

UNIVERSIDAD DE OVIEDO
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
TECNOLOGÍA DEL MEDIO AMBIENTE

TESIS DOCTORAL
INGENIERÍA DE PROCESOS Y AMBIENTAL

**MODELIZACIÓN CINÉTICA Y
OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS DE
COMBUSTIÓN EN CALDERAS DE BIOMASA**

Roberto García Fernández

Mayo, 2014



Vicerrectorado de Internacionalización
y Postgrado

Universidad de Oviedo



SR. DIRECTOR DE DEPARTAMENTO DE _____ /
SR. PRESIDENTE DE LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA DE DOCTORADO EN _____



matemático, que permiten una estimación bastante precisa de los valores de PCS reduciendo considerablemente el tiempo y coste experimental. En esta fase del trabajo se publicaron 2 artículos *García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. 2014. Spanish biofuels heating value estimation. Part I-Ultimate analysis data. Fuel. 117; 1130-1138* y *García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. 2014. Spanish biofuels heating value estimation. Part II-Proximate analysis data. Fuel. 117; 1139-1147.*

Para terminar con este primer bloque dedicado a la caracterización de combustibles, se propuso un método que permite realizar estimaciones de propiedades de análisis inmediato de combustibles empelando termogravimetría que continúa con la filosofía de ahorro temporal y económico planteado en el punto anterior. Este método se publicó en el artículo *García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. 2013. Biomass proximate analysis using thermogravimetry. Bioresource technology. 139; 1-4.*

Posteriormente se desarrolló otra fase en la caracterización de combustibles biomásicos, como es la determinación de propiedades físicas y se analizó su influencia en diversos factores de diseño de instalaciones, como son principalmente los sistemas de almacenamiento y transporte y las implicaciones económicas que puede tener la elección del combustible adecuado. Este estudio fue publicado en el artículo *García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL, Pis JJ. 2013. Influence of physical properties of solid biomass fuels on the design and cost of storage installations. Waste Management. 33; 1151-1157.* Además se adjunta otro artículo publicado por este grupo en lengua castellana en el que se realiza una revisión de los sistemas de almacenamiento más empleados en instalaciones de conversión energética con biomasa (*Pizarro C, García R, Lavín AG, Bueno JL. 2010. Almacenamiento de la biomasa. Ingeniería química. 481; 80-86*).

El siguiente paso consiste en el estudio de residuos de combustión, mediante su caracterización morfológica y composicional, empelando técnicas como SEM, EDX, FRX o TG, además del seguimiento de gases de combustión (CO/CO_2 y NO_x , principalmente). Los estudios composicionales mediante FRX se emplean, además, para calcular una serie de parámetros predictivos de deposición de cenizas en puntos calientes y fríos de la instalación (slagging y fouling). Este apartado se complementa con el artículo *García Fernández R, Pizarro García C, Gutiérrez Lavín A, Bueno de las Heras JL. 2012. Study of main combustion characteristics for biomass fuels used in boilers. Fuel Processing Technology. 103, 16–26.*



Posteriormente se presenta otro capítulo en el que se plantea una modelización fluidodinámica de una caldera piloto disponible por este grupo en los bajos de la facultad de químicas, realizada empleando software CDF (ANSYS-FLUENT) que supone un primer paso de cara a una modelización más completa y compleja del proceso de combustión global. Para este primer paso se requiere el conocimiento de una serie de parámetros cinéticos y experimentos previos de puesta a punto cuyos resultados se adjuntan en el trabajo.

Finalmente se incluye un capítulo final en el que se resumen los resultados obtenidos en el seguimiento de la caldera de biomasa del edificio de San Pedro de Anes.

RESUMEN (en Inglés)

The inclusion of this research group in the initial phases of SSP ARFRISOL in 2004, enabled the incorporation of the author of this work in 2008, in order to follow and improve, as much as possible, the biomass chamber, that combined with other renewable energy sources provided the air conditioning (heating and cooling) for the building housing this project, located in San Pedro de Anes (Noreña, Asturias) and belonging to the Fundación Barredo/Barredo Foundation.

This work focuses on biomass as a fuel for energy conversion by combustion, beginning with an introductory chapter, in which key concepts are included. In addition to this, a review of current combustion technologies is also added.

Then, a complete database of essential combustion characteristics is constructed. Proximate (moisture, ash, volatile matter and fixed carbon concentrations), ultimate (C, N, H, O and S) and calorimetric (higher heating value) analysis data of more than 200 commercial or potential biomass fuels are presented. This database was published in the article, *García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. 2012. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. Bioresource Technology. 103:249-258.*

This previous database was used to propose empirical correlations between PCS and ultimate and proximate analysis data, by using mathematical fitting methods, that enable quite a precise PCS values estimation, highly reducing experimental time and cost. This work phase was published in two articles, *García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. 2014. Spanish biofuels heating value estimation. Part I-Ultimate analysis data. Fuel.*



117; 1130-1138 and *García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. 2014. Spanish biofuels heating value estimation. Part II-Proximate analysis data. Fuel. 117; 1139-1147.*

In order to complete this first block on fuel characterization, a method to estimate proximate analysis data by using thermogravimetry was proposed. This continues with the experimental time and cost saving philosophy previously pointed out. This method was published in the article, *García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. 2013. Biomass proximate analysis using thermogravimetry. Bioresource Technology. 139; 1-4.*

Then, another phase of fuels characterization was developed. Physical properties and their influence on several factors of installations, such as storage and transport systems design, was analysed; as well as the economic implications that the fuel choice may have. This study was published in the article, *García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL, Pis JJ. 2013. Influence of physical properties of solid biomass fuels on the design and cost of storage installations. Waste Management. 33; 1151-1157.*

In addition to this, another article, published by this group in Spanish is attached. In it, a review of the storage systems most commonly used in biomass energy conversion systems is carried out (*Pizarro C, García R, Lavín AG, Bueno JL. 2010. Almacenamiento de la biomasa. Ingeniería química. 481; 80-86.*)

The next step consisted in the study of combustion wastes, by their morphological and compositional characterization, using techniques such as SEM, XDE, XRF or TG, besides combustion gases monitoring (mainly CO/CO₂ and NO_x). Compositional studies using XRF are used to calculate several slagging and fouling predictive parameters, due to ash deposition on cold and hot installation points. This point was completed with the article, *García Fernández R, Pizarro García C, Gutiérrez Lavín A, Bueno de las Heras JL. 2012. Study of main combustion characteristics for biomass fuels used in boilers. Fuel Processing Technology. 103, 16–26.*

Later, another chapter sets out a fluid-dynamic simulation of a pilot scale chamber. This is developed using CFD software (ANSYS-FLUENT) which means a first step towards, in the near future, developing a more complete and complex modelling of the whole combustion process. To do that, knowledge of some kinetic parameters and previous tune-up experiments is required. These results are attached in the work.

A final chapter summarizes the main results obtained during the monitoring of the San Pedro de Anes chamber.



Vicerrectorado de Internacionalización
y Postgrado

Universidad de Oviedo



SR. DIRECTOR DE DEPARTAMENTO DE _____ /
SR. PRESIDENTE DE LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA DE DOCTORADO EN _____



INFORME PARA LA PRESENTACIÓN DE TESIS DOCTORAL COMO COMPENDIO DE PUBLICACIONES

Año Académico: 2013/2014

1.- Datos personales del autor de la Tesis		
Apellidos: García Fernández	Nombre: Roberto	
DNI/Pasaporte/NIE: 71639596R	Teléfono: 662201419	Correo electrónico: Rober.garcia.fernandez@gmail.com

2.- Datos académicos	
Programa de Doctorado cursado: Ingeniería de Procesos y Ambiental (Mención de Calidad)	
Órgano responsable: Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente-Universidad de Oviedo	
Departamento/Instituto en el que presenta la Tesis Doctoral: Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente	
Título definitivo de la Tesis	
Español/Otro Idioma: Modelización cinética y optimización de parámetros de combustión en calderas de biomasa	Inglés: Kinetic modelization and combustion parameters optimization in biomass chambers
Rama de conocimiento: Ingeniería y arquitectura	

3.- Director/es de la Tesis	
D/D ^a : ANTONIO GUTIÉRREZ LAVÍN	DNI/Pasaporte/NIE: 13691542
Departamento/Instituto: Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente-Univ. Oviedo	
D/D ^a : CONSUELO PIZARRO GARCÍA	DNI/Pasaporte/NIE: 10875661-L
Departamento/Instituto/Institución: Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente-Univ. Oviedo	

4.- Informe
<p>De acuerdo al Reglamento de Estudios de Doctorado aprobado por el Consejo de Gobierno de la Universidad de Oviedo el 17 de junio de 2013 y publicado en el BOPA N°146 del 25 de Junio de 2013 en el que se recogen las condiciones que debe cumplir una tesis doctoral para ser presentada como compendio de publicaciones, y visto que, en el momento de su depósito, la tesis doctoral titulada "Modelización cinética y optimización de parámetros de combustión en calderas de biomasa", cuyo autor es Roberto García Fernández, ha dado como fruto la aceptación y publicación de al menos tres artículos científicos en revistas incluidas en el Science Citation Index, informo favorablemente a la presentación de dicha tesis doctoral bajo el formato de compendio de publicaciones.</p> <p>A continuación se citan los trabajos incluidos en dicha tesis doctoral y que han sido publicados en revistas de divulgación científica con sus correspondientes índices de impacto:</p> <ul style="list-style-type: none">• García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. 2012. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. <i>Bioresource Technology</i>. 103:249-258. Índice de impacto 4.750• García Fernández R, Pizarro García C, Gutiérrez Lavín A, Bueno de las Heras JL. 2012. Study of main combustion characteristics for biomass fuels used in boilers. <i>Fuel Processing Technology</i>. 103, 16–26. Índice de impacto 2.816• García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL, Pis JJ. 2013. Influence of physical properties of solid biomass fuels on the design and cost of storage installations. <i>Waste</i>



Management. 33; 1151-1157. Índice de impacto 2.485

- García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. 2013. Biomass proximate analysis using thermogravimetry. Bioresource technology. 139; 1-4. Índice de impacto 4.750
- García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. 2014. Spanish biofuels heating value estimation. Part I-Ultimate analysis data. Fuel. 117; 1130-1138. Índice de impacto 3.357
- García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. 2014. Spanish biofuels heating value estimation. Part II-Proximate analysis data. Fuel. 117; 1139-1147. Índice de impacto 3.357

En castellano y sin índice de impacto:

- Pizarro C, García R, Lavín AG, Bueno JL. 2010. Almacenamiento de la biomasa. Ingeniería química. 481; 80-86.

Oviedo a 13/02/2014

Director/es de la Tesis

Fdo.:Antonio Gutiérrez Lavín

Fdo.:Consuelo Pizarro García



ACEPTACIÓN COAUTORES PRESENTACIÓN TRABAJOS FORMANDO PARTE DE TESIS DOCTORAL COMO COMPENDIO DE PUBLICACIONES

1.- Datos personales del coautor		
Apellidos: Pizarro García	Nombre: Consuelo	
DNI/Pasaporte/NIE 10875661-L	Teléfono 985103438	Correo electrónico pizarroconsuelo@uniovi.es

2.- Publicaciones que formarán parte de la tesis y de las que es coautor
García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. 2012. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. Bioresource Technology. 103:249-258.
García Fernández R, Pizarro García C, Gutiérrez Lavín A, Bueno de las Heras JL. 2012. Study of main combustion characteristics for biomass fuels used in boilers. Fuel Processing Technology. 103, 16–26.
García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL, Pis JJ. 2013. Influence of physical properties of solid biomass fuels on the design and cost of storage installations. Waste Management. 33; 1151-1157.
García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. 2013. Biomass proximate analysis using thermogravimetry. Bioresource technology. 139; 1-4.
García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. 2014. Spanish biofuels heating value estimation. Part I-Ultimate analysis data. Fuel. 117; 1130-1138.
García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. 2014. Spanish biofuels heating value estimation. Part II-Proximate analysis data. Fuel. 117; 1139-1147.

