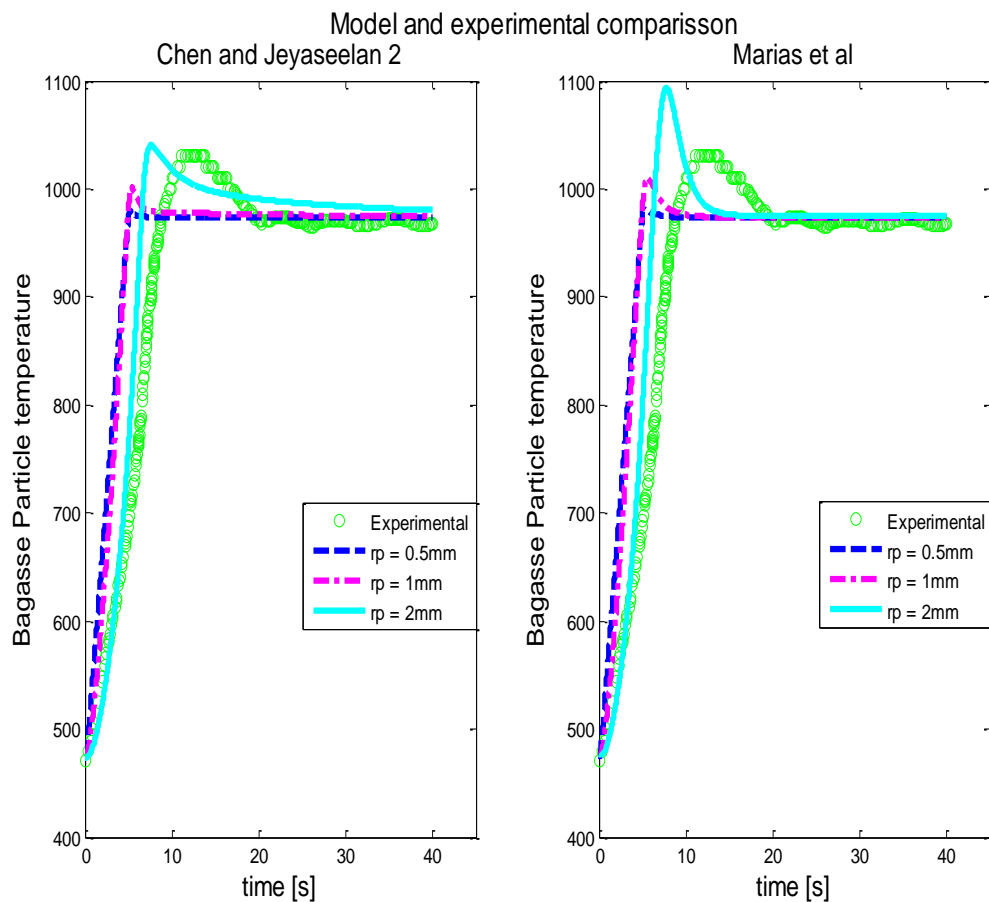
Gebhart y Pera encontraron, para un amplio rango de Sc y Pr , la influencia en los efectos boyantes de las transferencias de masa y calor en una superficie [63]. Al ser este proceso una pirólisis rápida, se presentan en la capa límite transferencias de calor y masa importantes, lo cual contribuye a que la partícula experimente los efectos boyantes. Al ver la ecuación (45), la cual corresponde al modelo, se observa que el término diferencial de eliminación de material sólido, es un término positivo cuando la partícula pierde material, lo cual contribuye al aumento de temperatura en la partícula, aun cuando no hay combustión, como en el caso de la pirólisis.

Con lo expuesto anteriormente, se puede hacer uso del modelo en condiciones de mínima fluidización para simular la pirólisis rápida del bagazo de caña, sin cometer errores conceptuales. Un buen ajuste del modelo con los datos experimentales se logró

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

cuando se utilizó un valor de densidad de 120 [kg/m³] [64], una capacidad calorífica de 2459.886 [J/kg.K] [65] y se realizaron tres simulaciones variando el radio de partícula entre 0.5, y 2 mm. En la Figura 4-13, se observan las comparaciones del resultado experimental para el bagazo con las cinéticas de Chen et al [7] y de Marias et al [23]. De esta gráfica, se puede observar que la primera de estas dos cinéticas es la que mejor representa los datos. De la simulación, se observa que un radio de partícula de 2mm presenta los mejores resultados para ambas. Esto es, quizás, a las cuatro etapas serie - paralelo de la descomposición de la biomasa halladas por Ranzi para la celulosa [29] (ver Figura 1- 8) o al mecanismo global para la biomasa utilizado por Colomba [41] (Figura 1- 10) y a que la partícula de 2 mm es lo suficientemente grande como para experimentar mejor la transferencia de calor y masa por los efectos boyantes.

Figura 4-13. Comparación del modelo con los datos experimentales de Fushimi *et al.*, utilizando la cinética 2 de Chen y Jeyaseelan y la de Marias et al.



- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Gasificación - Combustión

La gasificación, como se dijo anteriormente, es un proceso físico-químico complejo que involucra reacciones en fase sólida y gaseosa [66], donde la fluido dinámica del sistema juega un rol importante en la composición final de los productos [5, 10, 11, 14]. De hecho, el proceso de gasificación es una etapa consecutiva del proceso de pirólisis [6]. Por lo que, todo el análisis llevado a cabo anteriormente para la pirólisis de la partícula, no se repetirá en esta sección y se remitirá allí en los casos en los que haya lugar. Además, para la gasificación se agruparán los análisis de las gráficas de descomposición con la de los números adimensionales. Finalmente, se compararan las simulaciones de la gasificación de cada una de las cinéticas, variando U_f/U_{mf} para $r_p = 1\text{mm}$, con el trabajo experimental de Manyà *et al.* [14].

4.3.1 Comportamiento del número de Biot (BI[-]) y Secado (D_{Th}) para la gasificación combustión[-]

El comportamiento del número de Biot y de Secado en el proceso de gasificación para las tres cinéticas de pirólisis (ver Figura 4-14 y Figura 4-15), es básicamente el mismo que para el proceso de pirólisis (ver Figura 4-1 y Figura 4-11). Esto se debe, a las etapas naturales de ambos procesos, es decir, antes de darse la gasificación, debe darse la pirólisis y antes de esto el secado de la partícula. Además, aunque el número de Biot depende de la convección, y esta a su vez depende de la temperatura de la partícula, la cual varía dependiendo de la cinética de pirólisis, el resultado global de Bi para las tres cinéticas, es un valor menor de 0.1 en todo el proceso, indicando la resistencia interna despreciable en todo el tiempo computacional.

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Figura 4-14. Número de Biot y temperatura de la partícula para las tres cinéticas de pirólisis.

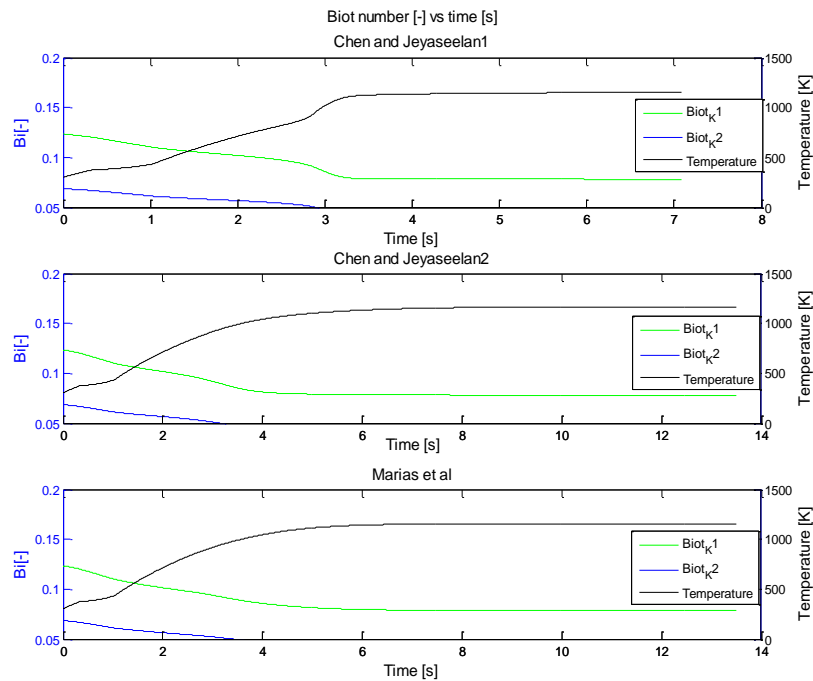
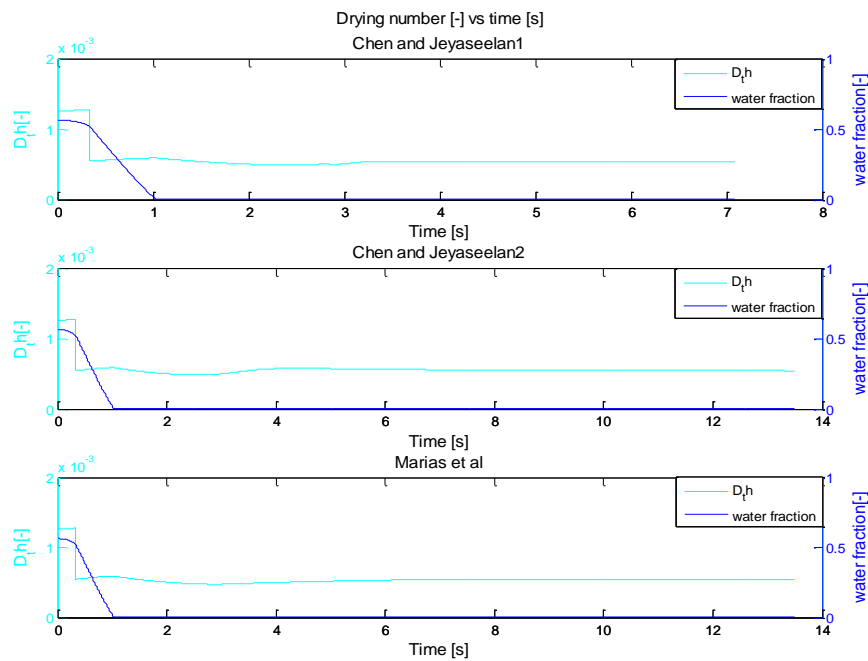


Figura 4-15. Numero de secado y fracción másica de agua para las tres cinéticas.

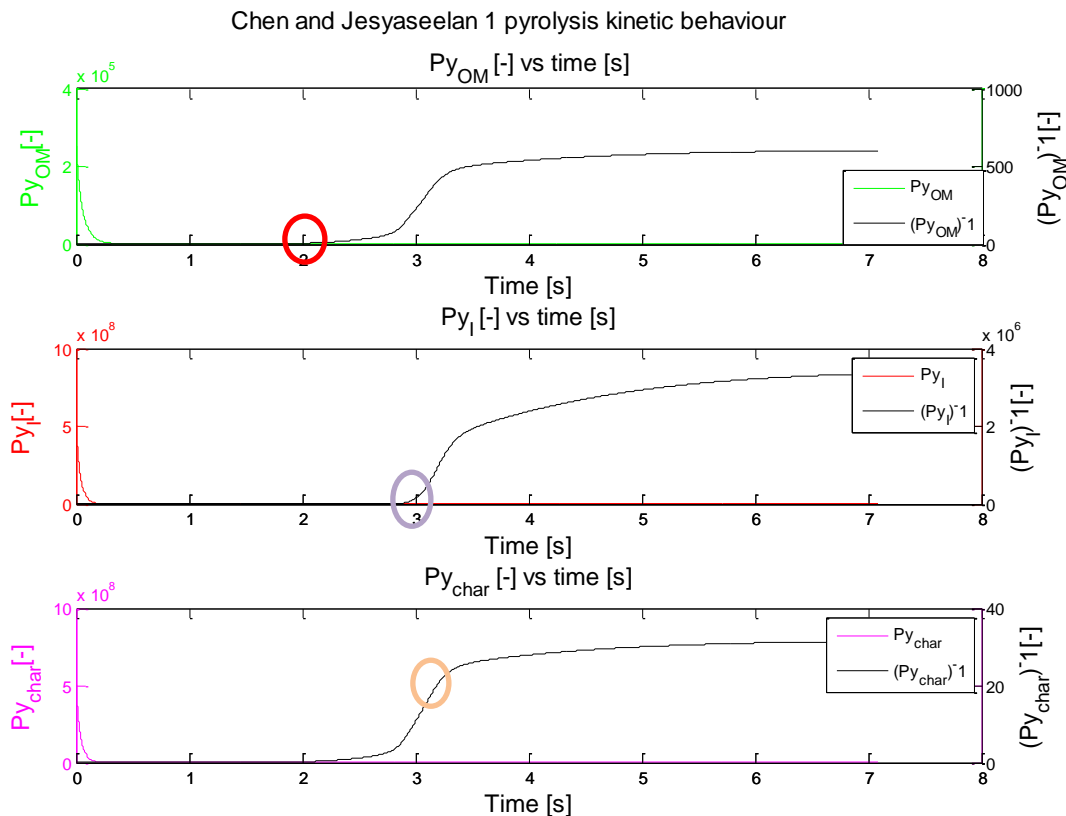


- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

4.3.2 Comportamiento de las cinéticas de pirólisis y de los números adimensionales con el tiempo en el proceso de gasificación combustión.

En la Figura 4-16 y en la Figura 4-17, se presentan el comportamiento de los números adimensionales y de la descomposición de la partícula de lodo de aguas residuales con el tiempo. Tal y como ocurrió con la pirólisis, los números adimensionales, sobre todo sus inversos, dan información acerca de cuándo una etapa de la cinética química de pirólisis comienza a ser importante. Así, se puede observar que para la etapa de material orgánico (OM), el punto exacto donde comienza a consumirse este es a los 2 segundos, lo cual queda registrado en el número de pirólisis (ver círculo rojo de la primera gráfica de la Figura 4-16).