ACEPTACIÓN:
Acepto que las publicaciones anteriores formen parte de la tesis doctoral titulada Modelización cinética y optimización de parámetros de combustión en calderas de biomasa Y elaborada por D. Roberto García Fernández
Oviedo a 13/02/2014
Firma




1.- Datos personales del coautor

Apellidos: Gutiérrez Lavín	Nombre: Antonio	
DNI/Pasaporte/NIE 13691542	Teléfono 985103818	Correo electrónico agl@uniovi.es

2.- Publicaciones que formarán parte de la tesis y de las que es coautor

García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. 2012. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. Bioresource Technology. 103:249-258.

García Fernández R, Pizarro García C, Gutiérrez Lavín A, Bueno de las Heras JL. 2012. Study of main combustion characteristics for biomass fuels used in boilers. Fuel Processing Technology. 103, 16–26.

García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL, Pis JJ. 2013. Influence of physical properties of solid biomass fuels on the design and cost of storage installations. Waste Management. 33; 1151-1157.

García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. 2013. Biomass proximate analysis using thermogravimetry. Bioresource technology. 139; 1-4.

García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. 2014. Spanish biofuels heating value estimation. Part I-Ultimate analysis data. Fuel. 117; 1130-1138

García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. 2014. Spanish biofuels heating value estimation. Part II-Proximate analysis data. Fuel. 117; 1139-1147

ACEPTACIÓN:

Acepto que las publicaciones anteriores formen parte de la tesis doctoral titulada Modelización cinética y optimización de parámetros de combustión en calderas de biomasa
Y elaborada por D. Roberto García Fernández

Oviedo a 13/02/2014

Firma



1.- Datos personales del coautor

Apellidos: Bueno de las Heras	Nombre: Julio L.	
DNI/Pasaporte/NIE 12188422D	Teléfono 985103441	Correo electrónico jlbueno@uniovi.es

2.- Publicaciones que formarán parte de la tesis y de las que es coautor

García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. 2012. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. Bioresource Technology. 103:249-258.

García Fernández R, Pizarro García C, Gutiérrez Lavín A, Bueno de las Heras JL. 2012. Study of main combustion characteristics for biomass fuels used in boilers. Fuel Processing Technology. 103, 16–26.

García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL, Pis JJ. 2013. Influence of physical properties of solid biomass fuels on the design and cost of storage installations. Waste Management. 33; 1151-1157.

García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. 2013. Biomass proximate analysis using thermogravimetry. Bioresource technology. 139; 1-4.

García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. 2014. Spanish biofuels heating value estimation. Part I-Ultimate analysis data. Fuel. 117; 1130-1138

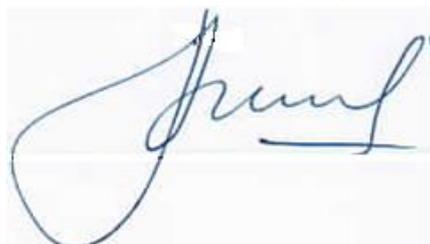
García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. 2014. Spanish biofuels heating value estimation. Part II-Proximate analysis data. Fuel. 117; 1139-1147

ACEPTACION:

Acepto que las publicaciones anteriores formen parte de la tesis doctoral titulada Modelización cinética y optimización de parámetros de combustión en calderas de biomasa
Y elaborada por D. Roberto García Fernández

Oviedo a 13/02/2014

Firma





1.- Datos personales del coautor

Apellidos: Pis Martínez	Nombre: José Juan	
DNI/Pasaporte/NIE 10518071X	Teléfono 626823923	Correo electrónico jjpis@incar.csic.es

2.- Publicaciones que formarán parte de la tesis y de las que es coautor

García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL, Pis JJ. 2013. Influence of physical properties of solid biomass fuels on the design and cost of storage installations. Waste Management. 33; 1151-1157.

ACEPTACIÓN:

Acepto que las publicaciones anteriores formen parte de la tesis doctoral titulada Modelización cinética y optimización de parámetros de combustión en calderas de biomasa Y elaborada por D. Roberto García Fernández

Firma

Oviedo a 13/02/2014

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar me gustaría comenzar mostrando mi agradecimiento a la dirección de Antonio Gutiérrez Lavín y Consuelo Pizarro García, así como a la supervisión Julio Bueno de las Heras por su apoyo, consejos e ideas, sin las cuales esta tesis doctoral nunca hubiese llegado a buen puerto.

Además me gustaría nombrar al proyecto PSE ARFRISOL (PS-120000-2005-1), dependiente del Plan Nacional de Investigación, Desarrollo y Difusión y a todos los miembros del consorcio, por la financiación prestada para poder desarrollar el trabajo, que concluye con esta Tesis Doctoral, durante cuatro años. Querría tener unas líneas para Ignacio Javato, trabajador de la empresa TST y responsable de mantenimiento del edificio contenedor-demostrador de San Pedro de Anes, por las facilidades que puso en todo momento para poder desarrollar la labor experimental requerida en dicho edificio. Sería injusto, así mismo, olvidarme de las empresas productoras de biomasa Pellets Asturias, Factor Verde, Molygrasa, Dibiosur, Enfosur, Acciona, Nutral Arrocerías Dorado, CarsanBio, Parque Verde, Viñadecanes Vinos, la Cooperativa Agrícola de Cangas del Narcea, Vino de la Tierra de Cangas , Gebio, Aragonesa Bioenergía y Cafés El Gallego por haber colaborado desinteresadamente en esta tesis, proporcionándome la materia prima necesaria.

En un ámbito menos laboral, me gustaría tener un pequeño recordatorio para mis excompañeros del Departamento de Ingeniería Química y TMA, tanto los que aún permanecen en él (Carlos, Dani o Isma), como los que ya se fueron (Pocho), así como a todos los compañeros de sala con los que coincidí en estos 5 largos años, por su ayuda y cordialidad.

Por último, mostrar mi especial agradecimiento a Yoli, por su apoyo, comprensión y ayuda final con el formato y a mi familia y amigos, por saber, que siempre estarán ahí.

A todos ellos, muchas gracias. Parte de este trabajo os corresponde

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1.	Objetivos e introducción	3
1.0	Objetivos	7
1.0.1	Contexto previo de la tesis	7
1.0.2	Aportaciones y objetivos de la tesis	7
1.1	La biomasa como materia prima para la combustión	8
1.1.1	Tipos de biomasa	16
1.1.2	Aprovechamiento energético de la biomasa	18
1.2	Reacción de combustión	20
1.3	Sistemas de combustión	24
1.3.1	Tipos de calderas	26
1.3.2	Alimentación del hogar	31
1.3.3	Tipos de hogares de combustión	32
1.4	Referencias bibliográficas	35
2	Selección de materias: caracterización de la biomasa	39
2.0.	Estructura y resumen del capítulo	43
2.1	Propiedades de la biomasa	46
2.2	Caracterización físico-química y tecnológica	46
2.2.1	Análisis elemental	46
2.2.2	Análisis inmediato	47
2.3	Valoración energética	48
2.3.1	Calor de combustión	48
2.3.2	Correlación de propiedades	49
2.4	Characterization of Spanish biomass wastes for energy use	51
2.5	Spanish biofuels heating value estimation. Part I Ultimate analysis data	61
2.6	Spanish biofuels heating value estimation. Part II Proximate analysis data	71
2.7	Biomass proximate analysis using thermogravimetry	81
3.	Almacenamiento de biomasa combustible	85
3.0	Estructura y resumen del capítulo	89
3.1	Fundamentos	91
3.2	Propiedades involucradas en la caracterización de aglomerados de biomasa	93
3.3	Diseño de almacenes	95

3.4	Almacenamiento de la biomasa	97
3.4	Influence of physical properties of solid biomass fuels on the design and cost of storage installations	103
3.5	Apéndice: Contribución al diseño de un almacén a toda escala	111
4	Caracterización y análisis de los residuos generados en la combustión de biomasa	115
4.0	Estructura y resumen del capítulo	119
4.1	Análisis de cenizas	120
4.1.1	Análisis morfológico, textural y granulométrico	120
4.1.2	Estudio de composición de cenizas	125
4.2	Análisis térmico TG/DSC	142
4.3	Análisis de gases de combustión	146
4.4	Referencias bibliográficas	150
4.5	Study of main combustion characteristics for biomass fuels used in boilers	155
5	Estudios previos de condiciones de trabajo, determinación de constantes cinéticas y modelización	167
5.1	Estequiometría y distribución óptima de aire comburente	173
5.1.1	Balance de energía, rendimiento térmico y medidas de gases de combustión en planta piloto	174
5.2	Determinación de parámetros cinéticos	176
5.2.1	Formulación del modelo	176
5.2.2	Optimización del método de análisis y resultados obtenidos	183
5.3	Extensión hacia la simulación de una caldera piloto empleando software CFD-Fluent	188
5.3.1	Antecedentes	188
5.3.2	Aplicación a reactores de combustión	189
5.3.3	Aplicación y proyección	191
5.4	Referencias bibliográficas	195
6	Aplicación de conocimientos adquiridos a una caldera doméstica de biomasa	201
6.1	Descripción de la instalación	205
6.2	Modificaciones realizadas en la entrada de aire en la caldera	208
6.3	Medidas de consumo de combustible	215
6.4	Análisis de gases de combustión	217

6.5	Medidas de temperaturas	219
6.6	Comparación combustibles empleados	221
6.7	Comparación de residuos obtenidos	225
6.8	Otros análisis realizados	232
7.	Discusión de resultados y conclusiones	239
8.	Bibliografía general del texto	245
9.	Apéndices	269
9.1	Lista de tablas	271
9.2	Lista de figuras	273

RESUMEN

La inclusión de este grupo de investigación en las primeras fases del PSE ARFRISOL en el año 2004, permitió la incorporación del autor de este trabajo en 2008, con la finalidad principal de realizar un seguimiento y mejora, en la medida de lo posible, de la caldera de biomasa que en combinación con otras tecnologías renovables, suministraba la climatización (calefacción-refrigeración) en el edificio contenedor-demostrador de dicho proyecto, situado en San Pedro de Anes (Noreña, Asturias) y perteneciente a la Fundación Barredo.

En este trabajo se realiza un seguimiento a la biomasa como materia prima destinada a la conversión energética mediante combustión, comenzando por un capítulo introductorio en el que se introducen de forma general conceptos clave en el mismo como biomasa y combustión, así como una pequeña revisión de tecnologías actuales de combustión.

A continuación se realiza una completa base de datos de propiedades fundamentales para la combustión, como son el análisis elemental (composición en C, N, H, O y S), inmediato (composición en humedad, cenizas, materia volátil y carbono fijo) y calorimétrico (poder calorífico superior) de más de 200 combustibles biomásicos comerciales o potenciales. Esta base de datos fue publicada en el artículo *García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. 2012. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. Bioresource Technology. 103:249-258.*

Dicha base de datos se empleó para proponer relaciones empíricas entre los datos de PCS y análisis elemental e inmediato mediante el uso de procedimientos de ajuste matemático, que permiten una estimación bastante precisa de los valores de PCS reduciendo considerablemente el tiempo y coste experimental. En esta fase del trabajo se publicaron 2 artículos *García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. 2014. Spanish biofuels heating value estimation. Part I-Ultimate analysis data. Fuel. 117; 1130-1138* y *García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. 2014. Spanish biofuels heating value estimation. Part II-Proximate analysis data. Fuel. 117; 1139-1147.*

Para terminar con este primer bloque dedicado a la caracterización de combustibles, se propuso un método que permite realizar estimaciones de propiedades de análisis inmediato de combustibles empleando termogravimetría que continúa con la filosofía de ahorro temporal y económico planteado en el punto anterior. Este método se publicó en el artículo *García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. 2013. Biomass proximate analysis using thermogravimetry. Bioresource technology. 139; 1-4.*

Posteriormente se desarrolló otra fase en la caracterización de combustibles biomásicos, como es la determinación de propiedades físicas y se analizó su influencia en diversos factores de diseño de instalaciones, como son principalmente los sistemas de almacenamiento y transporte y las implicaciones económicas que puede tener la elección del combustible adecuado. Este estudio fue publicado en el artículo *García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL, Pis JJ. 2013. Influence of physical properties of solid biomass fuels on the design and cost of storage installations. Waste Management. 33; 1151-1157*. Además se adjunta otro artículo publicado por este grupo en lengua castellana en el que se realiza una revisión de los sistemas de almacenamiento más empleados en instalaciones de conversión energética con biomasa (*Pizarro C, García R, Lavín AG, Bueno JL. 2010. Almacenamiento de la biomasa. Ingeniería química. 481; 80-86*).

El siguiente paso consiste en el estudio de residuos de combustión, mediante su caracterización morfológica y composicional, empleando técnicas como SEM, EDX, FRX o TG, además del seguimiento de gases de combustión (CO/CO_2 y NO_x , principalmente). Los estudios composicionales mediante FRX se emplean, además, para calcular una serie de parámetros predictivos de deposición de cenizas en puntos calientes y fríos de la instalación (slagging y fouling). Este apartado se complementa con el artículo *García Fernández R, Pizarro García C, Gutiérrez Lavín A, Bueno de las Heras JL. 2012. Study of main combustion characteristics for biomass fuels used in boilers. Fuel Processing Technology. 103, 16–26*.

Posteriormente se presenta otro capítulo en el que se plantea una modelización fluidodinámica de una caldera piloto disponible por este grupo en los bajos de la facultad de químicas, realizada empleando software CDF (ANSYS-FLUENT) que supone un primer paso de cara a una modelización más completa y compleja del proceso de combustión global. Para este primer paso se requiere el conocimiento de una serie de parámetros cinéticos y experimentos previos de puesta a punto cuyos resultados se adjuntan en el trabajo.

Finalmente se incluye un capítulo final en el que se resumen los resultados obtenidos en el seguimiento de la caldera de biomasa del edificio de San Pedro de Anes.

ABSTRACT

The inclusion of this research group in the initial phases of SSP ARFRISOL in 2004, enabled the incorporation of the author of this work in 2008, in order to follow and improve, as much as possible, the biomass chamber, that combined with other renewable energy sources, provided the air conditioning (heating and cooling) for the building housing this project, located in San Pedro de Anes (Noreña, Asturias) and belonging to the Fundación Barredo/Barredo Foundation.

This work focuses on biomass as a fuel for energy conversion by combustion, beginning with an introductory chapter, in which key concepts are included. In addition to this, a review of current combustion technologies is also added.

Then, a complete database of essential combustion characteristics is constructed. Proximate (moisture, ash, volatile matter and fixed carbon concentrations), ultimate (C, N, H, O and S) and calorimetric (higher heating value) analysis data of more than 200 commercial or potential biomass fuels are presented. This database was published in the article, *García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. 2012. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. Bioresource Technology. 103:249-258.*

This previous database was used to propose empirical correlations between PCS and ultimate and proximate analysis data, by using mathematical fitting methods, that enable quite a precise PCS values estimation, highly reducing experimental time and cost. This work phase was published in two articles, *García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. 2014. Spanish biofuels heating value estimation. Part I-Ultimate analysis data. Fuel. 117; 1130-1138* and *García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. 2014. Spanish biofuels heating value estimation. Part II-Proximate analysis data. Fuel. 117; 1139-1147.*

In order to complete this first block on fuel characterization, a method to estimate proximate analysis data by using thermogravimetry was proposed. This continues with the experimental time and cost saving philosophy previously pointed out. This method was published in the article, *García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. 2013. Biomass proximate analysis using thermogravimetry. Bioresource Technology. 139; 1-4.*

Then, another phase of fuels characterization was developed. Physical properties and their influence on several factors of installations, such as storage and transport systems design, was analysed; as well as the economic implications that the fuel choice may have. This study was published in the article, *García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL, Pis JJ. 2013. Influence of physical properties of solid biomass fuels on the design and cost of storage installations. Waste Management. 33; 1151-1157.*

In addition to this, another article, published by this group in Spanish is attached. In it, a review of the storage systems most commonly used in biomass energy conversion systems is carried out (*Pizarro C, García R, Lavín AG, Bueno JL. 2010. Almacenamiento de la biomasa. Ingeniería química. 481; 80-86*).

The next step consisted in the study of combustion wastes, by their morphological and compositional characterization, using techniques such as SEM, XDE, XRF or TG, besides combustion gases monitoring (mainly CO/CO₂ and NO_x). Compositional studies using XRF are used to calculate several slagging and fouling predictive parameters, due to ash deposition on cold and hot installation points. This point was completed with the article, *García Fernández R, Pizarro García C, Gutiérrez Lavín A, Bueno de las Heras JL. 2012. Study of main combustion characteristics for biomass fuels used in boilers. Fuel Processing Technology. 103, 16–26*.

Later, another chapter sets out a fluid-dynamic simulation of a pilot scale chamber. This is developed using CFD software (ANSYS-FLUENT) which means a first step towards, in the near future, developing a more complete and complex modelling of the whole combustion process. To do that, knowledge of some kinetic parameters and previous tune-up experiments is required. These results are attached in the work.

A final chapter summarizes the main results obtained during the monitoring of the San Pedro de Anes chamber.