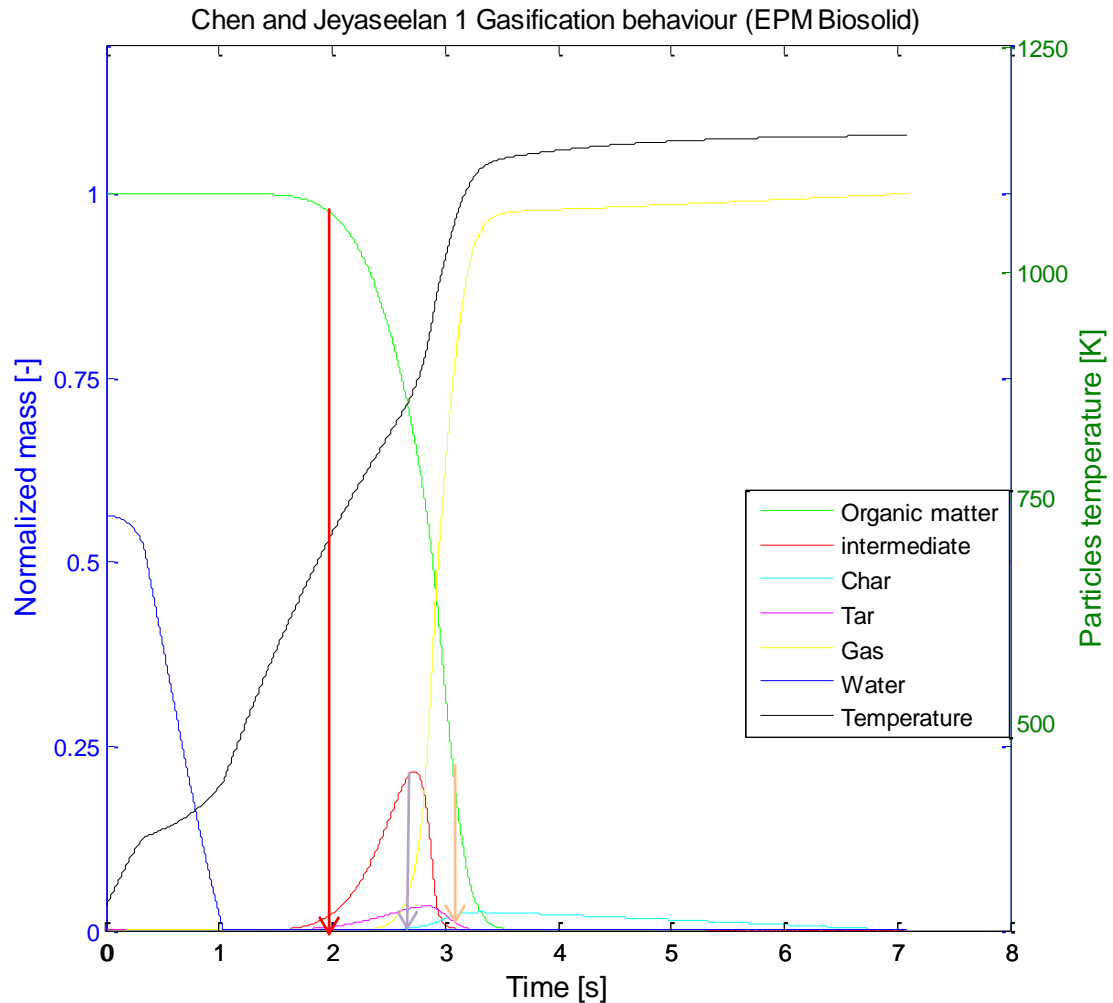
Figura 4-16. Número de pirólisis [-] vs tiempo[s]. Cinética 1 de Chen y Jeyaseelan.



- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Para el caso del número de pirólisis del intermediario y su recíproco, el punto de inflexión se da a los 2.75 segundos, lo cual concuerda con el máximo de la producción del intermediario (ver círculo y flecha morada en la Figura 4-16 y en la Figura 4-17 respectivamente). Para el caso del número de pirólisis para el char, el punto de inflexión se da justo antes de los tres segundos (ver Figura 4-16), lo cual concuerda con la aparición de este (ver Figura 4-17), de hecho el máximo de producción se da también justo después de los tres segundos.

Figura 4-17. Temperatura [K] y fracción másica [-] de los productos de pirólisis de la partícula vs tiempo [-] para la cinética 1 de Chen y Jeyaseelan.

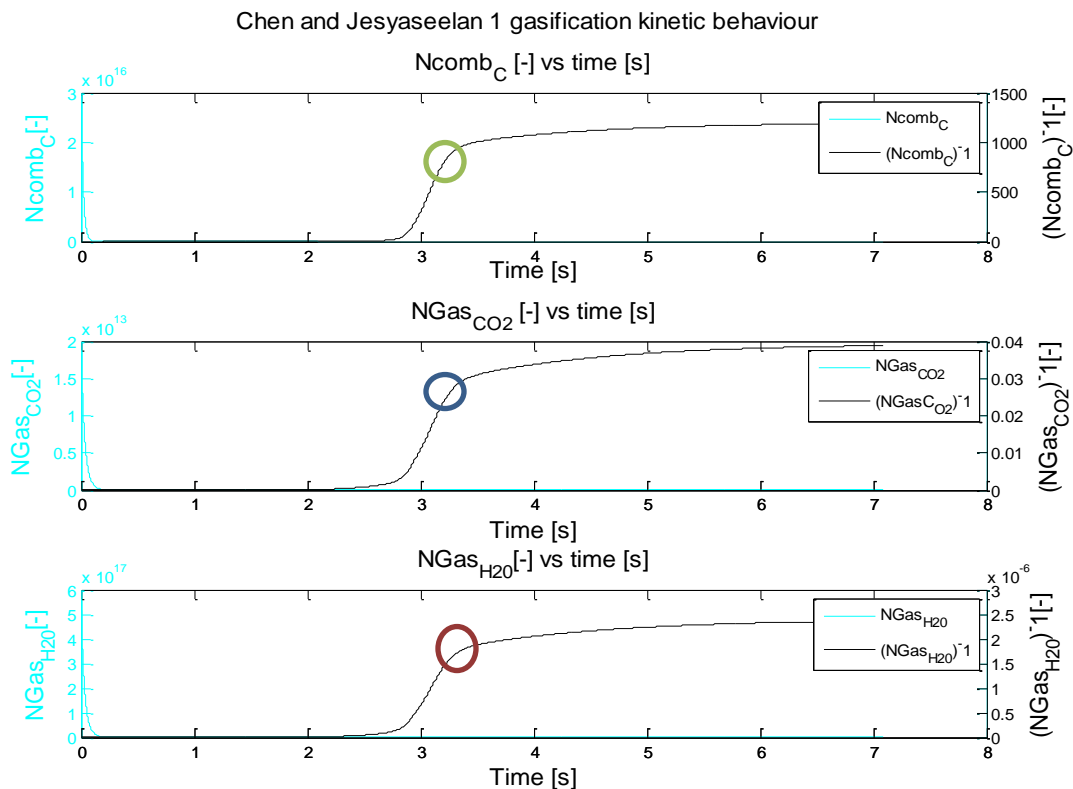


Los números de gasificación (N_{Gas}) y de combustión (N_{Comb}), permiten conocer, tal y como el número de pirólisis (P_y), la relación entre el tiempo cinético (τ_K) y el tiempo

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

térmico de la convección (τ_H). En la Figura 4-18, se calculan el número de gasificación y sus recíprocos, para la gasificación del lodo con CO_2 y H_2O , los cuales se denominan $\text{N}_{\text{Gas}_{\text{CO}_2}}$ y $\text{N}_{\text{Gas}_{\text{H}_2\text{O}}}$. Además, se puede observar el número de combustión (N_{Comb}) y su recíproco ($\text{N}_{\text{Comb}}^{-1}$). En esta figura, se puede observar, la diferencia de velocidades entre la combustión y la gasificación. Donde la gasificación con H_2O es hasta 10^6 veces más lenta que la combustión, lo cual es acorde con los resultados experimentales, donde una combustión es extremadamente rápida si se compara con una activación de carbón. Sin embargo, en la Figura 4-17 y en la Figura 4-18, donde dominan la transferencia de calor y la cinética química respectivamente, existe una zona [$t > 0$ $t < 3$] donde la partícula comienza a calentarse y tanto el número cinético (gasificación, pirólisis y combustión) como su recíproco se hacen no diferenciables entre si. Esto queda en evidencia en la Figura 4-17, donde la degradación de la materia orgánica comienza al mismo tiempo que se dan los puntos de inflexión (ver Figura 4-16).

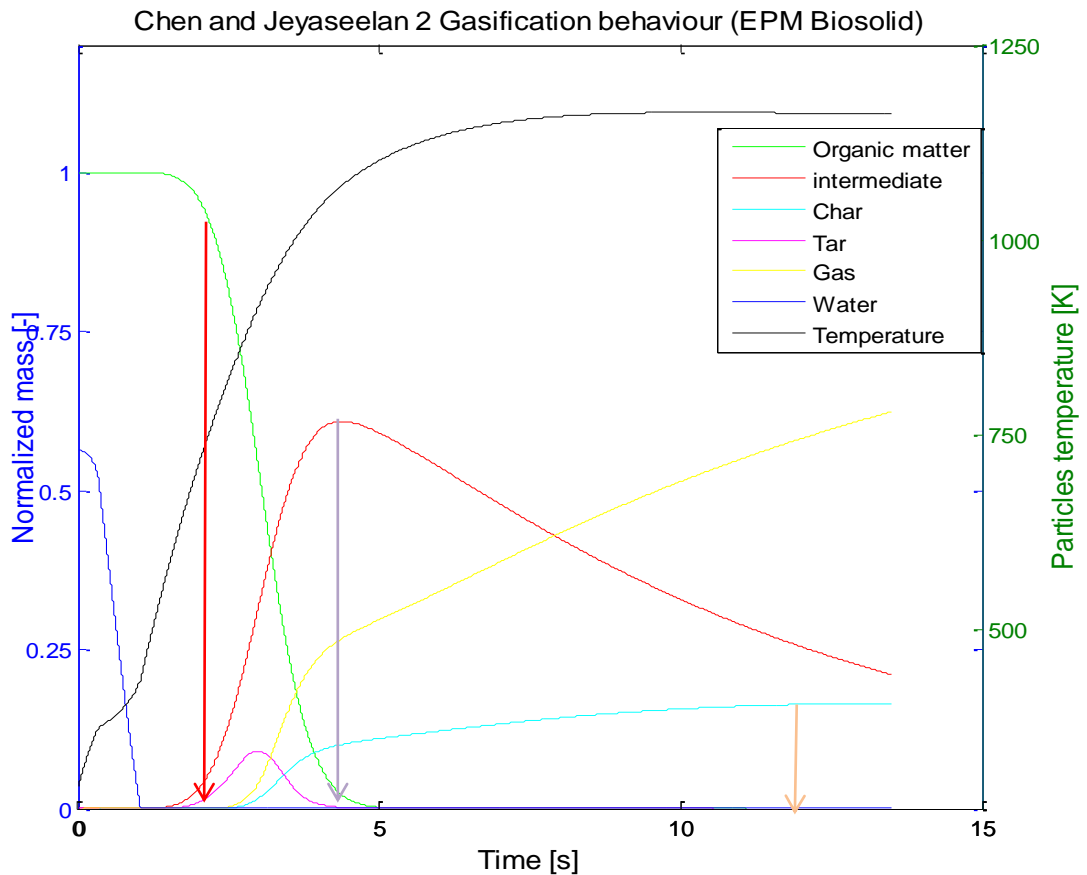
Figura 4-18. Número de combustión y gasificación [-] vs tiempo[s]. Cinética 1 de Chen y Jeyaseelan.



- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Para la cinética 2 de Chen y Jeyaseelan, se observan otras características relevantes de los números adimensionales (Py , N_{Comb} , N_{Gas}) dada su alta capacidad de producir char. Por ejemplo, se puede apreciar que el máximo de producción de char, se da alrededor de los 12s de haber comenzado el proceso, esto, coincide con el tiempo en el cual se estabiliza este número (ver círculo amarillo en la tercer gráfica de la Figura 4-20). Se puede observar, en la gráfica del comportamiento cinético de la pirólisis y de la gasificación de esta cinética (ver Figura 4-20 y Figura 4-21 respectivamente), una aparente contradicción, ya que, el recíproco del número de pirólisis del char (Py_{Char}) después de los 10 segundos es casi 40, mientras aquel correspondiente a la combustión es casi 1500, lo cual indica una razón de 37.5, indicando un consumo de char supremamente alto.

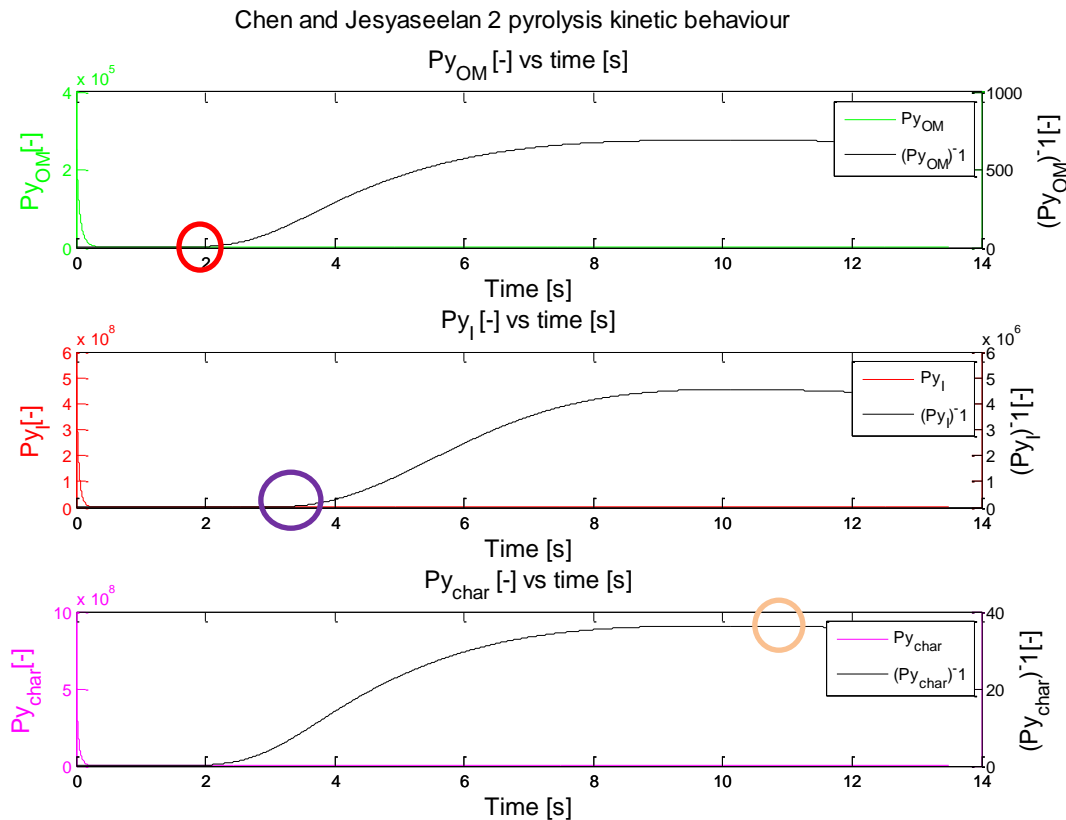
Figura 4-19. Temperatura [K] y fracción másica [-] de los productos de pirólisis de la partícula vs tiempo [-] para la cinética 2 de Chen y Jeyaseelan.



• ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Este comportamiento, se podría explicar por qué la degradación del intermediario aún no ha terminado y se sigue produciendo char y gas. Además, el número de pirólisis para el intermediario es el de mayor magnitud (Py_I), y la cantidad de masa de intermediario es mayor a la de char, implicando una provisión constante de char, la cual no se agota por el consumo en la combustión.

Figura 4-20. Número de pirólisis [-] vs tiempo[s]. Cinética 2 de Chen y Jeyaseelan.



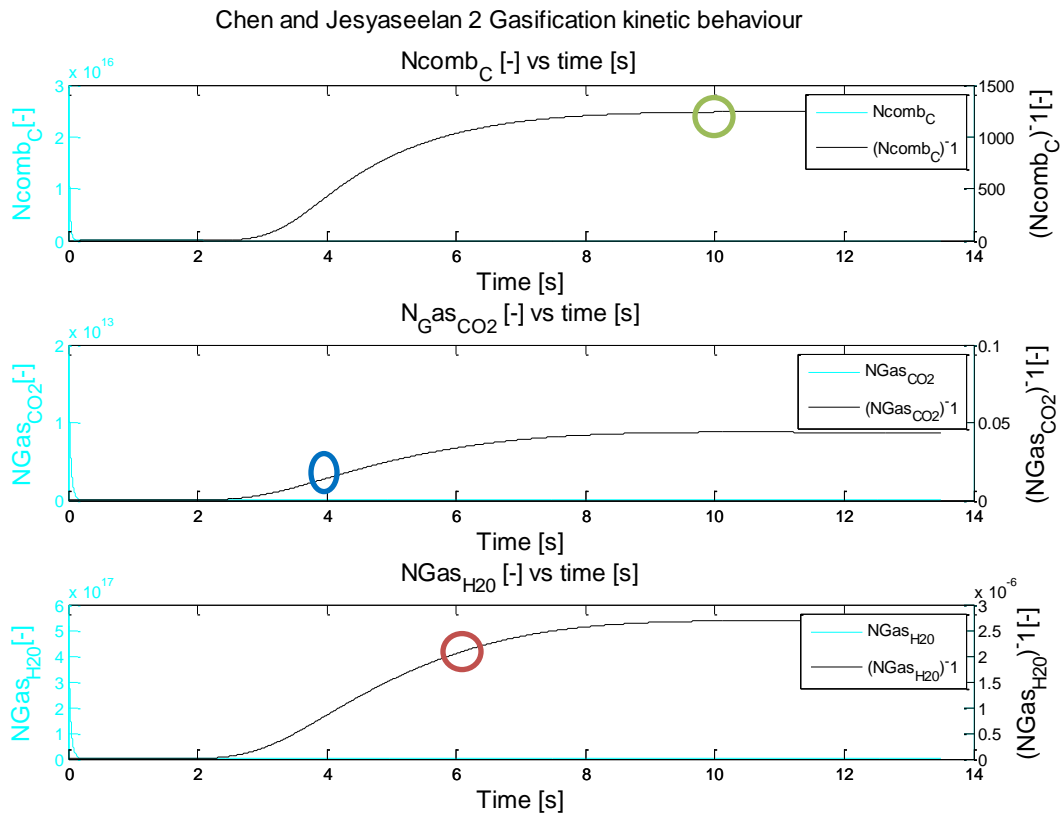
El postulado anterior, del suministro de char por el intermediario, queda en evidencia en la cinética de Marias *et al.* (ver Figura 4-22), donde el char comienza su declive una vez se ha consumido completamente el material intermediario. Además, el tiempo donde la producción del char alcanza su máximo, es el mismo donde el recíproco de su número de pirólisis alcanza su valor constante, alrededor de 8 segundos, (ver Figura 4-22 y Figura 4-23). En la Figura 4-25, se muestran los números de pirólisis y el número de combustión, al igual que sus recíprocos, para las tres cinéticas evaluadas. En esta figura se observa, que para todas estas cinéticas, el número de combustión (N_{Comb}) es mucho mayor que el

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

número de pirólisis para el char (Py_{Char}). Empero, como se dijo anteriormente, el número de pirólisis del intermediario (Py_i), es lo suficientemente alto en todas las cinéticas, como para compensar esta pérdida del char a causa de la combustión.

Un aspecto a resaltar del proceso de gasificación, es la eliminación de char y del alquitrán y su consecuente adición al gas. Esto conlleva a un aumento sustantivo de este último, como producto de este proceso. Otro aspecto, se evidencia por los números de gasificación del H_2O y del CO_2 , con la poca o casi nula degradación del char por medio de las cinéticas de gasificación (ver Figura 4-18, Figura 4-21 y Figura 4-24)

Figura 4-21. Número de combustión y gasificación [-] vs tiempo[s]. Cinética 2 de Chen y Jeyaseelan.



- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Figura 4-22. Temperatura [K] y fracción másica [-] de los productos de pirólisis de la partícula vs tiempo [-] para la cinética *Marias et al.*

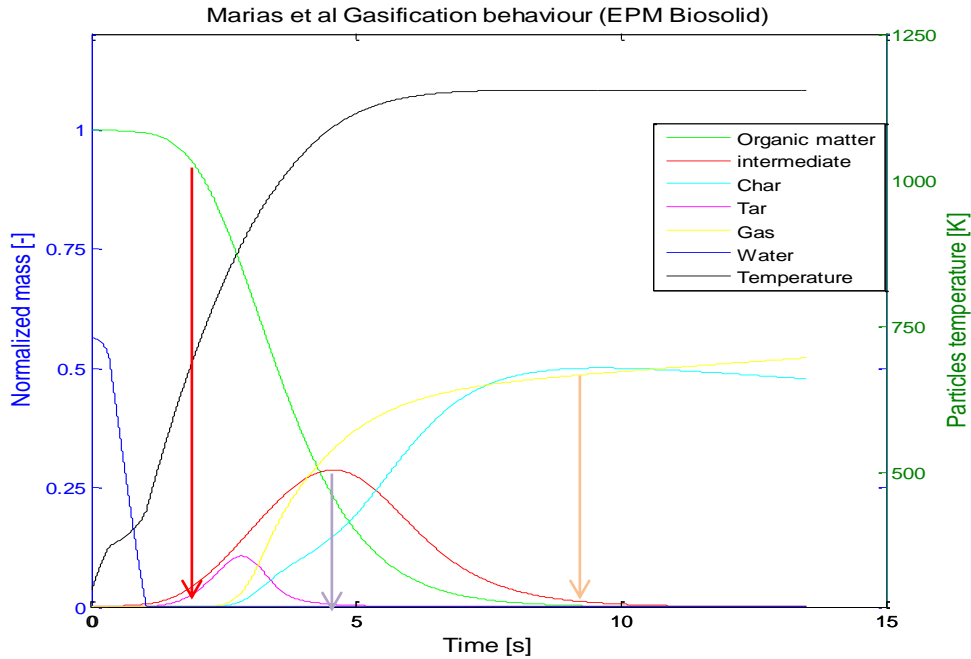
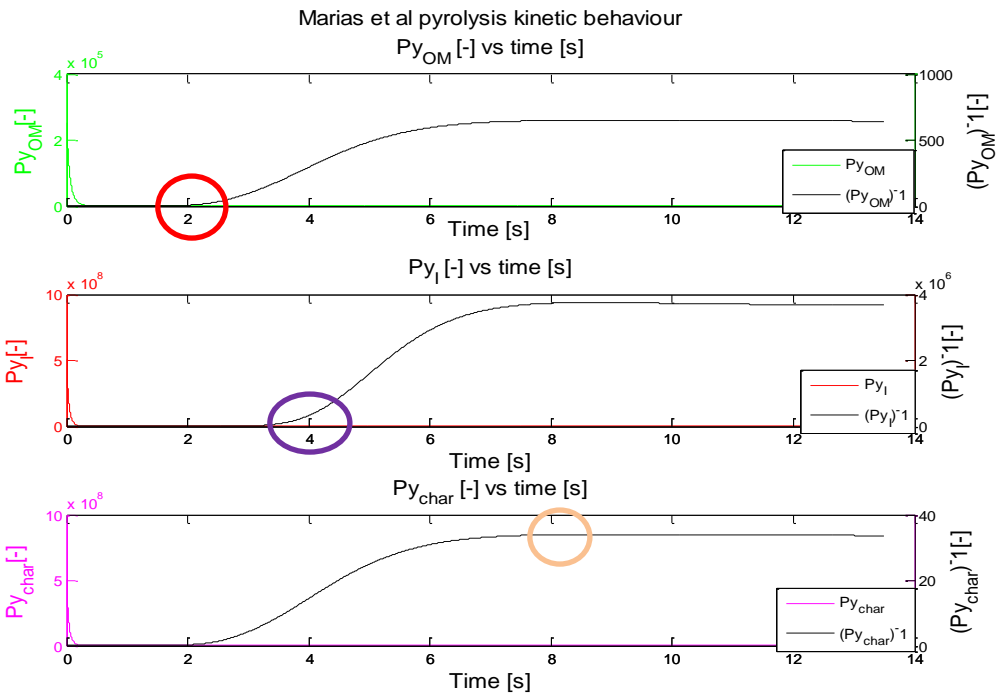


Figura 4-23. Número de pirólisis [-] vs tiempo[s]. *Marias et al.*



- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Figura 4-24. Número de combustión y gasificación [-] vs tiempo[s]. Marias *et al.*

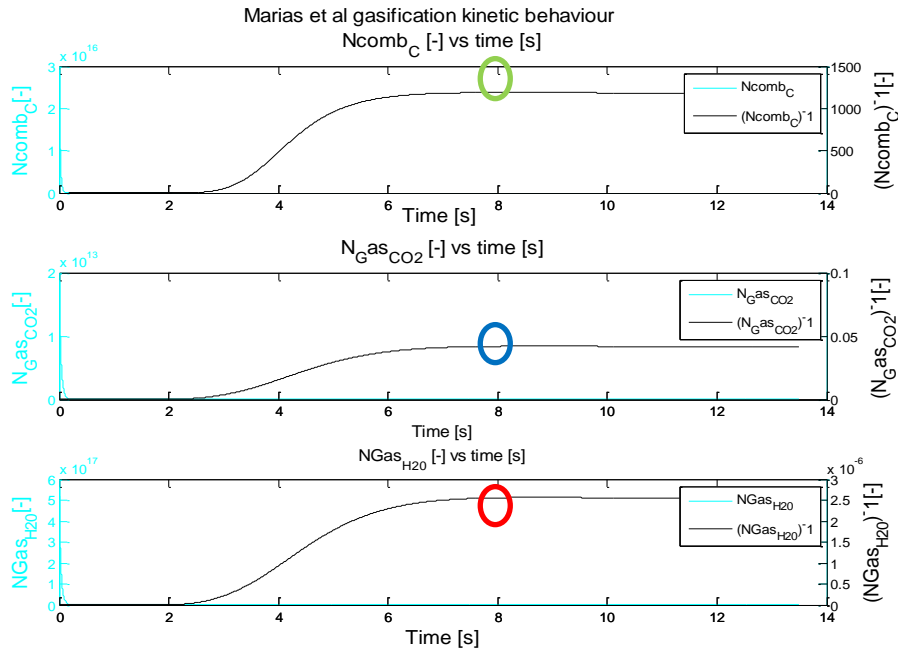
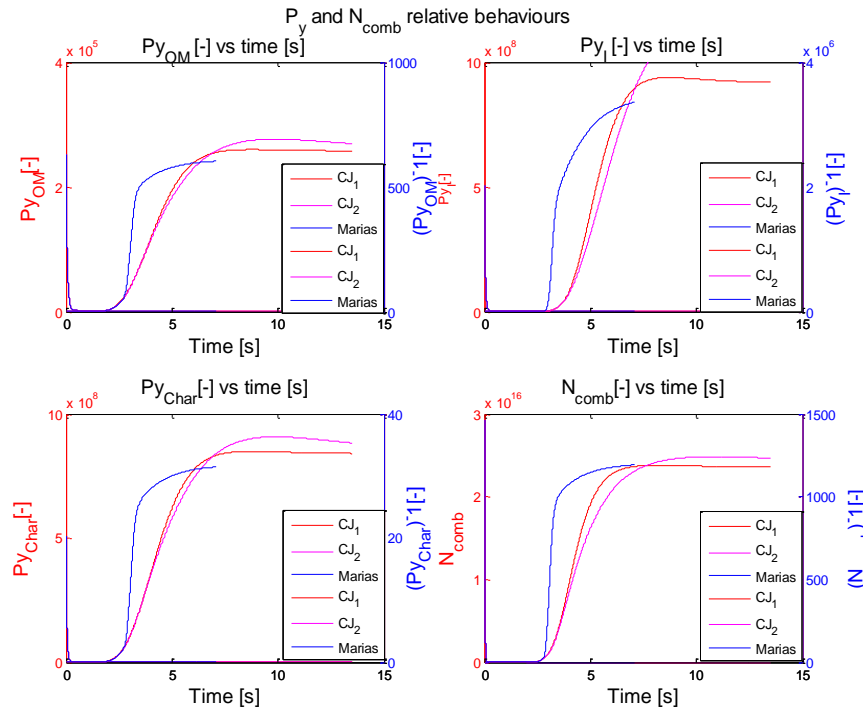


Figura 4-25. Comparación de los números de pirólisis y de combustión contra el tiempo entre las tres cinéticas.



- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

4.3.3 Comparación con los datos experimentales.

La comparación con los datos experimentales, se harán con base a los datos de Manyà *et al.* [5, 14]. Ellos trabajaron sus experimentos con un reactor y unas condiciones de operación muy similares a las de Richarz *et al.* [22]. Se escogió el trabajo de Manyà *et al.*, dada la cuantificación en éste de las cantidades globales de gas, alquitrán y char producido (ver Tabla 4-10), lo cual hace más fácil la relación de los datos con aquellos arrojados por el modelo trabajado aquí (ver Tabla 4-11). Los datos del análisis próximo y último del lodo utilizado por Manyà *et al.* se encuentran consignados en la Tabla 4-12.

Tabla 4-10. Resultados experimentales tomados de Manyà *et al.* [14].

Test	3	5	7	Promedio
U_f/U_{mf}	8	6.5	9.3	7.93
Gas producido [g/kg _{ss}]	63.81	64.16	64.79	64.25
Alquitrán [kg/kg _{OM}]	5.73	5.59	5.20	5.50
Char [kg/kg _{OM}]	45.81	46.25	44.66	45.57
H ₂ O [kg/kg _{ss}]	17.97	12.77	14.49	14.076

Tabla 4-11. Comparación con los resultados experimentales

Marias et al		Manyà promedio	Error %
Componente	Promedio		
Alquitrán[kg/kg _{OM}]	0	0.0550	100
Gas	0.1404	0.6425	78.15
Char[kg/kg _{OM}]	0.4721	0.4557	3.5
Cinética 1 de Chen y Jeyaseelan			
Componente	Promedio		
Alquitrán[kg/kg _{OM}]	0	0.0550	100
Gas	0.266	0.6425	59.0
Char[kg/kg _{OM}]	0	0.4557	100
Cinética 2 de Chen y Jeyaseelan			
Componente	Promedio		
Alquitrán[kg/kg _{OM}]	0	0.0550	100
Gas	0.1701	0.6425	73.5
Char[kg/kg _{OM}]	0.3753	0.4557	17.64

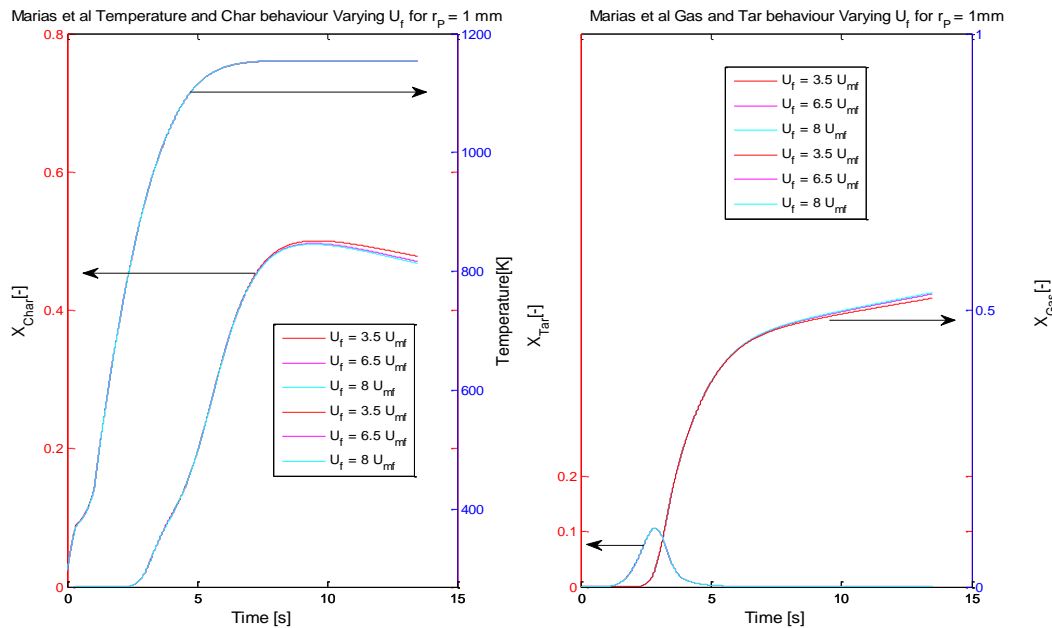
- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Tabla 4-12. Análisis próximo y último del lodo de aguas residuales utilizado por Manyà et al [5, 14].