CAPÍTULO 1

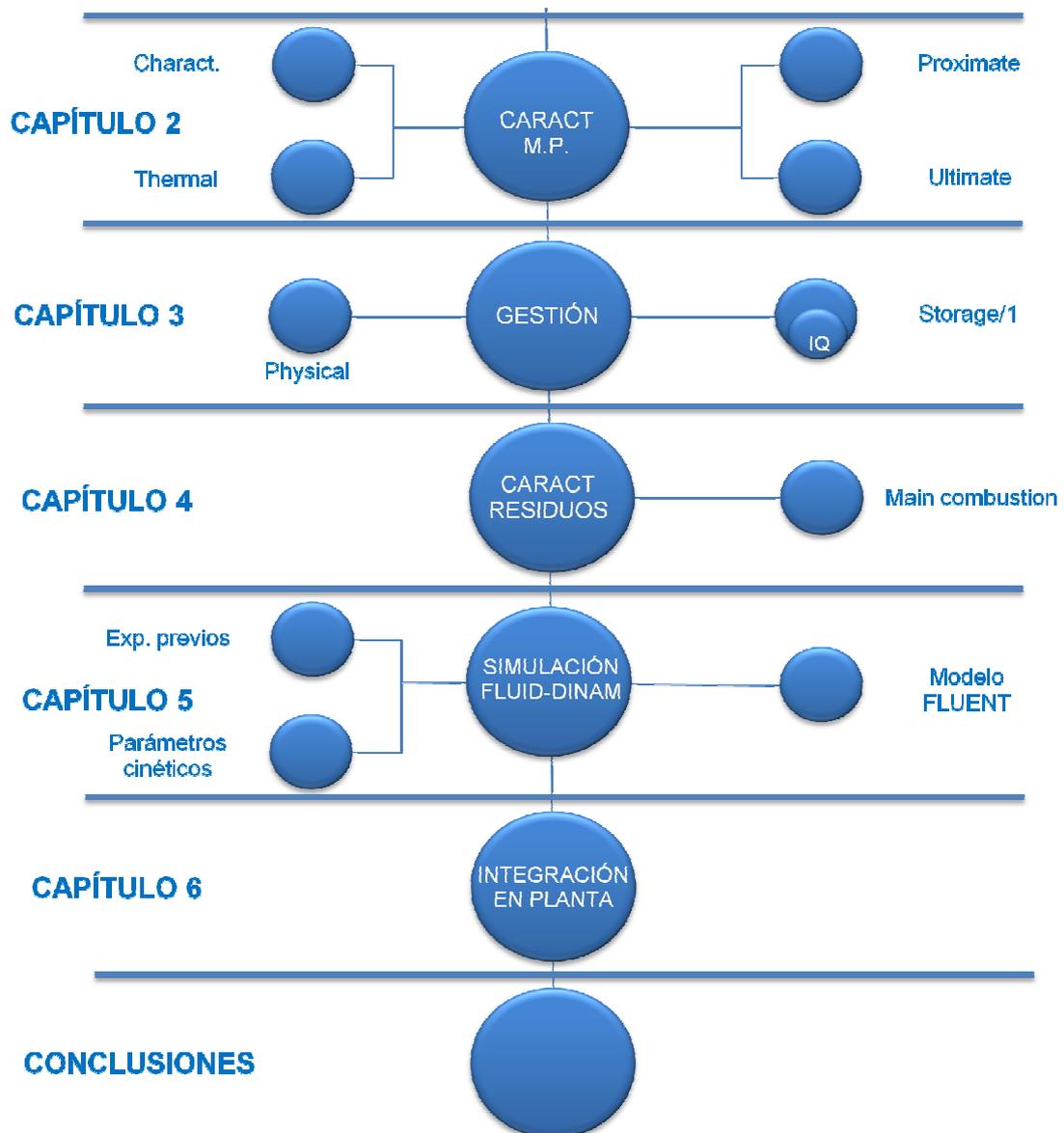


Figura 1. Estructura general del trabajo

1. OBJETIVOS E INTRODUCCIÓN

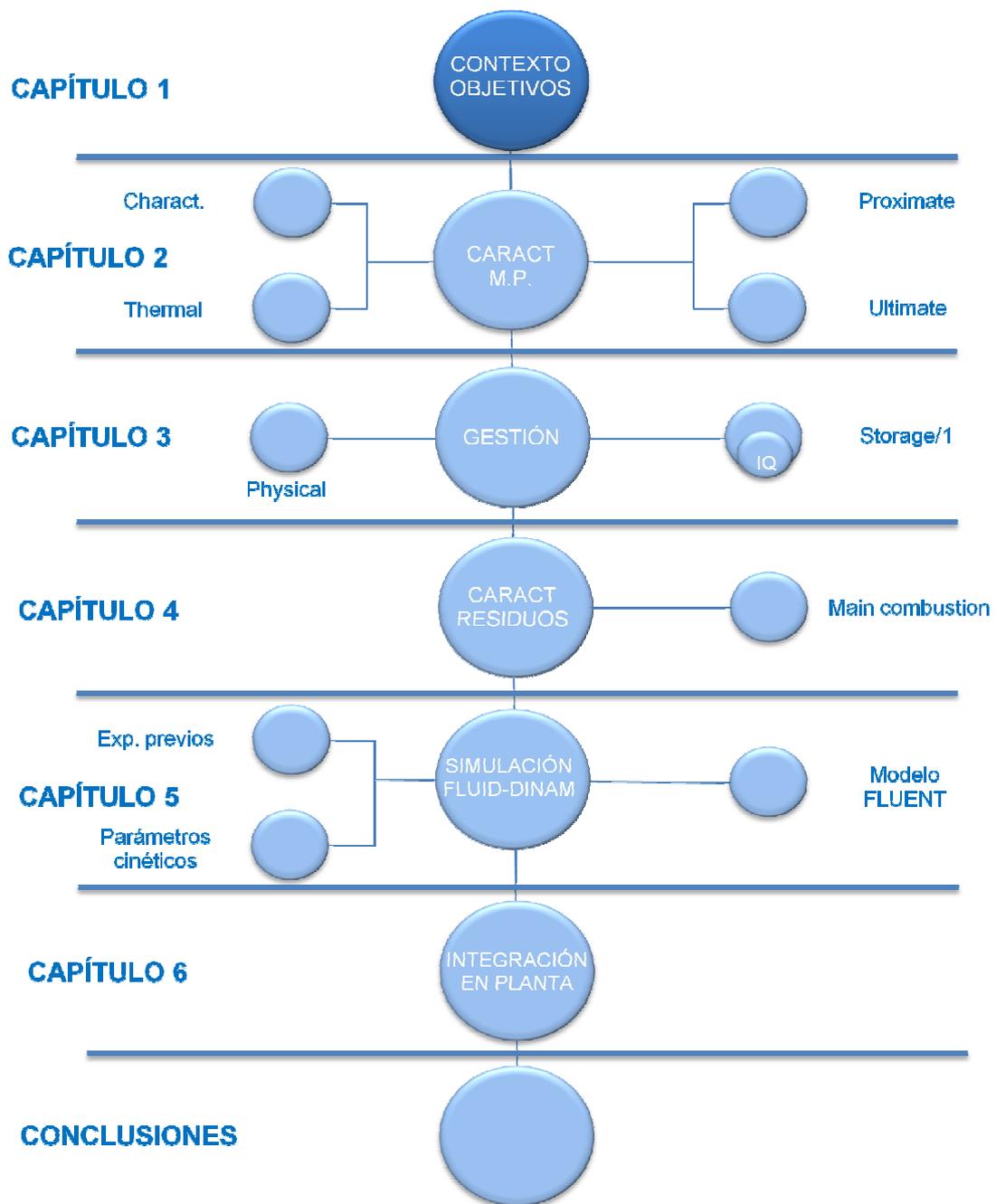


Figura 2. Situación general en el contexto de la tesis (I)

1.0 OBJETIVOS:

1.0.1 Contexto previo de la Tesis

La experiencia en este campo por parte del grupo de investigación en el que se ha llevado a cabo este trabajo, se inicia en el año 2004, al constituirse dos subgrupos de la Universidad de Oviedo (Calor y Frío Solar y Aprovechamiento Energético de Biomasa, SP8), junto con la Fundación Barredo, en recién constituido Grupo Interdisciplinar entre entidades públicas y privadas, liderado por la Unidad de Eficiencia Energética del CIEMAT y encargado de acometer el Proyecto Estratégico Singular sobre Arquitectura Bioclimática y Frío Solar PSE ARFRISOL (PS-120000-2005-1) desarrollado posteriormente en parte, en lo que a nuestro tema concierne, en el contexto del Proyecto de Cofinanciación Calefacción por combustión de biomásas en arquitectura bioclimática y frío solar, FC-07-PC04-025 el Plan de Ciencia e Innovación de Asturias. A su vez, finalizado en 2012 el proyecto marco, el grupo de investigación decidió rentabilizar la experiencia y la infraestructura disponible, dando continuidad al mismo con los recursos existentes y configurando planes de desarrollo con la incorporación de nuevos contratos y la propuesta del Proyecto Interdisciplinar TRIBIONOR, Trigeneración energética eficiente por Combustión de Biomasa vegetal normalizada, en el momento de concluir esta tesis, candidato en el último programa estatal del MINECO en el campo de la Investigación orientada a Retos de la Sociedad (Energía Segura, sostenible y limpia)

1.0.2 Aportaciones y objetivos de la Tesis

El autor de esta Tesis se incorporó al Grupo Arfrisol en 2007 en calidad de investigador contratado con el encargo de hacer frente a los apartados referentes a gestión de biomasa y a la supervisión con la constructora y propiedad, de la construcción y posterior funcionamiento de un edificio contenedor-demostrador de diversas energías renovables, perteneciente a la Fundación Barredo y utilizado por la compañía Tunnel Safe Testing (TST), situado en San Pedro de Anes. Entre estas actividades se encontraba la colaboración en la prospección de sistemas de combustión y selección de silos comerciales de almacenamiento y diseño de instalaciones anexas para sala de calderas bajo nivel del suelo, circuitos de sólidos, gases y fluidos y posterior seguimiento y control de su funcionamiento.

El comienzo del trabajo desarrollado en esta tesis doctoral coincide con la puesta en marcha de dicho edificio, en 2008. Aunque el principal cometido dentro del proyecto consistió en monitorizar y contribuir a la optimización del funcionamiento de la caldera

de biomasa que sustentaba el sistema de climatización de la instalación, se comenzó a configurar un laboratorio de ensayos a nivel instrumental y piloto que permitieran una aproximación rigurosa con la metodología y recursos propios de la Ingeniería Química en un campo de rápido desarrollo práctico, en el contexto del “boom” de las energías complementarias, excesivamente denominadas “alternativas”, con el consiguiente sesgo empírico macroscópico. Dicho trabajo permitió abrir un abanico de campos de investigación interrelacionados, de cuyos objetivos destacan dos líneas que constituyen la estructura de esta Tesis:

- Crear una base de datos, lo más completa y fiable posible, que englobe las principales características que marquen la capacidad de uso térmico de biomasa, como son análisis elemental, inmediato y calorimétrico, tanto de combustibles potenciales como comerciales, centrándose primordialmente en los de origen español. Habiéndose detectado la ausencia y/o generalizada endeblez de la normativa y estándares de calidad vigentes en el ámbito de los usos energéticos de la biomasa, éste ha sido, es y -de darse la esperada continuidad en el trabajo- será un objetivo primordial, con la intención de contribuir a uno de los pilares de la estandarización y normalización: la caracterización morfotextural y energética
- Abundando en ello, desarrollar paralelamente métodos de caracterización rutinaria que permitan predecir el comportamiento térmico de la biomasa sin tener que recurrir a ensayos complejos y costosos, reservados al ámbito de la investigación, el desarrollo y la valorización y contraste de procedimientos.
- Análogamente estudiar las propiedades físicas de combustibles, principalmente densificados, y observar su influencia en aspectos del diseño de instalaciones concernientes a seguridad, eficiencia y operabilidad.
- Contribuir al desarrollo de tecnología propia en el campo de las calderas de combustión de biomasa, donde convergen firmas centroeuropeas de gran solvencia y tan refinada como específica y costosa tecnología con fabricantes nacionales en incipiente desarrollo con más orientación a la adaptación de calderas tradicionales que a la radical innovación. Entre otros retos, algunos de los cuales son ajenos a nuestro campo, los principales problemas conciernen a la mayor vinculación de los sistemas de combustión con los mecanismos cinéticos de la combustión en función de reactividad y dinámica de fluidos en la cámara de combustión, y a una mayor versatilidad de los diseños para

hacer frente eficazmente a una gama de potenciales combustibles mucho más diversificada que la existente en el ámbito de los combustibles convencionales.

- En esta línea se pretende contribuir a un segundo pilar de la estandarización y normalización de biomasa combustible, la incorporación de descriptores cinéticos capaces de vincular la potencia calorífica esperada al flujo de alimentación de combustible a través del tiempo de residencia óptimo en cámaras de dimensiones y condiciones de contacto adecuadas.
- Establecer las bases de una modelización precisa de un sistema de combustión a escala planta piloto que permita optimizar los parámetros necesarios (alimentación de combustible y comburente, principalmente) para adecuar la combustión minimizando la labor experimental, con la finalidad de poder ser transferido, a más largo plazo, al desarrollo tecnológico de calderas de biomasa más eficientes
- Asimismo, y como tercer pilar de normalización, atención a los aspectos de agresividad al propio equipo e impactos medioambientales vinculados los residuos generados por la combustión de biomasa. Con base en la vinculación de su seguimiento analítico con las características mecánicas, térmicas y cinéticas de la biomasa, se trata de encontrar mecanismos para minimizar la producción de gases indeseables, como CO, SO_x y NO_x y propiciar su reutilización en el caso de sólidos en forma de cenizas y escorias.
- Desarrollar el seguimiento y optimización de la caldera de 150kW del edificio de San Pedro de Anes y establecer las bases para, en una extensión de este trabajo, disponer de una mayor capacidad de intervención en una caldera plenamente experimental destinada a trigeneración energética (potencia, calefacción y refrigeración)

1.1. LA BIOMASA COMO MATERIA PRIMA PARA LA COMBUSTIÓN

El término biomasa, según el Diccionario de la Real Academia de la Lengua Española, puede definirse de dos formas distintas según el ámbito en que se emplee. De esta forma en ecología designa a la “materia total de los seres que viven en un lugar determinado, expresada en peso por unidad de área o de volumen”, mientras que es la “materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía” si hace referencia a las plantas verdes, que se desarrollan mediante la fotosíntesis. Martín-Mateo [2008] la define de forma más práctica como “los componentes de origen vegetal susceptibles de ser aprovechados energéticamente”.

Dicha transformación ha de ser reciente, lo que excluye a los combustibles fósiles [Castro 1997, Marcos 2000].

La energía solar presenta un enorme potencial. El empleo racional de la misma por parte del ser humano, hace unos 10 000 años, marcó el paso de individuo cazador-recolector a agricultor. Desde entonces, y hasta finales del siglo XIX la agricultura cubrió la mayor parte de las necesidades energéticas de la humanidad, tanto alimenticias, como, directa o indirectamente caloríficas y mecánicas [Jarabo 1999]. Actualmente este tipo de energía se utiliza mucho, aunque con un reparto muy desigual dentro de los distintos mixes energéticos, [Vinterbäck 2004] desde el 3-4 % de la energía total empleada en países industrializados, donde los combustibles fósiles son mucho más habituales, hasta el 90 % del total en algunos países menos desarrollados. En la figura 3 [Bueno 2012] se comparan el consumo actual de biomasa mundial y otros combustibles.