Análisis próximo	
Humedad	8.9 %
Ceniza	42.1 %
Volátiles	42.3 %
Carbono fijo	6.7 %
Análisis último	
Carbono	55.32 %
Hidrógeno	6.70 %
Nitrógeno	8.15 %
Sulfuro	1.75 %
Oxígeno	28.07 %

Los datos de la Tabla 4-11, se construyen con base a simulaciones similares a las realizadas para analizar los resultados de la simulación de la pirólisis. Estas simulaciones, consisten en variar la relación entre la velocidad real y la velocidad mínima de fluidización, en valores cercanos a los que se presentarían en un lecho fluidizado burbujeante (ver de la Figura 4-26 a la Figura 4-28).

Figura 4-26. Variación de la temperatura y de los productos de gasificación (char, gas y alquitrán) con el tiempo. Marias et al.



- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Figura 4-27. Variación de la temperatura y de los productos de gasificación (char, gas y alquitrán) con el tiempo. Chen y Jeyaseelan 2.

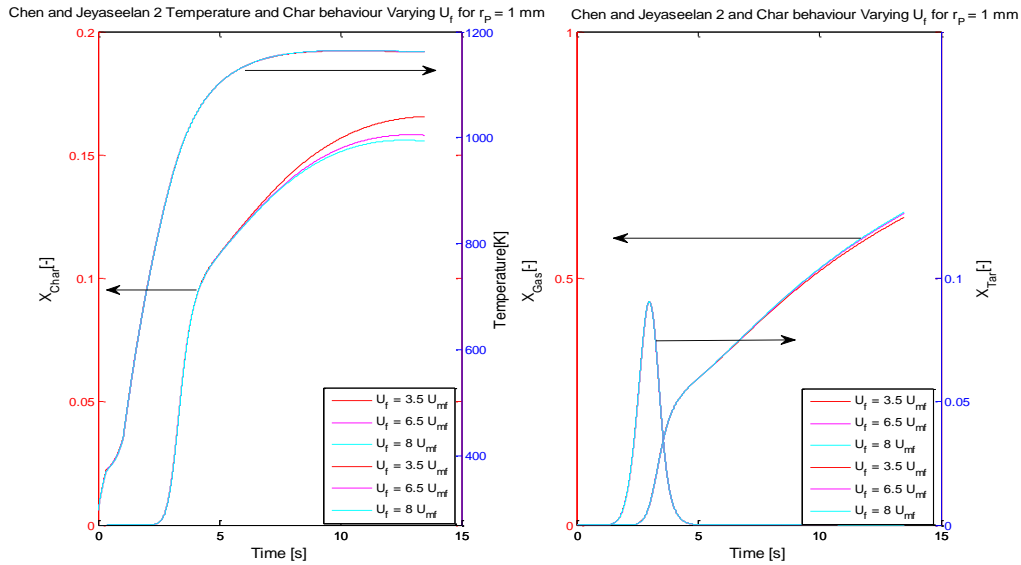
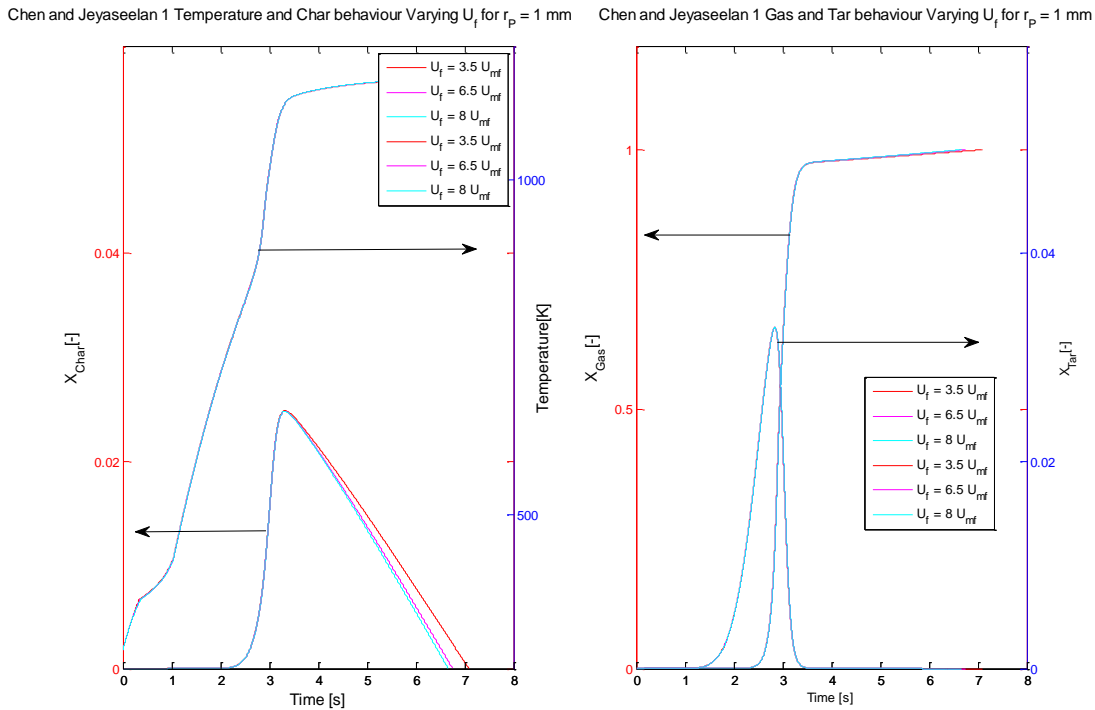


Figura 4-28. Variación de la temperatura y de los productos de gasificación (char, gas y alquitrán) con el tiempo. Chen y Jeyaseelan 1.



- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

De acuerdo a los datos consignados en la Tabla 4-11, se puede observar para la cinética de Marias *et al.* y para la cinética 2 de Chen y Jeyaseelan un error con respecto a la producción de char de 3.5 y 17.64 respectivamente. Para el caso de la cinética de Marias, este error es menor del 5%, lo cual es bueno, tratándose de un modelo global. Para el caso de la cinética 2 de Chen y Jeyaseelan, es un error aceptable, dado la diferencia de locación de los dos lodos, la cual determina las características físico químicas del mismo [4]. Las cinéticas 1 y 2 de Chen y Jeyaseelan se obtiene de un lodo de Singapur [7] y el lodo de Manyà *et al.* [5, 14] es un lodo Europeo, quizás muy similar, sino el mismo que utilizaron Marias *et al* para deducir su cinética [23].

A excepción de la cinética 1 de Chen y Jeyaseelan, el modelo predice aceptablemente la producción de char. Sin embargo, al considerar por un lado una cinética global para el consumo del alquitrán y al no considerar, por el otro, las reacciones en fase gaseosa del medio que rodea la partícula, se presentan esos errores de hasta el 100% en la predicción del alquitrán. Por lo expuesto anteriormente, La producción de gas también se subestima, llegándose a obtener errores de hasta el 78% para la cinética de Marias *et al* (ver Tabla 4-11).

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

5. Predicción del tiempo de residencia mediante CFD

Las herramientas computacionales utilizadas para modelar los reactores de lecho fluidizado y el movimiento de sus partículas son muy variadas y proveen un acercamiento adecuado a la descripción de los fenómenos que allí ocurren, de entre todas estas, el CFD es una de las que ha tomado mayor fuerza para intentar resolver aquello acontecido en su interior. La combustión de carbón en un lecho fluidizado es un proceso que involucra el flujo turbulento de una fase discreta y una fase continua.

Para realizar esta simulación se considera un sistema fluido – sólido poco cargado, en el cual el volumen de sólidos no ocupa más del 10% del volumen total del sistema, evitando así el considerar una interacción de cuatro vías. De este modo, se puede utilizar un enfoque Euleriano – Lagrangiano para describir la hidrodinámica del proceso, y un modelo de fase discreta para describir las partículas participantes en el mismo [18].

Modelos de la fase fluida

Las ecuaciones necesarias para describir la fase fluida en el lecho fluidizado son las de masa, momento, energía y especies químicas, estas se nombran a continuación [18]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = S_p \quad (151)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = S_p \quad (152)$$

$$\frac{\partial(\rho\vec{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\vec{u}\vec{u}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\mu\nabla\vec{u}) + S_u \quad (153)$$

$$\frac{\partial(\rho\vec{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\vec{u}\vec{u}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\mu\nabla\vec{u}) + S_u \quad (154)$$

$$\frac{\partial(\rho H)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\vec{u}H) = \nabla(\lambda\nabla T) + S_H \quad (155)$$

$$\frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\vec{u}Y_i) = \nabla \cdot (D\nabla(\rho Y)) + S_Y + R_f \quad (156)$$

S_p , S_u , S_H , S_Y , son términos fuentes debido a la contribución de las partículas

Para considerar la turbulencia en el fluido se opto por el modelo $\kappa - \varepsilon$ estándar (propuesto inicialmente por Launder y Spalding) teniendo en cuenta la disipación de los Eddy.

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\vec{u}\varepsilon) - \nabla \cdot \left(\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_K} \right) \nabla k \right) = G_k + G_b - \rho\varepsilon [5] \quad (157)$$

$$\frac{\partial(\rho\varepsilon)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\vec{u}\varepsilon) - \nabla \cdot \left(\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla \varepsilon \right) = C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} (G_k + C_{3\varepsilon} G_b) - C_{2\varepsilon} \frac{\rho\varepsilon^2}{k} \quad (158)$$

G_b y G_k son términos fuente de energía cinética turbulenta debido a los gradientes medios de velocidad y a las fuerzas boyantes respectivamente. La viscosidad turbulenta se calcula con la siguiente expresión:

$$\mu_T = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (159)$$

Para tener en cuenta la radiación en el sistema se tomo el modelo de ordenadas discretas (DO por sus siglas en inglés.) usando el método de ordenadas acopladas para relacionar de una manera eficiente la energía y la radiación.

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

La ecuación de transferencia de radiación y la intensidad total $I(\vec{r}, \vec{s})$ en cada dirección s y posición r se calculan de acuerdo a (160) y (161) respectivamente:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (I\vec{s}) + (a + a_p + \sigma_p)I(\vec{r}, \vec{s}) \\ = an^2\sigma \frac{T^4}{\pi} + E_p + \frac{\sigma_p}{4\pi} \int_0^{4\pi} I(\vec{r}, \vec{s})\phi(\vec{s}, \vec{s}') d\Omega' \end{aligned} \quad (160)$$

$$I(\vec{r}, \vec{s}) = \sum_K I_{\lambda K}(\vec{r}, \vec{s})\Delta\lambda K \quad (161)$$

Si se integra la ecuación de energía, ecuación (155), sobre un volumen de control i produce la ecuación de energía discreta:

$$\sum_{j=1}^N \mu_{ij}^T T_j - \beta_i^T T_i - \alpha_i^T \sum_{k=1}^L I^k w_k - S_i^T S_i^h \quad (162)$$

$$\alpha_i^T = k\Delta V_i \quad (163)$$

$$\beta_i^T = 16k\sigma T_i^{*3} \Delta V_i \quad (164)$$

$$S_i^T = 12k\sigma T_i^{*4} \Delta V_i \quad (165)$$

Combinando la forma discreta de la ecuación (160) y la ecuación (162) produce (166), la cual es la ecuación de energía en forma discreta acoplada con el modelo DO de radiación.

$$\vec{P}_i \vec{q}_i + \vec{r}_i = 0 \quad (166)$$

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Modelamiento de la fase discreta

Para modelar la trayectoria de las partículas del biosólido se utiliza la fase discreta y esta se basa en un enfoque Lagrangiano. Para esta situación en particular donde se desea conocer el tiempo de residencia únicamente, la partícula se toma como un material inerte. De este modo, cuando la partícula asciende sigue la trayectoria de los intercambios de momento, energía y no de transferencia de masa.

5.2.1 Transporte de la fase discreta

El cálculo de la fase discreta incluye el cálculo de la fuerza de arrastre y de inercia, la fuerza de gravedad, ya que es una primera aproximación al proceso real y añadir la gravedad podría crear problemas de flujo “reversible a través de caras que están definidas como condiciones de frontera “tipo mass inlet”. La trayectoria de las partículas se puede predecir por medio de la siguiente ecuación:

$$\frac{d^2 x_i}{dt^2} = F_D(u_i - u_{p,i}) + \frac{g_{xi}(\rho_p - \rho)}{\rho_p} + F_{xi} \quad (167)$$

La expresión para el coeficiente de arrastre está dada por:

$$F_D = \frac{18\mu}{\rho_p d_p^2} \frac{C_D Re}{24} \quad (168)$$

Donde i equivale a cada una de las posiciones x , y en el plano cartesiano [18].

5.2.2 Calentamiento y enfriamiento del proceso

Como se dijo anteriormente, la partícula de lodos de aguas residuales en el CFD se toma como un material inerte, donde, esta solo intercambia calor por la radiación y la convección del sistema. De este modo la ecuación de energía para la partícula está dada por:

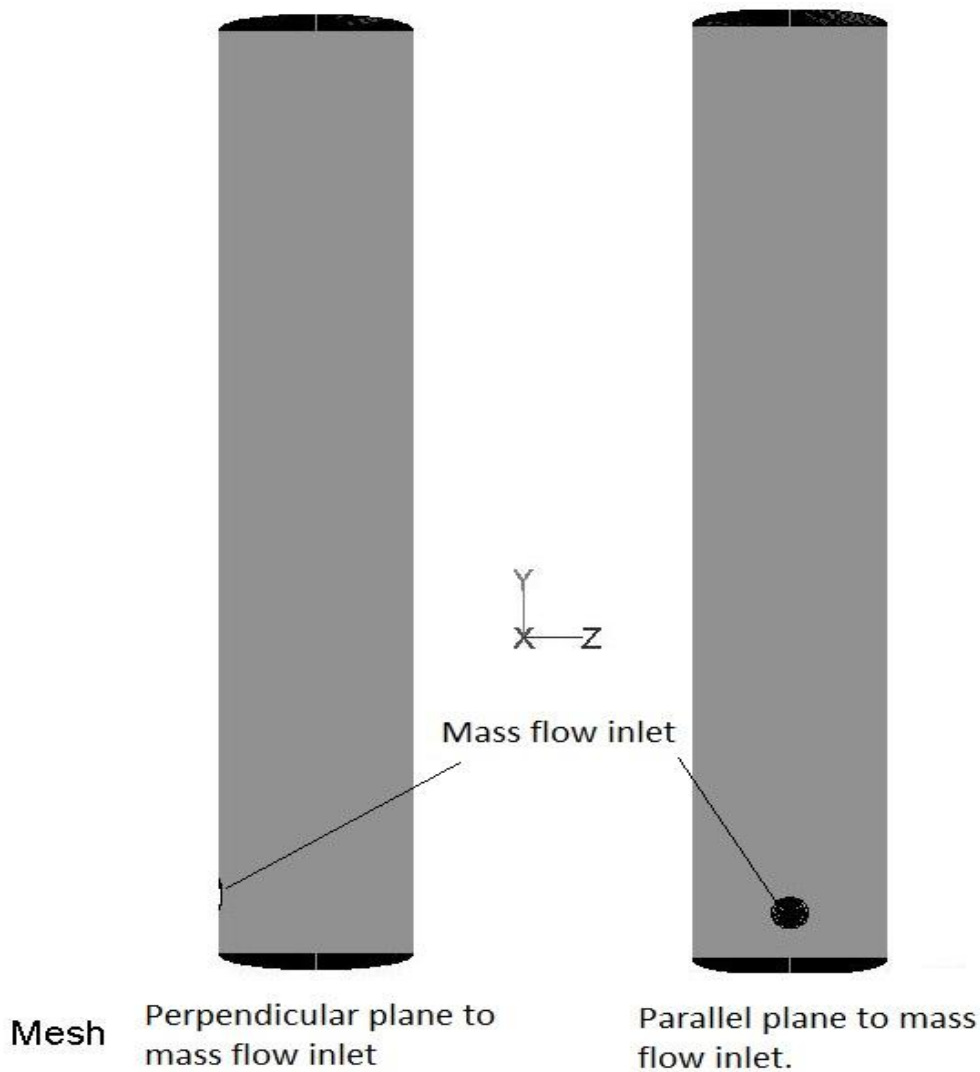
- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

$$m_p c_p \frac{dT_p}{dt} = h A_p (T_\infty - T_p) + \varepsilon_p A_p \sigma (\theta_R^4 - T_p^4) \quad (169)$$

Reactor a modelar

El reactor a modelar en este caso es aquel propuesto por Richarz *et al.*, cuyas dimensiones son 800 mm de altura y 140 mm de diámetro. La alimentación es lateral y se encuentra localizada a 52 mm de la base del reactor con un radio de 13 mm [22].

Figura 5- 1. Vistas de dos planos del reactor a modelar.



- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Las condiciones de operación del reactor se listan a continuación en la Tabla 5- 1. Este reactor poseía un plato distribuidor en el fondo de 6 mm de espesor con 176 agujeros (un espaciamiento de 1mm de diámetro, centro al medio de 10 mm con un arreglo triangular). Esta cantidad de agujeros y la cantidad de aire suministrado al reactor permitió calcular la velocidad a la cual ingresaba el aire por el fondo del mismo.

$$u = \frac{m_{air}}{\rho_{air} N_H A_H} \quad (170)$$

Donde u es la velocidad del aire a la salida del plato distribuidor [m/s], m_{air} , es la masa de aire suministrada al reactor, ρ_{air} [kg/m³], N_H es el número de agujeros [-] y A_H es el área de cada agujero [m²].

Tabla 5- 1. Condiciones de operación del reactor de Richarz et al.

Variable	Condiciones de operación
Rango de temperatura [°C]	[500-600]
Diámetro del lecho [m]	0.14
Flujo másico de sólidos[kg/s]	[2.77 e-4, 1.38e-3]

El objetivo principal de utilizar CFD en esta tesis, es el encontrar el tiempo de residencia de una partícula libre en un lecho fluidizado, para así utilizar este tiempo como tiempo de integración en el problema de la gasificación. En la simulación, se utilizaron condiciones de frontera tipo `mass_flow_inlet` para la alimentación lateral, `velocity_inlet`, para la parte inferior del reactor y `Outflow` para la parte superior del reactor. Se utilizó una condición de frontera tipo `wall_reflect` y se estableció una temperatura de 750K, en la alimentación ya que en este equipo las paredes no se mantenían artificialmente a temperatura constante. Los criterios de convergencia fueron 1.0 e-5, 1.0e-6, 1.0e-6 para la continuidad, la energía, y la radiación respectivamente, los demás se establecieron por defecto en 1.0e-3.

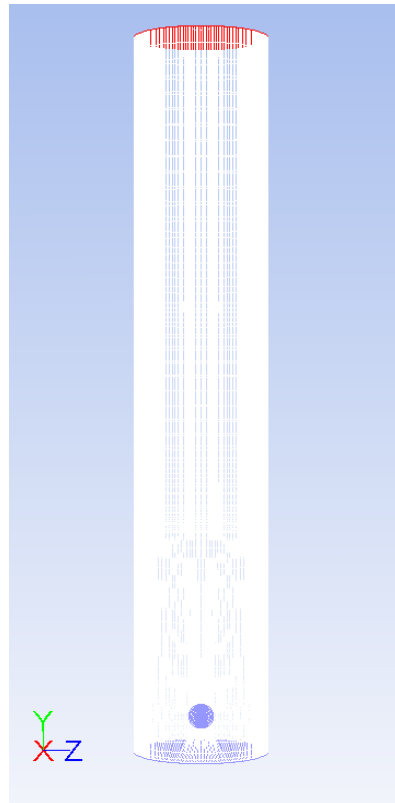
5.3.1 Independencia de malla

El tipo de mallado escogido para este problema es el hexahedral (ver **Figura 5- 2**). Las mallas de hexaedros presentan poca difusión numérica, dado que son estructuradas. Sin embargo, este tipo de mallas es más complejo y requiere de un arte especial en su

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

elaboración. Un punto a favor de utilizar un dominio computacional con estas mallas, es la estabilidad numérica a la hora de resolver problemas, cosa que no se logra tan fácil con un malla no estructurada (v.gr mallas piramidales o tetraédricas).

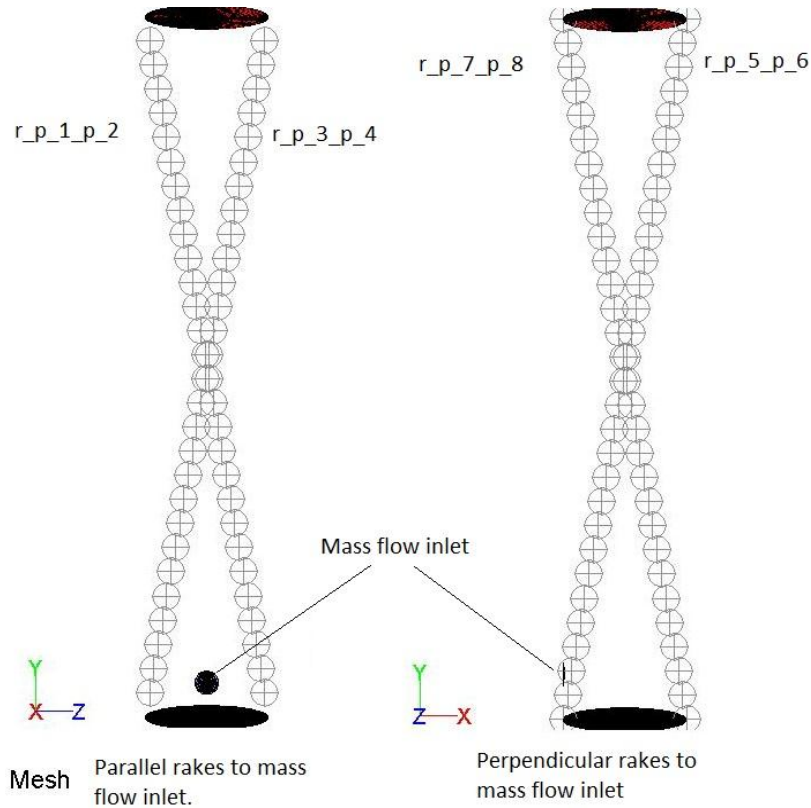
Figura 5- 2. Mallado hexahedral del reactor utilizado por Stammach en sus experimentos.



Algo importante para aclarar, es que la independencia de malla no se puede dilucidar si se utilizan únicamente contornos. Para soslayar este problema, se utilizarán líneas paralelas y transversales con respecto a entrada lateral de masa (`mass_flow_inlet`). Las líneas paralelas a la entrada lateral de masa se denominan `r_p_1_p_2` y `r_p_3_p_4`, las líneas perpendiculares se denominan `r_p_5_p_6` y `r_p_7_p_8` (ver Figura 5- 3). En este capítulo, cualquier figura, en cuyo contenido se encuentre esta denominación hará referencia a estas líneas paralelas y perpendiculares.

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Figura 5- 3. Líneas paralelas y perpendiculares a la entrada lateral de la masa de biosólido.



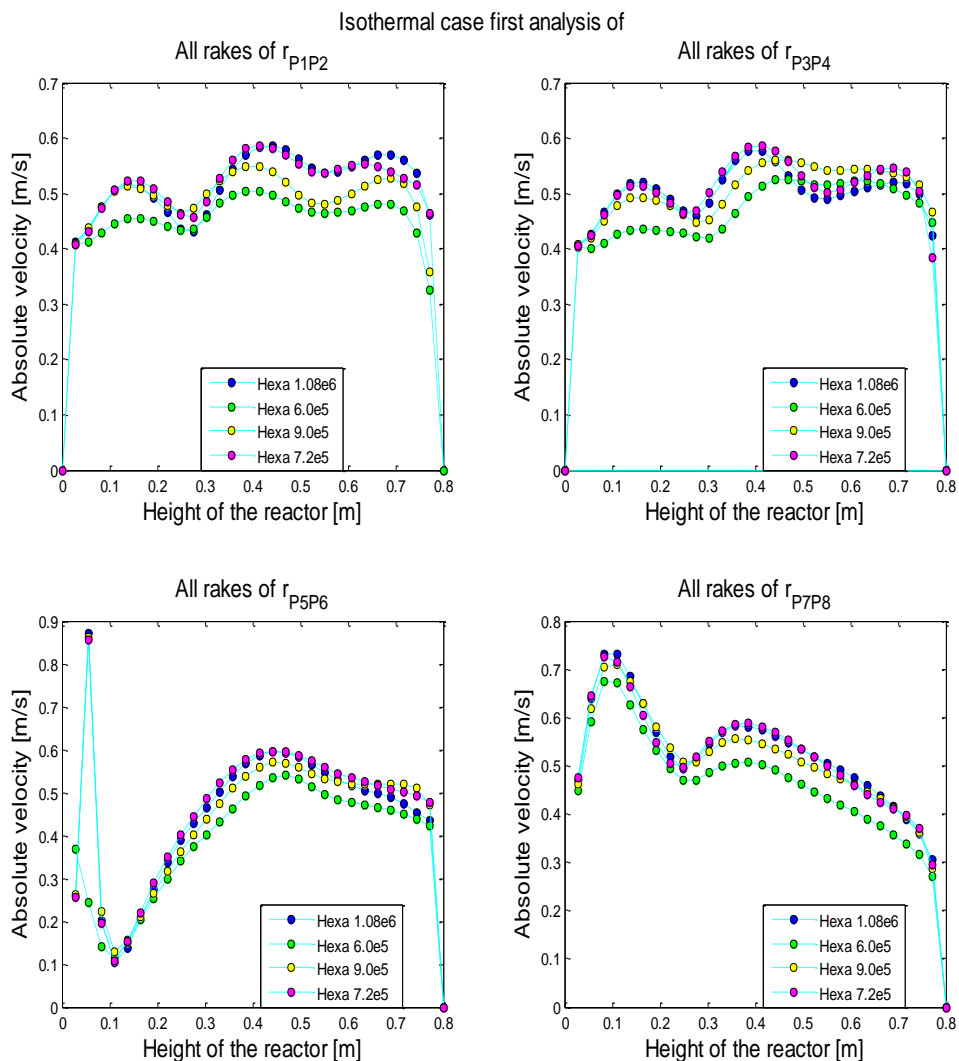
Para encontrar cual era la malla mas adecuada para este problema, se utilizó en un primera comparación cuatro mallas muy densas; una malla con $1.08e6$ elementos denominada Hexa_1.08e6; una malla con $6.0e5$ elementos denominada Hexa_6.0e5; otra malla con $9.0e5$ elementos denominada Hexa_9.0e5; finalmente se usó una malla con $7.2e5$ elementos denominada Hexa_7.2e5. Cabe recordar algo acerca de la independencia de malla y es que esta se hace con pruebas en frío, es decir, no se

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

recomienda utilizar en la prueba de la fluido dinámica del sistema, reacciones químicas, ni DPM (modelo de fase discreta, por sus siglas en inglés), etc.

En la Figura 5-4 se puede observar una coincidencia entre las líneas, ya sean paralelas o perpendiculares a la entrada lateral, de Hexa_1.08e6 y Hexa_7.2e5. Se observa coincidencia, pero en menor medida, con aquellas líneas correspondientes a Hexa_9.0e5. Para las líneas correspondientes a Hexa_6.0e5 no se observa coincidencia.

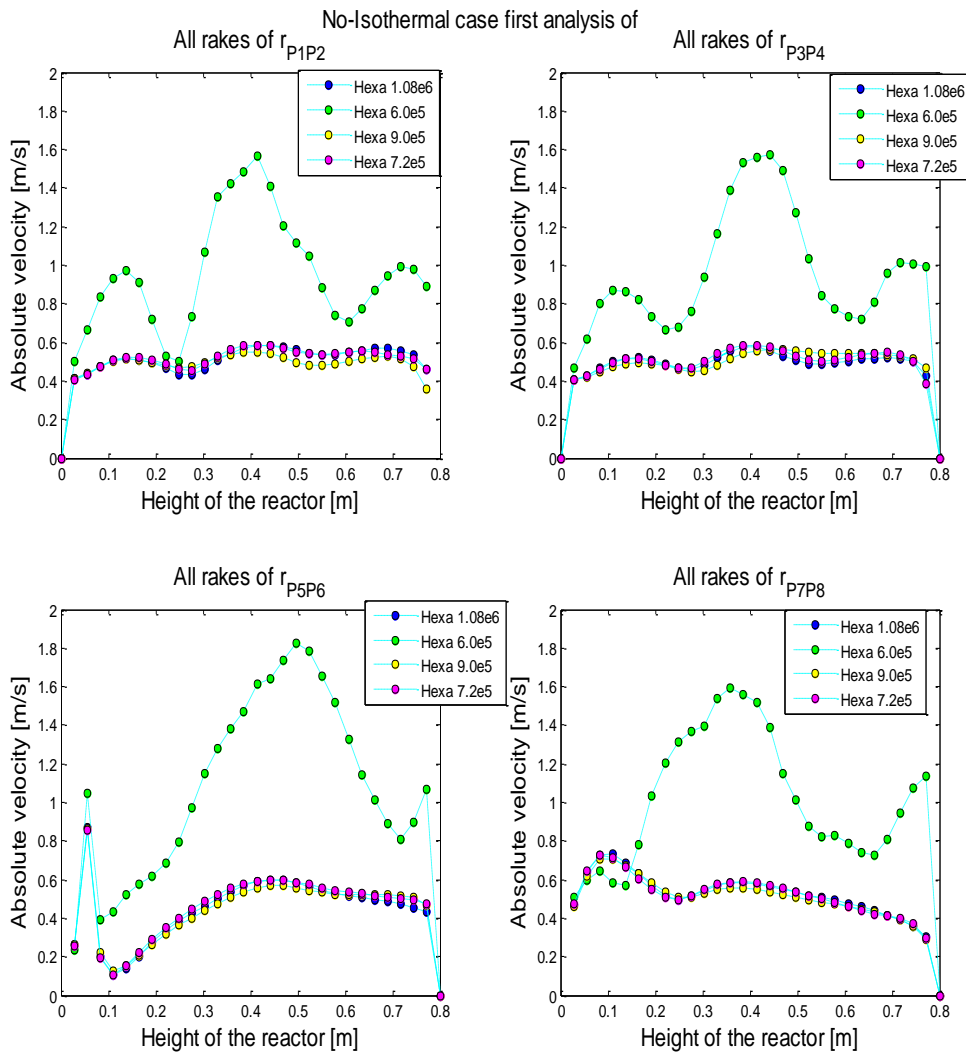
Figura 5-4. Comportamiento de la velocidad en un sistema isotérmico, para las mallas de la primera comparación.



- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Si se realiza el mismo análisis de independencia de malla, pero esta vez no a 298K como en el caso anterior, si no a 750K, se puede observar en la Figura 5-5 la no correspondencia entre las líneas de Hexa_6.0e5 con las demás. De acuerdo a los resultados de presentes en la Figura 5-4 y la Figura 5-5, es posible afirmar que Hexa_7.2e5 es la malla más adecuada, por su densidad de elementos y por la similitud de sus resultados con Hexa_1.08e6. Esta malla está densa y es adecuado reducirla, en aras de un menor costo computacional.