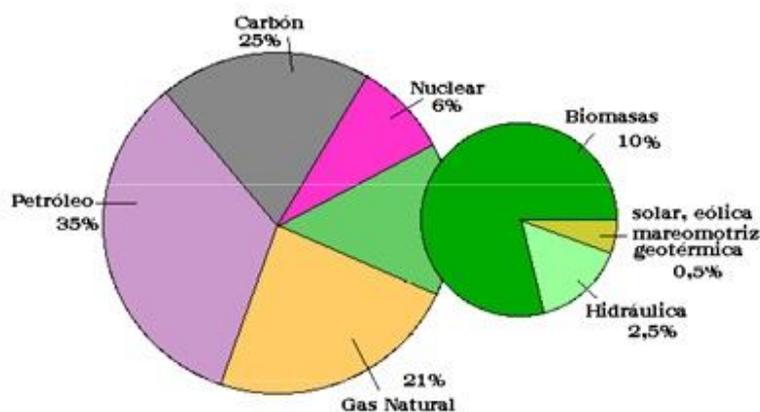
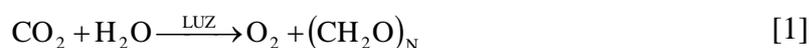


Figura 3. Consumo mundial de energía por recursos a principios del siglo XXI

Las plantas verdes, mediante la fotosíntesis, representan el modelo básico de utilización de energía solar, transformando nutrientes y dióxido de carbono en macromoléculas de elevado contenido energético empleando la radiación solar y pigmentos. Su esquema básico es el siguiente:



Este proceso es contrario al potencial termodinámico puesto que la constitución de elementos ordenados a partir de elementos naturales en desorden exige aporte de energía libre (unas 673 kcal/mol de glucosa), lo que hace que además tenga un rendimiento muy bajo, entre un 0.5 y un 2.5%, pese a lo cual sigue siendo rentable debido a la disponibilidad de las materia primas involucradas, la omnipresencia de los captadores dispersos por todo el planeta y al hecho de ser una fuente de energía

renovable [Berndes 2003]. Pese a este bajísimo rendimiento, las reservas energéticas acumuladas como biomasa suponen 10 veces el consumo energético de la humanidad. Esta capacidad productiva, puede compararse con la de otras energías en la tabla 1 [Bueno 2012].

Tabla 1. Consumo mundial y reservas estimadas de diversos recursos energéticos

Concepto	Cuantía estimada	Consumo
Consumo mundial (2010)	$1,17 \cdot 10^{10}$	tep/año
Reservas fósiles		
Petróleo	$1,45 \cdot 10^{11}$ tep	$4,20 \cdot 10^9$
Gas natural	$1,61 \cdot 10^{11}$ tep	$2,63 \cdot 10^9$
Carbón	$6,73 \cdot 10^{11}$ tep	$2,86 \cdot 10^9$
ENERGÍA SOLAR DIRECTA	$8,90 \cdot 10^{13}$	tep/año
Madera y residuos vegetales	$7,17 \cdot 10^{10}$ tep	$1,77 \cdot 10^8$
Hidráulica disponible		$6,14 \cdot 10^8$
Eólica accesible	$6,55 \cdot 10^{11}$ tep/año	$7,10 \cdot 10^7$
Oceánica accesible	$2,26 \cdot 10^9$ tep/año	$2,25 \cdot 10^5$
Geotérmica accesible	$2,41 \cdot 10^{10}$ tep/año	$7,53 \cdot 10^7$
Fisión	$5,85 \cdot 10^{13}$ tep	$6,77 \cdot 10^8$
Fusión	10^{18} tep	

Algunas ventajas del uso energético de la biomasa son:

- La creciente necesidad energética mundial, combinada con la duración limitada de los combustibles fósiles, señalan la necesidad de encontrar fuentes de energía renovables que complementen o sustituyan a los anteriores, y la biomasa lo es.
- Las emisiones de biomasa pueden considerarse neutrales respecto a la emisión del CO₂, uno de los gases precursores del efecto invernadero, ya que el CO₂ emitido durante la combustión de biomasa es previamente consumido por las plantas para su desarrollo, cerrando un ciclo de duración asumible en términos de desarrollo humano [Munir 2008, Gil 2010]. Un resumen del ciclo de vida de la biomasa se expone en la figura 4.
- La biomasa es un recurso autónomo [Demirbas 2008], que minimiza la dependencia de abastecimientos vulnerables, dependientes en muchos casos de regiones inestables que originan aumentos en los precios. Hoy en día Europa tiene una dependencia energética exterior del 50 % y España del 70 % [Esteban 2005].
- Socialmente el desarrollo de la como recurso energético estimula la creación de empleo, evitando la despoblación de áreas rurales. En este sentido ha de velarse por minimizar la influencia en la producción de alimentos [Bahng 2009].

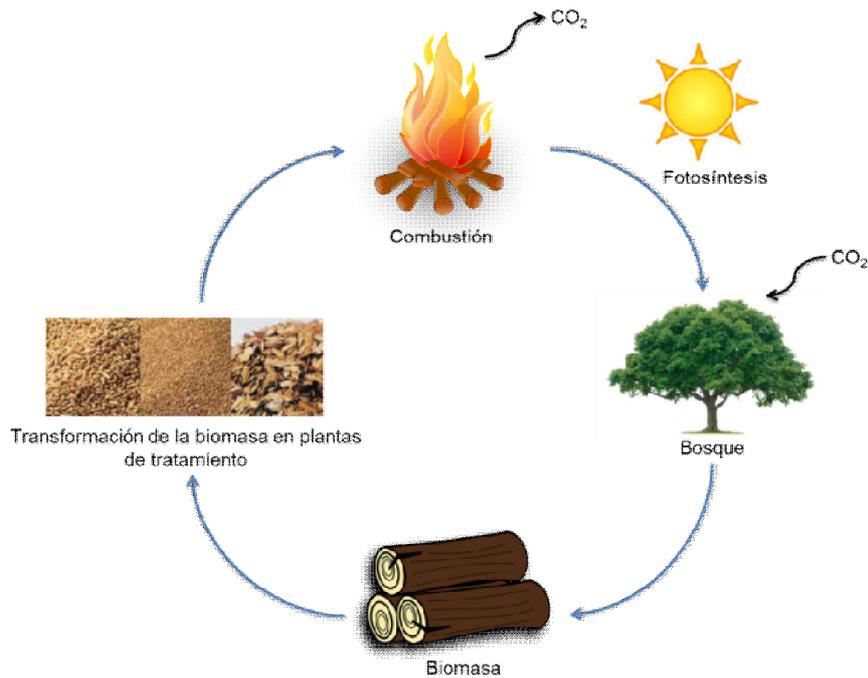


Figura 4. Esquema del proceso de obtención de biomasa a partir de la fotosíntesis

- El origen fotosintético de la madera, implica un bajo contenido en azufre y nitrógeno, lo que minimiza las emisiones de NO_x y SO_2 [Li 2009, Qian 2011]. Los bajos niveles de partículas, CO y C_xH_y , contribuyen a evitar el impacto fotoquímico en la atmósfera. En la figura 5 se muestra una comparación de emisiones.

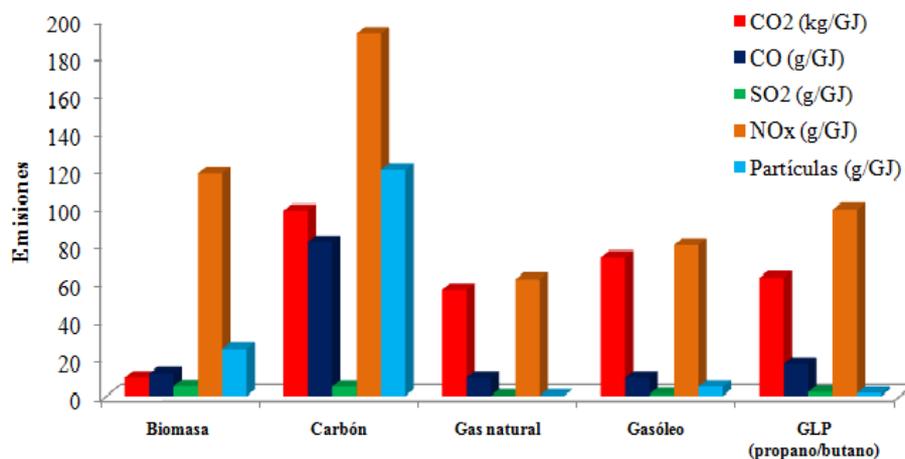


Figura 5. Comparación de emisiones biomasa-combustibles fósiles [Bueno 2012]

- La industria de transformación de madera, así como la de producción agrícola o alimentaria (aceites, cáscaras y otros residuos), residuos sólidos urbanos (RSU) o aguas residuales urbanas (ARU) generan cantidades enormes de residuos sin uso determinado. El empleo de estas como recurso energético produce ahorro energético y beneficio económico, lo que convierte a la biomasa en competitiva respecto a los combustibles

fósiles, a pesar de requerir una elevada inversión inicial. Una comparación económica se puede ver reflejada en la figura 6.

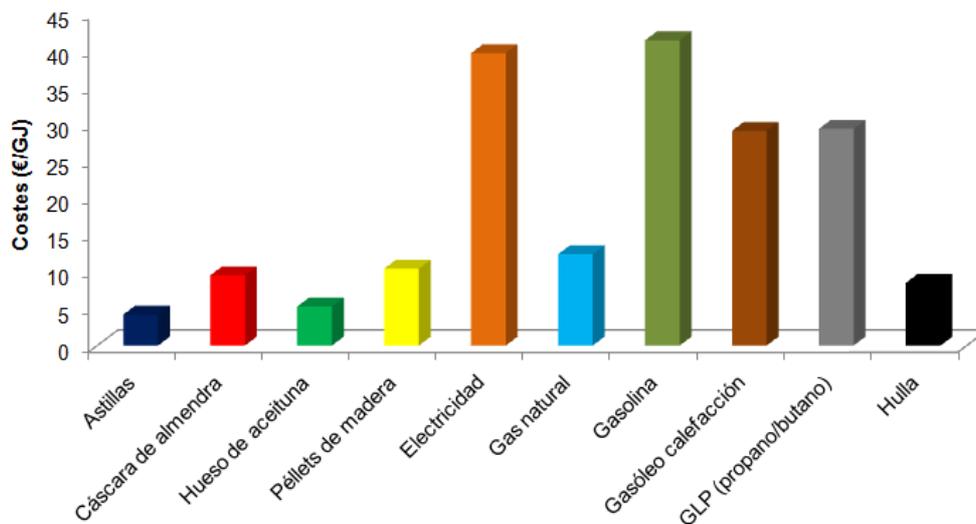


Figura 6. Comparativa de costes de combustibles en el año 2010 [Bueno 2012]

- La tecnología de las calderas de biomasa ha hecho enormes progresos en los últimos tiempos, alcanzando óptimos niveles de rendimiento (más del 90%, semejantes a calderas de gas o gasoil), emisiones, confort y automatización.
- Gracias a la adaptación del protocolo de Kyoto se comenzó a desarrollar la investigación de “energías limpias”, con amplio apoyo político y económico por parte de múltiples organismos, desde la Unión Europea, (comienzos de siglo se esperaba que en el año 2010 la energía procedente de biomasa supusiese el 12 % del consumo total de energía en la U.E., cifra que se ha alcanzado), hasta gobiernos regionales o locales, pasando por los nacionales, aunque es posible que esta política de subvenciones haya producido efecto perversos en el desarrollo realmente competitivo de esta fuente complementaria de energía.

Por otro lado, la biomasa también presenta una serie de limitaciones en cuanto a su uso:

- En general la biomasa tiene una baja densidad energética, alto contenido en humedad y mayores problemas de almacenamiento por posible deterioro, si se compara con los combustibles fósiles.
- La biomasa terrestre está en gran parte muy dispersa, lo que genera grandes costes energéticos de recolección y transporte. Además el 40 % de la biomasa mundial es de tipo acuático, localizada en los océanos, lo que implica mayores dificultades aún en su recolección.

En cuanto a los inconvenientes, estos pueden agruparse en cuatro fases de su ciclo de vida:

- **Previa a la extracción;** la introducción de un cultivo con fines energéticos implica la elección de especies concretas, buscando un punto entre prudencia y audacia, maximizando el rendimiento energético obtenible, pero evitando la adquisición de especies invasoras que desplacen a las autóctonas.
- **Fase extractiva;** la extracción de biomasa residual procedente de podas, talas controladas, claras y clareos tiene un impacto medioambiental positivo, si en cambio la extracción actúa sobre el total de la biomasa, han de considerarse aspectos negativos, que pueden clasificarse en físicos (como la erosión por agresión mecánica o escorrentía por retirada excesiva de masa, compactación por uso de maquinaria pesada, etc) y químicos (por la retirada de nutrientes principalmente). Además la retirada excesiva de materia natural puede suponer un impacto sobre el ecosistema global y el paisaje.
- **Transporte:** el impacto es semejante al de cualquier transporte pesado de mercancías.
- **Utilización:** todo proceso de combustión supone la generación de residuos contaminantes, sólidos y gaseosos, dependiendo de la naturaleza de los reactivos y las tecnologías utilizadas, que pueden ser emitidos al medioambiente, si no se habilitan adecuados sistemas de depuración en línea. Algunas de estas emisiones, son:
 - *Partículas*, principalmente cenizas volantes, originadas por las sustancias no combustibles en la biomasa de origen y emitidas a la atmósfera. Pueden minimizarse empleando equipos de limpieza de gases como filtros de mangas, multiciclones y precipitadores electrostáticos. En todo caso, la mayoría de combustibles biomásicos presentan una cantidad baja de cenizas, con posibilidad de reutilización en varios campos.
 - *Dióxido de carbono*(CO_2) se considera en la actualidad como el principal causante efecto invernadero antropogénico, al que contribuye aproximadamente con un 50% del calentamiento global de la biosfera. Pese a la teórica neutralidad de la biomasa en el ciclo del CO_2 anteriormente expuesta, la realidad es que si su ritmo de consumo se hace muy alto, superando al de producción de biomasa, se añadirá una componente al desequilibrio causado por el uso de los combustibles fósiles.
 - La formación de *monóxido de carbono* (CO), está íntimamente ligada a las características del combustible y a la tecnología de combustión empleada, aunque

por lo general las emisiones producidas al quemar biomasa son superiores a las producidas por combustión de carbón. La adaptación a valores de emisión admitidos para el sector industrial implica un elevado control del proceso y homogeneidad del combustible, lo que supone un aumento en el rendimiento. La formación de CO es mayor en el caso de instalaciones de pequeño tamaño, domésticas para producción de calor y agua caliente sanitaria (ACS), debido a los continuos ciclos arranque-parada.

- *Óxidos de azufre (SO_x)*, la biomasa presenta concentraciones de azufre muy inferiores a los combustibles fósiles, de forma que contribuye en menor medida a la formación de SO_x , precursor de la "lluvia ácida".
- *Óxidos de nitrógeno (NO_x)*, la oxidación del nitrógeno contenido tanto en la biomasa como en el aire, da lugar, según las condiciones, a diversos *óxidos de nitrógeno* entre los que se incluyen NO (mayoritariamente), NO_2 y N_2O , que forman parte de la problemática de la lluvia ácida y del efecto invernadero. Existen varias rutas de formación, como reacción del nitrógeno molecular con el oxígeno del aire en exceso en el rango 1100 - 1300 °C, la oxidación del nitrógeno orgánico contenido en el material biomásico o la reacción del nitrógeno orgánico con hidrocarburos de cadena corta producidos durante la combustión a altas temperaturas >1000°C. Puesto que la biomasa exige temperaturas de combustión inferiores a las de los combustibles fósiles, la formación de óxidos de nitrógeno es inferior a la que se produce con éstos. La medida más destacable para reducir estas emisiones es llevar un riguroso control del proceso, tanto a nivel técnico como de exceso de aire.

La combustión incompleta de materias orgánicas origina emisiones gaseosas de una gran variedad de compuestos orgánicos, incluidas sustancias catalogadas como cancerígenas, como benzopireno e hidrocarburos aromáticos policíclicos.

- *Emisiones de hidrocarburos (C_xH_y)*. Los hidrocarburos totales pueden incluir compuestos orgánicos volátiles (VOCs) en concentración superior a 1 ppm, pero no incluyen VOCs en un rango de concentración de ppb ni hidrocarburos con alto peso molecular. La optimización del exceso de aire utilizado y un tiempo de residencia adecuado en el combustor, hacen que los niveles se reduzcan. Se detectan utilizando los métodos EPA 18 y 25.

- *Emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOCs)*. Sus emisiones dependen de las condiciones de operación de la planta. Los VOCs mayoritarios son: benceno, ciclohexano, trimetilpentano, tolueno, etilbenceno, m+p-xilenos u o-xileno.
- Los *hidocarburos policíclicos aromáticos (PAHs)*. Todos los procesos de combustión producen trazas de estos compuestos, alguno con propiedades cancerígenas, que pueden distribuirse en el medio. En el proceso de combustión de biomasa, estas emisiones se encuentran distribuidas tanto en la fase gaseosa como adheridas a las partículas, y su concentración depende de la tecnología y combustible empleados, pudiendo reducirse optimizando las variables de operación y empleando sistemas de limpieza de gases adecuados (ciclones y filtros de mangas) reteniendo partículas de hasta 1µm.
- Las policlorodibenzo-p-dioxinas (*PCDDs*) y policlorodibenzofuranos (*PCDFs*) además de los bifenilos dorados (*PCBs*), comúnmente conocidos como *dioxinas* y *furanos*. Son dos familias de compuestos analizados por sus propiedades altamente tóxicas. Estas sustancias se denominan "sustancias tóxicas persistentes" (COPs) y tienen gran implicación tanto en efectos crónicos para la salud humana como en el medio ambiente por su alta estabilidad y resistencia a la degradación. Se generan en actividades industriales en las que intervienen procesos térmicos y químicos de material orgánico en presencia de cloro, flúor o bromo, principalmente en procesos de combustión e incineración de residuos sólidos urbanos (RSU). La biomasa procedente de residuos agrícolas, forestales, cultivos energéticos, no presenta (o lo hace en pequeñísima proporción) este tipo de contaminantes debido a que su bajo contenido en cloro.

1.1.1 Tipos de biomasa

Una clasificación general de los tipos de biomasa, que a continuación se detallará, aparece resumida en la tabla 2.

- *Cultivos energéticos-agroenergética*. Consisten en el cultivo de sustancias determinadas dependiendo del valor que poseen como combustible, para su uso directo como fuentes de energía o como materias primas para la obtención de otras. Estos cultivos deben ser seleccionados para obtener la máxima cantidad de energía neta compatible con las condiciones naturales de la zona. Su impacto ambiental requiere una especial atención por las razones expuestas en el apartado anterior. Así antes de abordar masivamente los cultivos energéticos en una zona, sería necesario realizar estudios

ecológicos para evaluar el impacto ambiental y tomar las medidas para minimizarlo. Dentro de este grupo tienen especial interés los cultivos para la producción de combustibles líquidos, principalmente plantas con un elevado porcentaje de materia leñosa, a partir de la cual se obtienen sustancias combustibles muy semejantes a las usadas en los motores de combustión interna, como son el biodiesel y el bioetanol.

Tabla 2. Clasificación de los tipos de biomasa [Castro 1997, Bueno 2012]

BIOMASA	CULTIVOS ENERGÉTICOS	Cultivos tradicionales		
		Cultivos poco frecuentes		
		Cultivos acuáticos		
		Cultivos para producción de combustibles líquidos		
	BIOMASA VEGETAL	Excedentes agrícolas		
		BIOMASA RESIDUAL	Residuos agrícolas y forestales	
			Residuos ganaderos: biomasa animal	
			Residuos industriales	Forestales
				Agroalimentarios
				Agrícolas
Residuos urbanos	Residuos sólidos Aguas residuales			

- La actividad fotosintética de los vegetales da lugar a una masa viva (*biomasa vegetal*) posteriormente transformada y empleada parcialmente por otros seres. El residuo generado es devuelto a la naturaleza, obteniéndose la *biomasa residual*, de origen animal, o humano (agrícola y ganadero, industrial, residuos sólidos urbanos –RSU– o aguas residuales urbanas –ARU–). Su uso energético presenta algunas ventajas:
 - Los residuos forman parte de un tipo de biomasa ya existente, cuya eliminación es un problema grave y costoso.
 - En muchos casos, la biomasa residual está concentrada en lugares determinados, por lo que si se usa cerca de su lugar de acumulación, acarrea costes de transporte muy bajos.
 - El uso de residuos para la producción de energía como sistema de eliminación, presenta varias ventajas de carácter ambiental, como una reducción de volumen de los residuos considerable, eliminación de plagas, incendios forestales y olores, mejora del paisaje, reducción de la contaminación del aire, agua y suelos....
 - Algunos métodos de aprovechamiento de la biomasa residual presentan la ventaja adicional de generar productos ricos en nutrientes, debido a lo cual pueden ser usados como fertilizantes con fines agrícolas, lo que supone un ahorro de energía y materias primas.

1.1.2 Aprovechamiento energético de la biomasa

La figura 7 presenta un esquema en el que se recogen todas las técnicas posibles de aprovechamiento energético de biomasa [González 2009, McKendry 2002], que se pueden dividir en 3 grupos, procesos de extracción, termoquímicos y bioquímicos:

- Procesos de extracción. En el metabolismo de numerosas especies vegetales aparecen compuestos de elevado poder energético, que pueden ser utilizados como combustibles y se obtienen mediante un proceso de extracción. El proceso concreto de extracción no es universal, sino que viene determinado por la materia prima, y varía según los pretratamientos empleados y el rendimiento obtenido, primando la adecuada elección del disolvente y su recuperación.
- Procesos de transformación termoquímica. Consisten en la descomposición térmica de la materia en distintas condiciones de oxidación. En ellos se ven implicadas reacciones químicas irreversibles a elevadas temperaturas.
 - *Combustión*: es el sistema más utilizado de recuperación energética a partir de biomasa. Consiste en la oxidación completa del carbono y el hidrógeno presentes en los reactivos para dar dióxido de carbono, vapor de agua, energía térmica (en forma de calor) y cenizas, que dependerán de la composición mineral del combustible. Si la biomasa contiene azufre y/o nitrógeno, se formarán también los óxidos de ambos elementos. La mejor biomasa para este uso es la leñosa, como pueden ser residuos forestales, agrícolas o de las industrias maderera o cultivos energéticos.
 - *Pirólisis*: es un proceso análogo a la combustión, pero en ausencia total de oxígeno. Es un proceso endotérmico que usa como combustible parte de la biomasa que se va a someter a pirólisis u otro compuesto obtenido en el mismo proceso. Da lugar a diversos productos, sólidos, líquidos y gaseosos que varían dependiendo de la naturaleza de la biomasa.
 - *Gasificación*: consiste en la oxidación de biomasa con restricción parcial de O₂, que permite su transformación en hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono, metano y vapor de agua gaseosos, con composición variable, dependiendo de las características de la biomasa así como del agente gasificador y las condiciones del proceso (oxígeno puro o aire, humedad, etc.), siendo el tipo de biomasa más adecuado, aquel que presenta altos contenidos en celulosa y lignina.