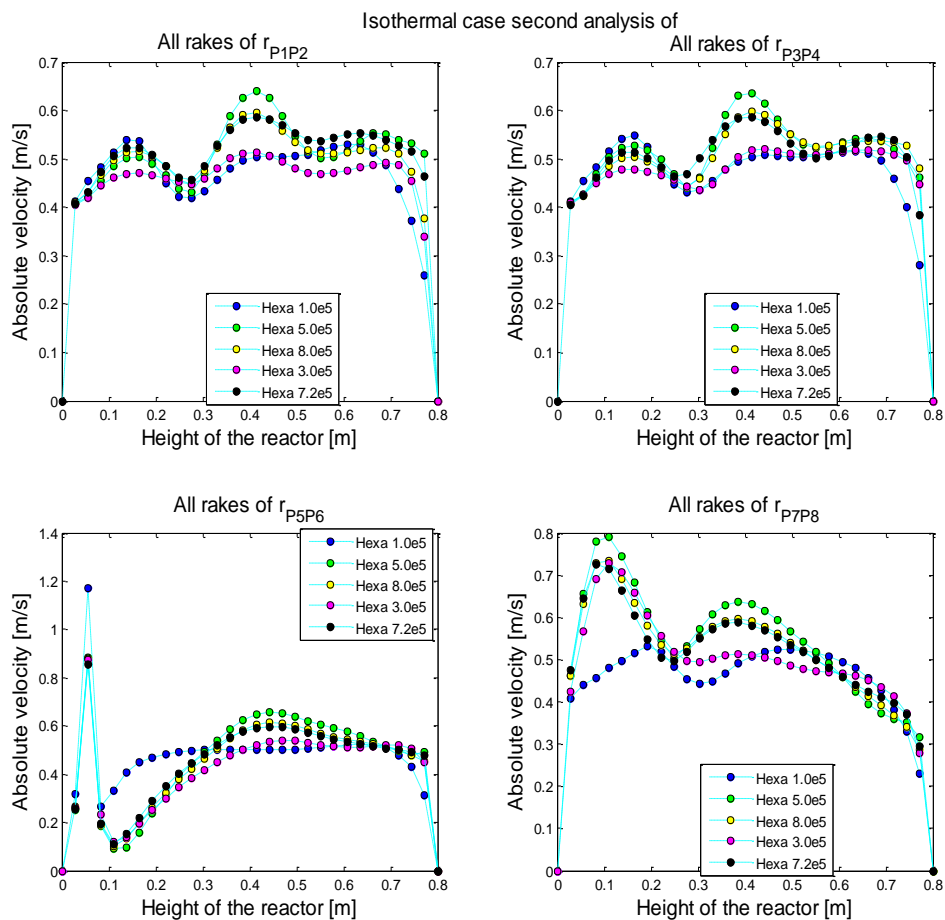
Figura 5-5. Comportamiento de la velocidad en un sistema isotérmico, para las mallas de la primera comparación.



- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

La reducción o el cambio en el número de elementos de Hexa_7.2e5 se da al disminuir en una cantidad dada el número de elementos de esta, así; Hexa_7.2e5 -2.0e5 elementos se denomina Hexa_5.0e5; Hexa_7.2e5 -4.0e5 elementos, se denomina Hexa_3.0e5; Hexa_7.2e5 +1.0e5 elementos se denomina Hexa_8.0e5. Los resultados de esta segunda comparación, se observan en la Figura 5-6 donde existe una buena correspondencia entre los resultados de Hexa_8.0e5, Hexa_7.2e5 y Hexa_5.0e5. Como el objetivo es disminuir el número de elementos, la malla mas adecuada es Hexa_5.0e5. La elección de esta malla queda corroborada, al observa la Figura 5- 7 para el sistema no isotérmico (750K), donde básicamente no hubo cambios sustanciales en la forma de las líneas.

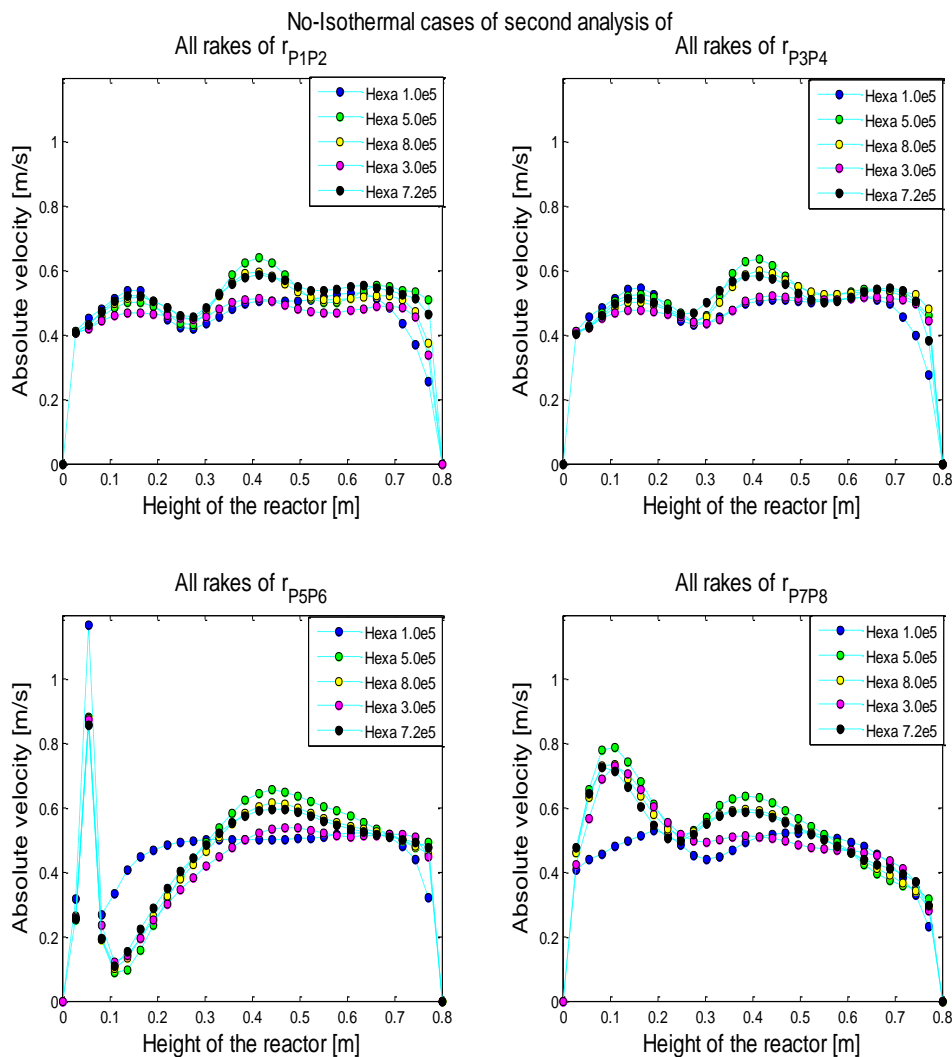
Figura 5-6. Comportamiento de la velocidad en un sistema isotérmico, para las mallas de la segunda comparación.



- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Al escoger la malla Hexa_5.0e5 se puede proceder a hacer la simulación en ANSYS-FLUENT con los datos de la Tabla 4-1.

Figura 5- 7. Comportamiento de la velocidad en un sistema no- isotérmico, para las mallas de la segunda comparación.

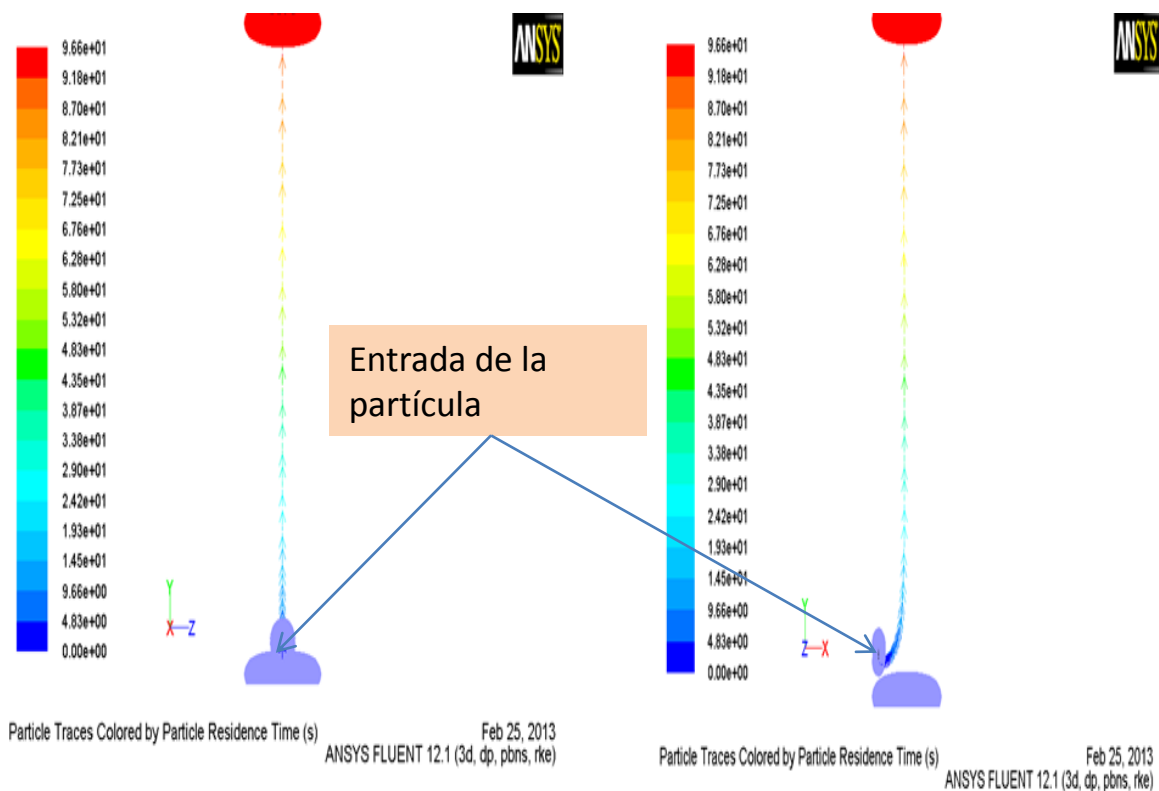


- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

5.3.2 Simulación del tiempo de residencia en el reactor

Al escoger la malla Hexa_5.0e5 se puede proceder a hacer la simulación en ANSYS-FLUENT con los datos de la Tabla 5- 1. Esta simulación, se realiza sobre el intervalo de valores de la alimentación de carbón, usando antracita como material sólido de la fase discreta. Para tener una aproximación más real, se cambia la densidad de la partícula de antracita a la densidad del biosólido 1350 kg/m^3 . El tiempo máximo de residencia obtenido para las simulaciones, de acuerdo con los contornos de tiempos de residencia es alrededor de 10 segundos (ver **Figura 5- 8**), el cual se usó para comparar con los resultados de las simulaciones de la gasificación con las diferentes cinéticas.

Figura 5- 8. Contornos de tiempo de la fase discreta, reactor de Stambach.



Comparando estos resultado CFD en el que se predice el tiempo de residencia de la partícula en el interior de un reactor en el las partículas se arrastran por el fluido, se observa que para las longitudes que se simularon se logran tiempos de residencia que garantizan los tiempos requeridos para la reacciones de secado, pirólisis y de combustión de una partícula con las dimensiones establecidas en este trabajo. Es importante aclarar

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

que este tiempo puede ser mayor, debido al flujo ascendente-descendente de la partícula de acuerdo con Stein *et al.* [67].

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Conclusiones y recomendaciones

Las principales conclusiones del trabajo son:

- Se desarrolló un modelo matemático para el secado, pirólisis y gasificación de una partícula de biosólido en estado transitorio y global, que permite predecir la evolución de los principales componentes globales de la biomasa, definir los tiempos de reacción y analizar la simultaneidad de los procesos.
- El modelo puede ser incorporado en otro modelo de lecho fluidizado o cualquier tipo de tecnología que utilice partículas inferiores a 3mm. Con esto se podrían escalar reactores a diferentes tamaños.
- Se desarrolló una metodología con los números de pirólisis, secado, combustión y gasificación que permiten identificar las diferentes etapas del proceso completo, de procesamiento de biosólido. Con este procedimiento se determina en que momento finaliza un proceso e inicia el otro, también permite identificar los tiempo de residencia para cada tipo de proceso; lo cual se considera como un aporte significativo de la tesis de maestría.
- La metodología basada en los números adimensionales de pirólisis, secado y combustión resultan ser una estrategia eficaz para determinar la simultaneidad de los fenómenos e indica el inicio y final de un proceso y la concatenación con el siguiente proceso. Cuando se tiene la oportunidad de conocer la simultaneidad o no de los proceso, se puede inferir sobre los resultados y determinar las consecuencias.

Recomendaciones

1. Sería importante añadir a este modelo las ecuaciones para la fase gaseosa, con el fin de no subestimar en los cálculos la cantidad de gas que se produce en la gasificación.

A. Anexo: Parámetros del Modelo.

En esta sección, se presentan las expresiones y/o los valores utilizados para calcular los parámetros del modelo. Las expresiones para la presión de vapor del agua (P_{wSat}), entalpía de vaporización (ΔH_{wvap}), y la capacidad calorífica del agua líquida ($C_{p_{wliq}}$) se tomaron del artículo de Khiari y colaboradores [17], al igual, que las propiedades del aire que rodea la partícula (ver Tabla A-1). un aspecto a tener en cuentas es la forma como se calcula la temperatura para evaluar estas propiedades, la cual es un promedio entre la temperatura de la partícula (T_p) y la temperatura del aire (T_∞), llamada temperatura de película (T_{film}). Estas expresiones se obtuvieron a su vez de la librería termodinámica del programa PROSIM Plus.

Las expresiones para la actividad (a_w) y la entalpía de desorción del agua (ΔH_{wdes}) se obtuvieron del trabajo de Vaxelaire para lodos activados de aguas residuales [48].

Los parámetros para calcular las velocidades de reacción para el modelo propuesto de pirolisis de biosólidos, así como sus correspondientes calores de reacción, se encuentran en la Tabla A-4, Tabla A-6 . Los datos correspondientes a los calores de reacción de la pirolisis por lo regular son muy bajos y su valor es de cero, en la mayoría de los casos.

Aquellas expresiones necesarias para calcular los coeficientes de transferencia de calor y masa, se tomaron del artículo de Marias et al [1]. Por otro lado, las expresiones necesarias para calcular la velocidad mínima de fluidización, U_{mf} se utilizaron las relaciones de Thonglip y colaboradores, éstas están basadas en el número de Arquímedez (Ar_{Sand}) para la arena (tomado de [68]), donde el diámetro de partícula (d_{sand}) se toma como de 1mm y la porosidad de la partícula (ϵ_{mf}) como 0,41 (ver Tabla A-3 [69]).

$$Ar_{\text{Sand}} = \frac{\rho_{\infty}(\rho_p - \rho_{\infty})g \cdot d_{\text{sand}}^3}{(\mu_{\infty}^2)} \quad (171)$$

Tabla A-1. Propiedades del agua [17].

Presión de saturación del agua.(Pa)	$P_w^{sat} = EXP\left(73,65 - \frac{7258,2}{T_p} - 7,3LN(T_p) + 4,16X10^{-6}T_p^2\right)$
Concentración másica del agua en la superficie de la partícula, en condiciones de aire saturado (Kg/m ³)	$\rho_w^{sat} = \frac{P_w^{sat}M_w}{RT_p}$ Donde Mw es el peso molecular del agua.
Actividad del agua.	$a_w = 1 - EXP(-5,85T_p^{0,442}W^{14,23T^{-0,3953}})$ W es el contenido de agua en el biosólido en bases seca.
Entalpía de vaporización.(J/Kg)	$\Delta H_w^{vap} = 28,92e5 \left(1 - \frac{T_p}{647,13}\right)^{0,32-0,212(T_p/647,13)+0,26(T_p/647,13)^2}$
Entalpía de desorción (J/kg)	$\Delta H_w^{des} = EXP(13,71 - 31,90W)$
Capacidad Calorífica del agua líquida (J/kg)	$C_{p_w}^{liq} = 15353,89 - 116,12T_p + 0,45T_p^2 - 7,84e - 4T_p^3 + 5,20e - 7T_p^4$
Difusividad del agua en aire. (m ² /s)	2.88e-5

Tabla A-2. Parámetros del aire.

Parámetro del aire	Expresión o valor
Viscosidad dinámica (Pa.S)	$\mu_{\infty} = \frac{1,42e - 6T_{film}^{0,5039}}{1 + (108,3/T_{film})}$

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Densidad (Kg/m ³)	$\rho_{\infty} = \frac{345,8}{T_{film}}$
Conductividad térmica (W/mk)	$\lambda_{\infty} = \frac{3,14e - 4T_{film}^{0,78}}{1 - (0,71/T_{film}) + (2121,7/T_{film}^2)}$
Capacidad calorífica (J/Kg.K)	$Cp_{\infty} = 1608,78 + 521,67 \left(\frac{3012/T_{film}}{\sinh(3012/T_{film})} \right)^2 + 421,11 \left(\frac{1484/T_{film}}{\cosh(1484/T_{film})} \right)^2$

La correlación para el cálculo del coeficiente de difusión fue propuesta inicialmente por Fuller *et al* (1966,1969) y recomendada por Reid *et al* y por Donner y Daubert (1983) [70].

Tabla A-3. Parámetros de fluidización [17, 69].

Parámetro	Correlación
Coeficiente total de transferencia de calor h_T (W/m ² .K) ^a	$h_T^* = \frac{\lambda_{\infty} (3,539(2r/d_{sand})^{-0,257}) (0,844 + 0,0756(T_{film}/273)) Ar_{sand}^n}{2r}$
Constante de transferencia de masa (m/s)	$K_m = \frac{U_{mf}}{\varepsilon_{mf}} S_c^{-\frac{2}{3}} \left(\frac{\rho_{\infty} U_{mf} d_{sand}}{\mu_{\infty} (1 - \varepsilon_{mf})} \right)^{-n'} \left(0,105 + 1,505 \left(\frac{2r}{d_{sand}} \right)^{-1,05} \right)$
N	$n = 0,35 + 0,29 \left(\frac{2r}{d_{sand}} \right)^{-0,5}$
n'	$n' = 0,105 \left(\frac{2r}{d_{sand}} \right)^{0,082}$

^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Coeficiente de difusión [70]

$$D = \frac{C \cdot T^{1,75} \sqrt{\frac{M_{O_2} + M_{Air}}{M_{O_2} M_{Air}}}}{P \cdot (\sqrt[3]{V_{O_2}} + \sqrt[3]{V_{Air}})^2}$$

En esta expresión T está dada en Kelvin (K), P en pascales (Pa), M_{O_2} y M_{Air} en gramos por mol (g/mol) y $C = 1,013e-2$, D en metros cuadrados por segundo (m^2/s). Los términos V_{O_2} y V_{N_2} son los volúmenes de difusión molecular y se calculan sumando la contribución atómica de cada elemento. Para este caso en particular donde se pretende observar la difusión del oxígeno en aire los valores de cada uno de estos parámetros son: $V_{O_2} = 16,3$, $V_{N_2} = 19,7$, $M_{O_2} = 32$ y $M_{Air} = 29$.

Tabla A-4. Parámetros cinéticos de Chen y Jeyaseelan Tomado de [7].

Parámetros cinéticos para la pirólisis de biosólidos con y sin activación con $ZnCl_2$								
Pirólisis	Factor de frecuencia (min ⁻¹)				Energía de activación (KJ mol ⁻¹)			
	A1	A2	A3	A4	Ea1	Ea2	Ea3	Ea4
Con $ZnCl_2$	7,004	6,326	4,119	4,113	60,0	50,0	63,4	70,8
Sin $ZnCl_2$	5,006	10,216	29,562	7,862	52,7	73,2	205,2	78,5

Tabla A-5- Parámetros cinéticos de Dumpelmann *et al.* Tomado de [8].

Orden de reacción				Pre-exponential factor (s ⁻¹)				Energy of activation (KJ mol ⁻¹)			
n ₁	n ₂	n ₃	n ₄	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	E _{a1}	E _{a2}	E _{a3}	E _{a4}
2	2	4	4	$1,40 \times 10^{12}$	$8,33 \times 10^{10}$	$1,67 \times 10^{15}$	$4,33 \times 10^{12}$	169,0	160,0	315,0	269,0

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Tabla A-6. Parámetros cinéticos de Marias *et al.* Tomado de [23].

Factor pre-exponencial (min^{-1})					Energía de activación (KJ mol^{-1})				
					E_{a1}	E_{a2}	E_{a3}	E_{a4}	E_{a5}
A_1	A_2	A_3	A_4	A_5					
$1,69 \times 10^1$	2,25	5,5	$2,45 \times 10^{11}$	$1,95 \times 10^1$	31,0	19,0	57,7	252,0	41,6

Tabla A-7. Parámetros cinéticos de Yan *et al.* Tomado de [19].

Parámetros cinéticos para la pirólisis de lodos de aguas residuales												
Q °C/ min	Reaction I						Reaction II					
	S1			S2			S1			S2		
	n	A (min^{-1})	E (KJ mol^{-1})	n	A (min^{-1})	E (KJ mol^{-1})	n	A (min^{-1})	E (KJ mol^{-1})	n	A (min^{-1})	E (KJ mol^{-1})
5	1,1	27,35	31,87	2	15,15	29,81	1,9	0,52	12,96	1	-	-
10	1	59,73	32,84	1,9	44,47	31,75	1,9	1,99	15,41	1	-	-
20	1	67,82	30,92	1,9	63,75	30,25	1,9	8,97	18,62	1	-	-

Tabla A-8. Análisis próximo y último de los lodos trabajados por Adegroye *et al.* [21].

Análisis	Lodo Danés	Biogran
Próximo (fracción másica [-])		
Humedad total	9.2	6.5
Material volátil (orgánico)	50.5	50.2
Ceniza	37.6	36.1
Carbono fijo	2.7	7.2
Último % como analizado		
Carbono	28.7	30.7
Hidrógeno	3.9	4.1
Nitrógeno	4.6	4.2
Sulfuro	0.66	1.1
Oxígeno por diferencia	15.4	17.3

Tabla A-9. Composición relativa inicial de los lodos de aguas residuales de Adegroye *et al.* [21].

Composición relativa	Lodo Danés	Biogran
Agua en el lodo ($X_{m_{wr}}$) [-]	0.092	0.065
Sólido en el lodo ($X_{m_{sr}}$) [-]	0.908	0.935
Material orgánico en la materia sólida ($X_{m_{Omr}}$) [-]	0.556	0.537
Ceniza en la materia sólida. ($X_{m_{ashr}}$) [-]	0.444	0.463

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Tabla A-10. Parámetros cinéticos de la gasificación con H₂O y CO₂. Tomado de Mondragón *et al.*

	A[pa.s⁻¹]	E_m[K]
K _{SH₂O} [pa.s ⁻¹]	8.31e-8	11190.0
K _{SCO₂} [pa.s ⁻¹]	2.589e-3	10980.0

La expresión cinética para este caso estaba dada por:

$$k_i = A_i * \exp\left(\frac{E_m}{T}\right) \quad (172)$$

Tabla A-11. Parámetros cinéticos de la degradación del alquitrán en gas y char. Tomado de Di Blasi [41]

	A[pa.s⁻¹]	E [K]
K _{Tar Gas} [S ⁻¹]	2.6e6	108e3
K _{Tar Char} [S ⁻¹]	1.0e6	108e3
Calores de reacción [j/kg]		
Δ _{Tar Char}	42000	
Δ _{Tar Gas}	42000	

Tabla A-12. Composición relativa del alquitrán con respecto al material orgánico de los lodos de Adegoroye *et al*[21].

Composición relativa	Lodo Danés	Biogran
X _{Tar,22.1%} ^{OM} [g _{Tar} /g _{OM}]	0.438	0.442
X _{Tar,22.2%} ^{OM} [g _{Tar} /g _{OM}]	0.436	0.440

La Tabla A-12, se basa en el trabajo de Adegoroye *et al.* [21]. En este trabajo, como se dijo anteriormente, se realizaron pruebas en un reactor de malla de alambre para establecer la proporción de lodo de aguas residuales emitido como alquitrán primario medido a temperaturas en el alambre de 750 a 900 °C. Los valores encontrados para el alquitrán a estas temperaturas fueron 22.2 y 22.1 % respectivamente: A continuación se presenta el cálculo de la composición relativa de 22.2 % de alquitrán para el lodo Danés:

$$X_{Tar,22.2\%}^{OM} \left[\frac{g_{Tar}}{g_{OM}} \right] = 0.222 \frac{g_{Tar}}{g_{SS}} * \frac{1}{0.505} \frac{g_{SS}}{g_{OM}} = 0.436 \left[\frac{g_{Tar}}{g_{OM}} \right] \quad (173)$$

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

En una forma similar se calculan el resto de valores de la Tabla A-12.

El coeficiente total de transferencia de calor que se encuentra en la Tabla A-3 no es de utilidad para el cálculo del número de Biot (ver ecuación (159)), ya que este coeficiente es del tipo global, es decir en una sola expresión reúne la convección y la radiación. Por tal motivo, se debe de encontrar una expresión para el coeficiente de transferencia de calor por convección que tenga solo en cuenta la transferencia de calor del gas a la partícula. La aproximación de Baskakov *et al.*, ha sido utilizada ampliamente en la literatura [69, 71-77] para desglosar el coeficiente global de transferencia de calor, como la suma de tres componentes por separado convección-gas, h_g , convección-partícula, h_p , y la radiación h_r , tal que:

$$h_T = h_g + h_p + h_r \quad (174)$$

La contribución del gas a la convección llega a ser muy importante para lechos densos, inclusive, para lechos con diámetros de partícula inferiores a 500 μm . El coeficiente de convección por partícula h_p es importante cuando en un lecho se tiene en cuenta el balance de poblaciones y se cuantifica la transferencia de calor por conducción transitoria que se da cuando una partícula entra en contacto con el seno del fluido y viceversa [74]. En este caso no se tiene un lecho, ya que es solamente una partícula, lo cual permite ignorar h_p . La contribución por radiación h_r es importante para procesos por encima de 600°C, lo cual para este caso es importante ya que el reactor opera a 873 °C [74]. Dadas estas suposiciones, al coeficiente de convección total se le debe restar la contribución por radiación o encontrar una expresión para h_g . Para este caso, se puede utilizar la expresión usada por Barreto *et al.* para h_p y h_g [77].

$$h_{pg} = \frac{\lambda_\infty}{d_p} (h_g + h_p) \quad (175)$$

$$h_p = 2 \left(\frac{\lambda_\infty}{d_p} \right) \quad (176)$$

$$h_g = \left(\frac{\lambda_\infty}{d_p} \right) 0.6 \left(\frac{\rho_\infty U_{mf} d_{sand}}{\mu_\infty (1 - \varepsilon_{mf})} \right) \left(\frac{C_{p\infty} \mu_\infty}{\lambda_\infty} \right) \quad (177)$$

De este conjunto de ecuaciones se usará solamente (177) , ya que (176) es la conducción de una esfera en un lecho estancado, esta no se usará debido a que la partícula analizada aquí está en un lecho fluidizado.

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Cálculo de las fracciones molares del H₂O y el CO₂

El cálculo de la razón equivalente, se hace a partir de un balance de materiales sobre la ecuación (178). Este balance de materiales, con lleva a as expresiones para cada uno de los elementos que hacen parte de la combustión (ver de la ecuación (178)-(184)). Estas ecuaciones, se pueden utilizar para cualquier combustible cuya composición elemental sea conocida y tenga primordialmente: carbono (C), Hidrógeno (H), oxígeno (O) y nitrógeno (N).

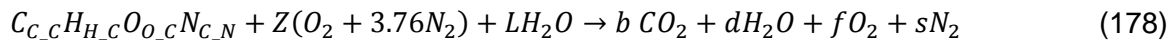
Con base a las ecuaciones (178)-(184), se pueden calcular, el número real de moles o el número estequiométrico (ver ecuaciones (185) y (186) respectivamente). Una vez calculado el número total de moles, se calculan las fracciones molares hasta obtener las presiones parciales de H₂O y CO₂ (ver ecuaciones (188)-(193)). Por consiguiente, si se utiliza el procedimiento descrito anteriormente, en los datos para el carbón de Amagá y las condiciones de operación descritas para un proceso típico de gasificación, se obtienen las presiones parciales de CO₂ y H₂O, con las cuales se trabajó el modelo ver Tabla A-13.

Tabla A-13. Análisis último del carbón de Amagá y condiciones de operación para el proceso de gasificación de los lodos de aguas residuales.

Contenido de carbóno $\left[\frac{gc}{g_{carbon}} \right] * 100$	36.6
Contenido de hidrógeno $\left[\frac{gH}{g_{carbon}} \right] * 100$	2.82
Contenido de nitrógeno $\left[\frac{gN}{g_{carbon}} \right] * 100$	3.13
Contenido de oxígeno $\left[\frac{gO}{g_{carbon}} \right] * 100$	11.34
Contenido de azufre $\left[\frac{gS}{g_{carbon}} \right] * 100$	0.32
Relación aire combustible $\left[\frac{kg \text{ aire}}{kg \text{ combustible}} \right]$	1.4
Relación vapor combustible $\left[\frac{kg \text{ vapor de agua}}{kg \text{ combustible}} \right]$	0.3
Velocidad de alimentación de combustible $\left[\frac{kg \text{ combustible}}{s} \right]$	6.0

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Fracción másica de carbón $\left[\frac{kg \text{ carbón}}{kg \text{ combustible}} \right]$	0.3
Fracción másica de lodo activado $\left[\frac{kg \text{ lodo}}{kg \text{ combustible}} \right]$	0.7
Presión parcial de CO ₂ [Pa]	20304.87
Presión parcial de vapor de agua [Pa]	8903.76



Balance de carbono

$$Z = \frac{C_C + \frac{H_C}{4} - \frac{O_C}{2}}{\phi} \quad (179)$$

Balance de Hidrógeno

$$H_H + 2L = 2d \quad (180)$$

$$d = \frac{H_H}{2} + L \quad (181)$$

Remanente de Oxígeno

$$f = \left(\frac{1 - \phi}{\phi} \right) \left(C + \frac{H}{4} - \frac{O}{2} \right) \quad (182)$$

Los

Balance de Nitrógeno

$$C_N + 2Z \cdot 3.76 = 2S \quad (183)$$

$$S = \frac{C_N}{2} + 3.76 \cdot Z \quad (184)$$

Balance Total de Moles

$$N_{TOT} = b + d + f + s \quad (185)$$

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

$$N_{TOT} = C_C + \frac{H_C}{2} + L + \left(\frac{1-\Phi}{\Phi}\right) \left(C_C + \frac{H_C}{4} - \frac{O}{2}\right) + 3.76 \left(\frac{C_C + \frac{H_C}{4} - \frac{O}{2}}{\Phi}\right) + \frac{N_C}{2} \quad (186)$$

$$N_{TOT} = \frac{N_C}{2} + C_C + \frac{H_C}{2} + L + \left(\frac{C_C + \frac{H_C}{4} - \frac{O}{2}}{\Phi}\right) (1 - \Phi + 3.76) \quad (187)$$