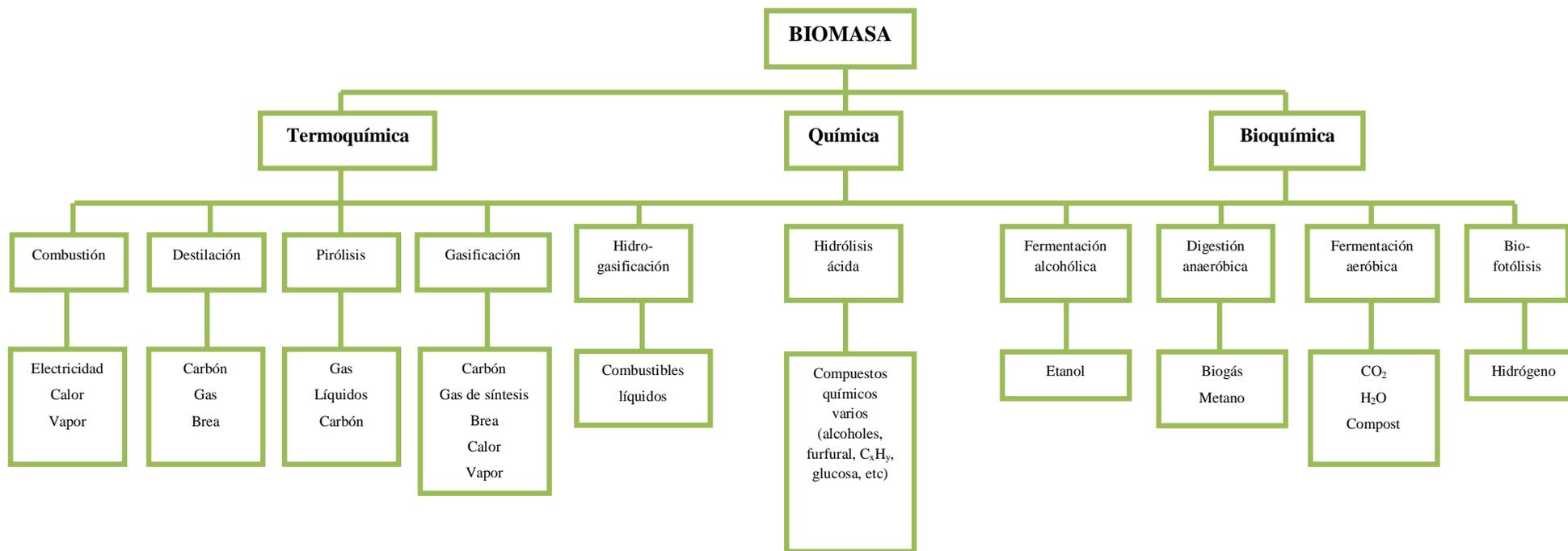


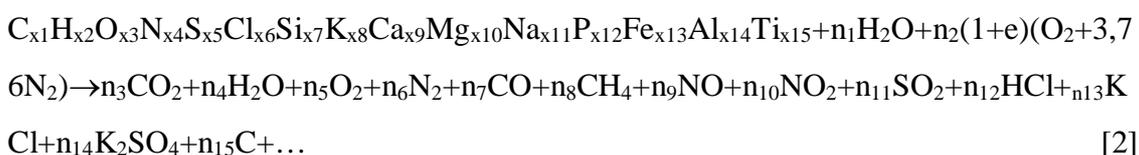
Figura 7. Métodos posibles de obtención energética a partir de biomasa

- Procesos de transformación bioquímica. Son aquellos que se llevan a cabo mediante microorganismos contenidos en la biomasa original o añadidos durante el proceso, cuya misión es degradar moléculas complejas de la biomasa en compuestos más simples de elevada densidad energética. Estos procesos se utilizan, principalmente, para tratar biomasa de alto contenido en humedad, no adecuada para tratamientos termoquímicos.
 - El proceso más habitual de este tipo es la *fermentación alcohólica*, donde se emplean microorganismos para fermentar azúcares (pentosas y hexosas, como xilosa, arabinosa y celulosa) procedentes de la hidrólisis previa de la materia prima para la producción de etanol. [Saha 1997].
 - Otra posibilidad es la *digestión anaerobia*, que se utiliza principalmente para la producción de metano (biogás), mediante la degradación de residuos orgánicos sin presencia de O₂, mediante microorganismos anaerobios, produciendo una mezcla gaseosa combustible, formada en un 40-60 % de metano –que marca su poder calorífico–, además de dióxido de carbono, vapor de agua e hidrógeno o sulfuro de hidrógeno.

1.2. REACCIÓN DE COMBUSTIÓN

La combustión se define como una reacción química relativamente rápida, mediante la que se combinan el oxígeno del aire (comburente) con los diferentes elementos oxidables que contiene el combustible, originándose en el proceso, desprendimiento de calor, mediante el cual el carbono e hidrógeno presentes en la estructura de la madera (celulosa, hemicelulosa y lignina, principalmente), de forma ideal se oxidan completamente a dióxido de carbono y agua, respectivamente [Camps 2001]. Esta conversión ocurre en tres etapas: el secado del combustible (vaporizador de agua), la pirólisis/gasificación (degradación térmica –devolatilización– en ausencia o presencia de aire, respectivamente) y la oxidación del carbón y los gases de combustión (figura 8 [Oberberger 2006]).

El combustible empleado en esta reacción suele ser de naturaleza mayoritariamente orgánica, pero con múltiples componentes minoritarios o traza, que complican el esquema de reacción en gran medida [Jenkins 1998].



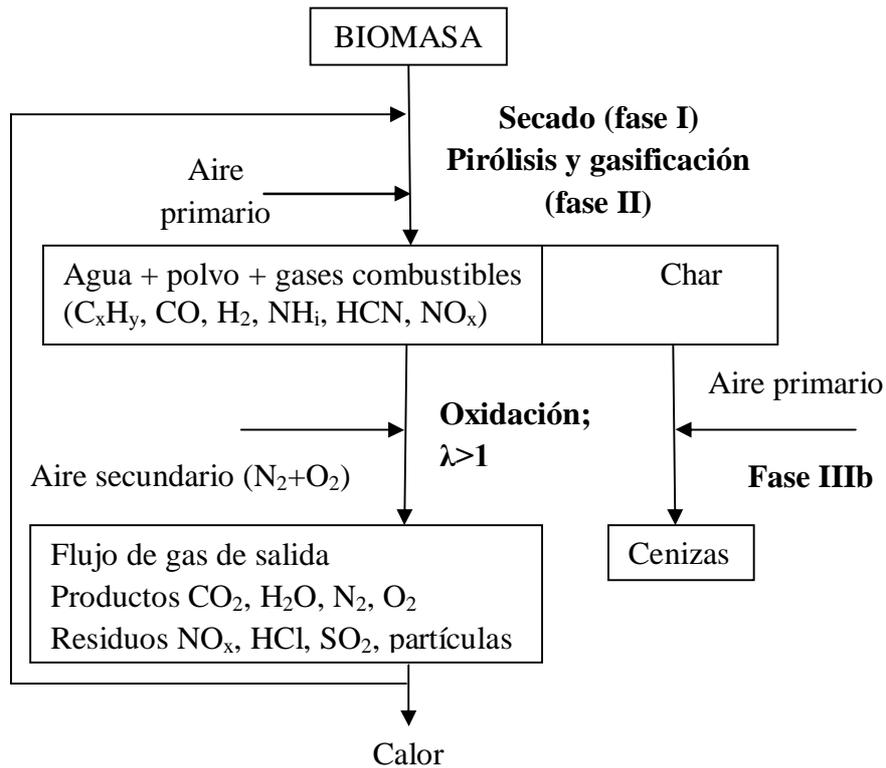


Figura 8. Esquema de la reacción de combustión

Si se consideran exclusivamente los componentes orgánicos mayoritarios, la reacción puede simplificarse, para maderas a [Menghini 2008]:



Éste proceso puede dividirse de forma más sencilla en varias reacciones simples de formación y degradación de gases:



El principal parámetro de control del proceso de combustión es la relación aire añadido/aire requerido para obtener una oxidación completa de los elementos combustibles. Esta relación se denomina “exceso de aire comburente” (λ). Si éste está por debajo de 1, la oxidación del combustible resulta incompleta, de forma que sólo una parte de la energía del combustible se convierte en energía térmica. Si en cambio el aire añadido es excesivo ($\lambda \gg 1$), se enfría el proceso, dando lugar a combustión incompleta y pérdidas de rendimiento.

De esta forma el óptimo teórico se encuentra en $\lambda=1$, que sin embargo es difícil de obtener en la realidad. Así, un λ entre 1,1 y 1,8 para aplicaciones a gran escala y próximo a 2,0, en aplicaciones a pequeña escala, son habitualmente empleados para conseguir combustión completa. Puede trabajarse con un λ menor, mediante la separación de las fases de combustión en puntos diferentes del horno, aumentando el tiempo de retención y optimizando el control, típico de los sistemas de lecho fijo, donde el secado (I), la pirólisis/gasificación (II) y la carbonización (IIIa) tienen lugar en diferentes zonas sobre la cámara de combustión primaria. Posteriormente, los gases de combustión son completamente oxidados por la adición de aire secundario en la cámara de combustión secundaria (IIIb). A fin de lograr una combustión tan eficiente como sea posible y que sólo produzca pequeñas cantidades de productos no deseados, cada paso de la combustión debe ser optimizado para la tecnología y combustible empleados. Por lo general, cuanto mayor sea la unidad de combustión mayor variedad de combustibles puede emplear.

La reacción de combustión, presenta varias fases según aumenta la temperatura, que para muestras biomásicas presenta un perfil general bastante semejante. Resultan fácilmente explicables siguiendo un diagrama termogravimétrico de una muestra de pellets de pino como el presentado en la figura 9:

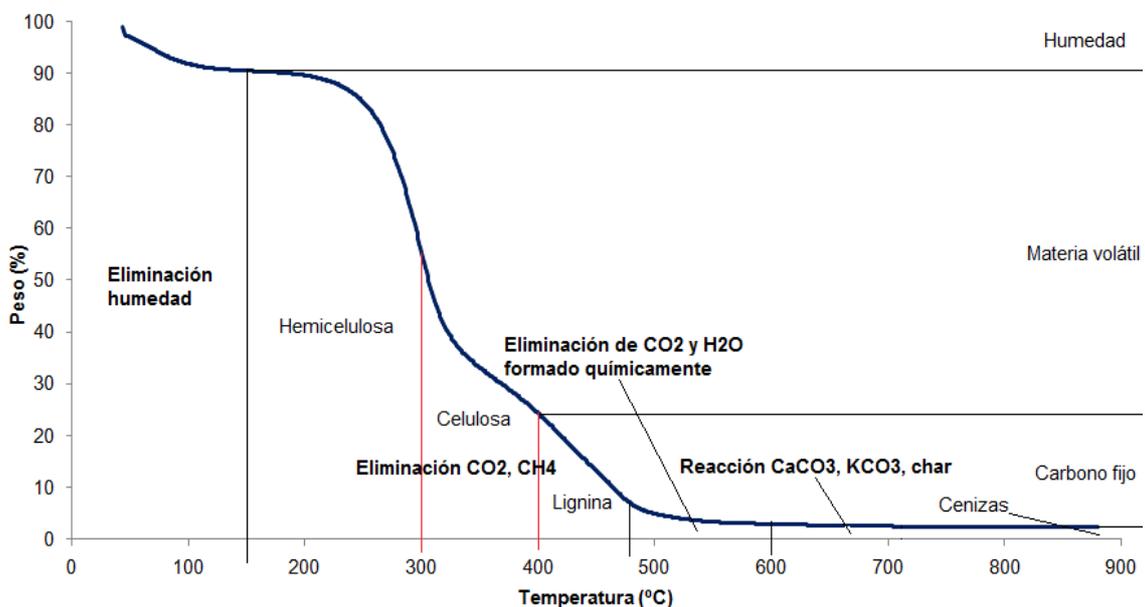


Figura 9. Fases de la combustión sobre una muestra de pellets de pino.