Fracciones molares

$$X_{CO_2} = \frac{b}{N_{TOT}} \quad (188)$$

$$X_{N_2} = \frac{S}{N_{TOT}} \quad (189)$$

$$X_{O_2} = \frac{f}{N_{TOT}} \quad (190)$$

$$X_{H_2O} = \frac{d}{N_{TOT}} \quad (191)$$

$$P_{CO_2} = P_t X_{CO_2} \quad (192)$$

$$P_{CO_2} = P_t X_{H_2O} \quad (193)$$

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

Bibliografía

- [1] F. Marias, *et al.*, "Incineration of a small particle of wet sewage sludge: A numerical comparison between two states of the surrounding atmosphere," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 147, pp. 871-882, 2007.
- [2] J. Werther and T. Ogada, "Sewage sludge combustion," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 25, pp. 55-116, 1999.
- [3] M. Antal and D. L. Urban, "Study of the kinetics of sewage sludge pyrolysis using DSC and TGA " *Fuel*, vol. 61, September 1982.
- [4] W. Rulkens, "Sewage Sludge as a Biomass Resource for the Production of Energy: Overview and Assessment of the Various Options†," *Energy & Fuels*, vol. 22, pp. 9-15, 2007.
- [5] J. J. Manyà, *et al.*, "Further Experiments on Sewage Sludge Air Gasification: Influence of the Nonstationary Period on the Overall Results," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, pp. 7313-7320, 2006/10/01 2006.
- [6] F. Chejne and J. P. Hernandez, "Modelling and simulation of coal gasification process in fluidised bed," *Fuel*, vol. 81, pp. 1687-1702, 2002.
- [7] X. Chen and S. Jeyaseelan, "Study of sewage sludge pyrolysis mechanism and mathematical modeling," *Journal of Environmental Engineering*, vol. 127 July 2001.
- [8] R. Dümpelmann, *et al.*, "Kinetic studies of the pyrolysis of sewage sludge by TGA and comparison with fluidized beds," *The Canadian journal of chemical engineering*, vol. 69, pp. 953 - 963, August 1991.
- [9] J. S. Dennis, *et al.*, "The kinetics of combustion of chars derived from sewage sludge," *Fuel*, vol. 84, pp. 117-126.
- [10] J. M. de Andrés, *et al.*, "Air-steam gasification of sewage sludge in a bubbling bed reactor: Effect of alumina as a primary catalyst," *Fuel Processing Technology*, vol. 92, pp. 433-440, 2011.
- [11] J. M. de Andrés, *et al.*, "Behaviour of dolomite, olivine and alumina as primary catalysts in air–steam gasification of sewage sludge," *Fuel*, vol. 90, pp. 521-527, 2011.
- [12] H. Cui, *et al.*, "Fundamental Behaviors in Combustion of Raw Sewage Sludge," *Energy & Fuels*, vol. 20, pp. 77-83, 2006/01/01 2005.
- [13] J. Ábrego, *et al.*, "Structural Changes of Sewage Sludge Char during Fixed-Bed Pyrolysis," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 48, pp. 3211-3221, 2009/03/18 2009.

- [14] J. J. Manyà, *et al.*, "Influence of gas residence time and air ratio on the air gasification of dried sewage sludge in a bubbling fluidised bed," *Fuel*, vol. 85, pp. 2027-2033, 2006.
- [15] F. Pinto, *et al.*, "Effect of Experimental Conditions on Gas Quality and Solids Produced by Sewage Sludge Cogasification. 1. Sewage Sludge Mixed with Coal," *Energy & Fuels*, vol. 21, pp. 2737-2745, 2007/09/01 2007.
- [16] F. Pinto, *et al.*, "Effect of Experimental Conditions on Gas Quality and Solids Produced by Sewage Sludge Cogasification. 2. Sewage Sludge Mixed with Biomass," *Energy & Fuels*, vol. 22, pp. 2314-2325, 2008/07/01 2008.
- [17] B. Khiari, *et al.*, "Incineration of a small particle of wet sewage sludge: A numerical comparison between two states of the surrounding atmosphere," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 147, pp. 871-882, 2007.
- [18] Y. Wang and L. Yan, "CFD modeling of a fluidized bed sewage sludge gasifier for syngas," *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, vol. 3, pp. 161-170, 2008.
- [19] R. Yan, *et al.*, "Pyrolysis Characteristics and Kinetics of Sewage Sludge by Thermogravimetry Fourier Transform Infrared Analysis," *Energy & Fuels*, vol. 22, pp. 38-45, 2008.
- [20] P. Arlabosse and T. Chitu, "Identification of the Limiting Mechanism in Contact Drying of Agitated Sewage Sludge," *Drying Technology*, vol. 25, pp. 557-567, 2007/04/19 2007.
- [21] A. Adegroye, *et al.*, "The characterisation of tars produced during the gasification of sewage sludge in a spouted bed reactor," *Fuel*, vol. 83, pp. 1949-1960, 2004.
- [22] M. R. Stambach, *et al.*, "Pyrolysis of sewage sludge in a fluidized bed," *Energy & Fuels*, vol. 3, pp. 255-259, 1989/03/01 1989.
- [23] F. Marias, *et al.*, "Product distribution and kinetic scheme for the fixed bed thermal decomposition of sewage sludge," *Chemical Engineering Journal*, vol. 145 pp. 412-419, 2009
- [24] J. Vaxelaire and J. R. Puiggali, "ANALYSIS OF THE DRYING OF RESIDUAL SLUDGE: FROM THE EXPERIMENT TO THE SIMULATION OF A BELT DRYER," *Drying Technology*, vol. 20, pp. 989-1008, 2002/06/27 2002.
- [25] D. L. Pyle and C. A. Zaror, "Heat transfer and kinetics in the low temperature pyrolysis of solids," *Chemical Engineering Science*, vol. 39, pp. 147-158, 1984.
- [26] C. Fushimi, *et al.*, "Effect of Heating Rate on Steam Gasification of Biomass. 2. Thermogravimetric-Mass Spectrometric (TG-MS) Analysis of Gas Evolution," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 42, pp. 3929-3936, 2003/08/01 2003.

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

- [27] C. Fushimi, *et al.*, "Effect of Heating Rate on Steam Gasification of Biomass. 1. Reactivity of Char," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 42, pp. 3922-3928, 2003/08/01 2003.
- [28] F. Chejne, *et al.*, "Co-gasification of Colombian coal and biomass in fluidized bed: An experimental study," *Fuel* (2009), vol. 88, pp. 424 – 430, 2009.
- [29] E. Ranzi, *et al.*, "Chemical Kinetics of Biomass Pyrolysis," *Energy & Fuels*, vol. 22, pp. 4292–4300, July 11 2008.
- [30] Y.-H. Park, *et al.*, "Pyrolysis characteristics and kinetics of oak trees using thermogravimetric analyzer and micro-tubing reactor," *Bioresource Technology*, vol. 100, pp. 400-405, 2009.
- [31] M. R. Othman, *et al.*, "Thermogravimetric characteristics and pyrolysis kinetics of Giheung Respia sewage sludge," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 27, pp. 163-167, 2010.
- [32] R. Yan, *et al.*, "Pyrolysis Characteristics and Kinetics of Sewage Sludge by Thermogravimetry Fourier Transform Infrared Analysis," *Energy & Fuels*, vol. 22, pp. 38–45, 2008.
- [33] V. Meeyoo, *et al.*, "Describing sewage sludge pyrolysis kinetics by a combination of biomass fractions decomposition," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 79, pp. 78–85, November 2007
- [34] R. Font, *et al.*, "Kinetic models for the pyrolysis and combustion of two types of sewage sludge," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 74, pp. 429–438, 2005.
- [35] L. Jelemenský, *et al.*, "Kinetic study of pyrolysis of waste water treatment plant sludge," *Chemical Papers*, vol. 65, pp. 139–146, 2011.
- [36] D. H. Lee, *et al.*, "Prediction of gaseous products from biomass pyrolysis through combined kinetic and thermodynamic simulations," *Fuel*, vol. 86, pp. 410-417, 2007.
- [37] M. B. Folgueras, *et al.*, "Pyrolysis of blends of different types of sewage sludge with one bituminous coal," *Energy*, vol. 30, pp. 1079–1091, 2005.
- [38] S. R. Turns, "Burning of solids," in *AN INTRODUCTION TO COMBUSTION: CONCEPTS AND APPLICATIONS* Third ed Singapore: Mc Graw Hill, 2012, pp. 527-554.
- [39] S. A. Nair, *et al.*, "Tar Removal from Biomass-Derived Fuel Gas by Pulsed Corona Discharges. A Chemical Kinetic Study," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, pp. 1649-1658, 2004/03/01 2004.
- [40] B. Zhang, *et al.*, "Mechanism of wet sewage sludge pyrolysis in a tubular furnace," *International journal of hydrogen energy*, vol. 36, pp. 355 - 363, 2011.
- [41] D. B. Colomba, "Heat, momentum and mass transport through a shrinking biomass particle exposed to thermal radiation," *Chemical Engineering Science*, vol. 51, pp. 1121-1132, 1996.

• ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

- [42] K. Papadikis, *et al.*, "CFD modelling of the fast pyrolysis of an in-flight cellulosic particle subjected to convective heat transfer," *Biomass and Bioenergy*, vol. 33, pp. 97-107, 2009.
- [43] G. Varhegyi, *et al.*, "Is the Broido-Shafizadeh Model for Cellulose Pyrolysis True?," *Energy & Fuels*, vol. 8, pp. 1345-1352, 1994/11/01 1994.
- [44] P. A. Simell, *et al.*, "Steam Reforming of Gasification Gas Tar over Dolomite with Benzene as a Model Compound," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 38, pp. 1250-1257, 1999/04/01 1999.
- [45] L. Devi, *et al.*, "Decomposition of Naphthalene as a Biomass Tar over Pretreated Olivine: Effect of Gas Composition, Kinetic Approach, and Reaction Scheme," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, pp. 9096-9104, 2005/11/01 2005.
- [46] P. Morf, *et al.*, "Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips," *Fuel*, vol. 81, pp. 843-853, 2002.
- [47] S. A. Nair, *et al.*, "Tar Removal from Biomass Derived Fuel Gas by Pulsed Corona Discharges: Chemical Kinetic Study II," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, pp. 1734-1741, 2005/03/01 2005.
- [48] J. Vaxelaire, "Moisture sorption characteristics of waste activated sludge," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 76, pp. 377-382, 2001.
- [49] S. Sriramulu, *et al.*, "Mathematical modelling of fluidized bed combustion : 1. Combustion of carbon in bubbling beds," *Fuel*, vol. 75, pp. 1351-1362, 1996.
- [50] W. Prins and W. P. M. van Swaaij, "The influence of transport phenomena on the fluidized bed combustion of a single carbon particle," *Fuel Processing Technology*, vol. 24, pp. 355-365, 1990.
- [51] A. Ocampo, *et al.*, "An experimental study on gasification of Colombian coal in fluidised bed," *Fuel*, vol. 82, pp. 161-164, 2003.
- [52] M. M. Baum and P. J. Street, "Predicting the Combustion Behaviour of Coal Particles," *Combustion Science and Technology*, vol. 3, pp. 231-243, 1971/07/01 1971.
- [53] F. Marias, *et al.*, "Modeling for simulation of fluidized-bed incineration process," *AIChE Journal*, vol. 47, pp. 1438-1460, 2001.
- [54] B. Khiari, *et al.*, "Use of a transient model to simulate fluidized bed incineration of sewage sludge," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 135, pp. 200-209, 2006.
- [55] J. H. Tay, *et al.*, "Optimising the preparation of activated carbon from digested sewage sludge and coconut husk," *Chemosphere*, vol. 44, pp. 45-51, 2001.
- [56] R. W. R. Richard M. Felder, *Principios Elementales de los procesos químicos*. Mexico Df: Limusa Wiley, 2003.

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

- [57] D. P. D. Frank P. Incropera, *Fundamentos de transferencia de Calor*, Cuarta ed. Naucalpan de Juárez: Prentice Hall Hispanoamericana, S.A, 1996.
- [58] C. R. Downs and A. L. Dean, "Study of the Composition of Water Gas Tar," *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 6, pp. 366-370, 1914.
- [59] T. Phuphuakrat, *et al.*, "Characterization of tar content in the syngas produced in a downdraft type fixed bed gasification system from dried sewage sludge," *Fuel*, vol. 89, pp. 2278-2284, 2010.
- [60] C. Young Nam, "Production of Activated Char and Producer Gas Sewage Sludge," ed, 2011, pp. 135-152.
- [61] W.-C. Yang, *Handbook of Fluidization and Fluid-Particle Systems*. New York, NY.: Marcel Dekker, inc., 2003.
- [62] R. Jorapur and A. K. Rajvanshi, "Sugarcane leaf-bagasse gasifiers for industrial heating applications," *Biomass and Bioenergy*, vol. 13, pp. 141-146, 1997.
- [63] B. Gebhart and L. Pera, "The nature of vertical natural convection flows resulting from the combined buoyancy effects of thermal and mass diffusion," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 14, pp. 2025-2050, 1971.
- [64] M. Asadullah, *et al.*, "Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse," *Fuel*, vol. 86, pp. 2514-2520, 2007.
- [65] C. Mothé and I. de Miranda, "Characterization of sugarcane and coconut fibers by thermal analysis and FTIR," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 97, pp. 661-665, 2009.
- [66] J. W. Snoeck, *et al.*, "Steam/CO₂ Reforming of Methane. Carbon Filament Formation by the Boudouard Reaction and Gasification by CO₂, by H₂, and by Steam: Kinetic Study," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 41, pp. 4252-4265, 2002/08/01 2002.
- [67] M. Stein, *et al.*, "Solids motion in bubbling gas fluidised beds," *Chemical Engineering Science*, vol. 55, pp. 5291-5300, 2000.
- [68] D. B. Bukur and N. R. Amundson, "Fluidized bed char combustion diffusion limited models," *Chemical Engineering Science*, vol. 36, pp. 1239-1256, 1981.
- [69] V. Thonglimp, *et al.*, "Vitesse minimale de fluidisation et expansion des couches fluidisées par un gaz," *Powder Technology*, vol. 38, pp. 233-253, 1984.
- [70] R. Taylor and R. Krishna, *Multicomponent mass Transfer*. New York: JOHN WILEY & SONS, 1993.
- [71] A. P. Baskakov, *et al.*, "Heat transfer to objects immersed in fluidized beds," *Powder Technology*, vol. 8, pp. 273-282, 1973.
- [72] A. O. O. Denloye and J. S. M. Botterill, "Bed to surface heat transfer in a fluidized bed of large particles," *Powder Technology*, vol. 19, pp. 197-203, 1978.

• ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.

- [73] T. A. Ebert, *et al.*, "Determination of particle and gas convective heat transfer components in a circulating fluidized bed," *Chemical Engineering Science*, vol. 48, pp. 2179-2188, 1993.
- [74] M. S. Parmar and A. N. Hayhurst, "The heat transfer coefficient for a freely moving sphere in a bubbling fluidised bed," *Chemical Engineering Science*, vol. 57, pp. 3485-3494, 2002.
- [75] O. Molerus, "Heat transfer in gas fluidized beds part 1," *Powder Technology*, vol. 70, pp. 1-14, 1992.
- [76] O. Molerus, "Heat transfer in gas fluidized beds part 2. Dependence of heat transfer on gas velocity," *Powder Technology*, vol. 70, pp. 15-20, 1992.
- [77] G. D. Mazza, *et al.*, "On the validity of the addition of independent contributions for evaluating heat transfer rates in gas fluidized beds," *Powder Technology*, vol. 90, pp. 1-11, 1997.

- ^a Formato para la presentación de tesis de maestría y doctorado (incluida citación de gráficos y tablas) exigido por el sistema nacional de bibliotecas de la Universidad Nacional de Colombia (SINAB). Resolución 001 de 2011.