- *Temperatura inferior a 150°C.* Se produce una fase previa de secado por evaporación de la humedad presente en la muestra. Suele ir representado en la TG por una curva de pérdida de peso suave.

- *Temperaturas entre 150 y 600°C.* Esta fase se caracteriza por la oxidación de la materia orgánica, lo que implica una gran pérdida en peso, pues se eliminan los volátiles, que en biomasa puede suponer hasta un 70-80 % del peso total del combustible. Puede dividirse a su vez en varias sub-fases según las reacciones que tienen lugar. Entre 150 y 450°C, aproximadamente, se produce la pérdida de peso más acentuada y agresiva, pues se eliminan CO₂ y CH₄ gaseoso debido a la combustión de la materia orgánica constituyente de la biomasa, principalmente hemicelulosa (190-320°C), celulosa (280-400°C) y lignina (320-450°C). Entre 450 y 600°C, el ratio de pérdida de peso decrece considerablemente, eliminándose el CO₂ químicamente enlazado y vapor agua formado químicamente.
- *Temperaturas partir de 600°C.* A partir de esta temperatura los volátiles ya fueron totalmente eliminados y se producen reacciones de compuestos minoritarios, así que el peso decrece muy lentamente o permanece constante según casos particulares. Entre 600 y 850°C se produce la evolución de especies carbonosas como CO_x, C_xH_y gaseosos y tar. Además se produce la reacción y descomposición de material inorgánico como el CaCO₃ presente en la muestra, liberando CO₂. El char formado se oxida hasta extinguirse la reacción. Algunos elementos con altas temperaturas de fusión como Al, Ca, Si, Fe, Mg y Ti no se volatilizan. Entre 850 y 1150°C reacción y descomposición del KCO₃.
- *Temperaturas a partir de 1200°C.* Se producen los fenómenos de sinterizado y fusión de especies inorgánicas en las parrillas.

Las propiedades de la biomasa que influyen en el proceso de combustión, pueden clasificarse en macro y microscópicas. Las primeras son el análisis inmediato, el poder calorífico, contenido de humedad, tamaño de partícula, densidad aparente y temperatura de fusión de cenizas, mientras las microscópicas incluyen la cinética y los datos minerales. Existen otras propiedades que determinan el interés como combustible de la biomasa como las físicas, químicas, térmicas y minerales, muy variables y dependientes de diversos parámetro. Así algunas *propiedades físicas* como la densidad, porosidad y superficie interna están relacionadas con la naturaleza de las especies biomásicas, mientras que la densidad aparente, tamaño de partícula, forma y distribución son dependientes de la preparación del combustible. Las *propiedades químicas* como la humedad, el contenido en cenizas, volátiles o carbono fijo, los gases de emisión o el poder calorífico superior dependen de la composición de la biomasa. Para entender el proceso de combustión es importante conocer las propiedades que determinan el

comportamiento como combustible de una materia prima, resumidas en el esquema que se presenta en la figura 10 [Iakovou 2010], donde se relaciona cada una de las operaciones que se realizan en la valorización energética de la biomasa con el tipo de caracterización que requiere.

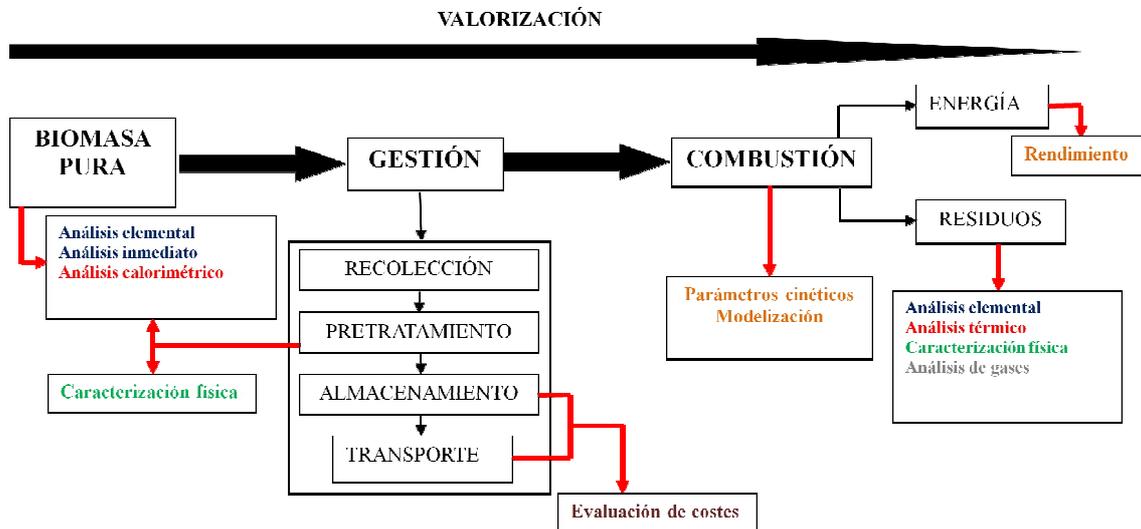


Figura 10. Labor experimental desarrollada en cada punto de la obtención energética a partir de biomasa

1.3. SISTEMAS DE COMBUSTIÓN

Un sistema de calefacción permite compensar artificialmente las pérdidas de calor del cuerpo humano, cuando realiza ciertas actividades que le hacen sentir frío. Es un sistema complejo que consta de elementos tan dispares como circuitos hidráulicos, acumuladores, vasos de expansión, intercambiadores de calor, sistemas de regulación, control, ventilación, depuración de gases de salida y alarma, etc. Dentro de este complejo sistema la caldera es quien aporta la energía de la que dependerá que el fin último del sistema de calefacción tenga éxito o no. Su funcionamiento se basa en la combustión de un compuesto, sólido, líquido o gaseoso y la transmisión del calor producido a un fluido caloportador que transmite la energía térmica generada a todo el sistema mediante un circuito. Esta energía puede emplearse en el calentamiento de radiadores o ACS (agua caliente sanitaria), tanto en una vivienda, o industria individual, como en un grupo de ellas mediante un anillo “districtheating”.

El calor generado se transfiere mediante radiación (por medio de la llama, que no está en contacto con las paredes de la caldera), convección (mediante los gases del circuito de humos) y conducción (de las paredes del sistema de calefacción al agua del circuito, que al desplazarse, transmite la energía térmica una vez más, por convección, a todo el

circuito). El intercambio de calor se realiza principalmente en la cámara de combustión (donde se quema el combustible) y en el circuito de humos (camino recorrido por los gases a través de la caldera). Las temperaturas alcanzadas por la llama y los gases dependen principalmente de la relación aire-combustible pero pueden llegar a alcanzar los 1800 °C y los valores de los humos de salida pueden oscilar entre 180°C y 250°C.

Hay cuatro parámetros principales que definen una caldera:

- **Potencia térmica;** conviene distinguir entre la “*potencia térmica nominal*” que es la energía máxima aportada en el hogar de la caldera por unidad de tiempo y la “*potencia térmica útil*”, que es la máxima energía que puede absorber el fluido caloportador en la caldera, por unidad de tiempo. La diferencia entre estos 2 términos, causada por la disipación del calor al ambiente da las “*pérdidas de la caldera*” y su cociente da el “*rendimiento o coeficiente de eficacia*”, siendo siempre inferior a la unidad.
- **Superficie de calefacción;** o de intercambio de calor con el fluido caloportador. La zona en contacto con la llama se le llama “*superficie de radiación*” y “*superficie de convección*” a la que se encuentra en contacto con los gases de la combustión.
- **Presión;** en este apartado conviene diferenciar entre tres parámetros. “*Presión de diseño*”, que es la utilizada como base de cálculo al establecer la resistencia de los elementos constituyentes de la caldera. Mientras, “*presión de servicio*” es la presión máxima a la que será sometida una caldera al ser conectada a la instalación y “*presión de timbre*” es la presión se someterá la caldera para comprobar su estanqueidad durante revisiones periódicas una vez en funcionamiento.
- **Temperatura;** en esta caso ha de diferenciarse entre la “*temperatura de diseño*” que es fijada para los cálculos constructivos y la “*temperatura de servicio*” a la que estará sometida la caldera una vez conectada a la instalación.

En cuanto a las partes, en una caldera pueden diferenciarse varios elementos constructivos, como son:

- **Alimentador;** es el dispositivo utilizado para alimentar la caldera, puede ser a mano, como en las pequeñas calderas domésticas, mediante cintas transportadoras o tornillos sinfín o incluso a presión mediante pulverizadores, que suelen emplearse para inyección directa de combustible y comburente en co-combustión de biomasa y carbón pulverizado en calderas de gran tamaño o lechos fluidos.

- **Quemador;** mezcla y dirige los flujos de combustible y comburente para asegurar el encendido rápido y la combustión completa. Normalmente el aire comburente se dispone en dos fracciones, “*aire primario*” que entra bajo el combustible, avivando la combustión inicial y el “*aire secundario*” que impulsa los gases formados hacia la chimenea además de ayudar a oxidarlos totalmente.
- **Hogar de combustión;** es la cámara donde se efectúa la combustión. Debe estar correctamente dimensionada para adaptarse a la velocidad de liberación del calor, tipo de combustible y método de combustión, obteniendo combustión completa. El material debe ser adecuado para resistir las temperaturas originadas en su interior, o en su defecto debe presentar sistemas de enfriamiento que minimicen daños estructurales. Es conveniente que disponga de un medio apropiado para eliminar residuos, como ceniza y hollines. En el propio hogar, se encuentran además los **intercambiadores de calor**, que absorben sobre su superficie metálica el calor generado mediante la reacción de combustión para transmitirlo al **fluido caloportador** que distribuye esta energía térmica por todo el sistema de calefacción. La eficacia de esta absorción de energía viene influida por los depósitos de ceniza, escoria o procesos de corrosión que puedan generarse sobre las superficies metálicas.
- **Chimenea;** conduce los gases de combustión desde la caldera al exterior. Sus parámetros de diseño principales son sección y altura, que viene determinadas por la velocidad de circulación de los humos y el caudal respectivamente. La forma más habitual es la circular, que minimice la resistencia al viento. Además dispondrán de paredes lisas para evitar pérdidas de carga y fabricadas en materiales de baja conductividad térmica. Han de ser verticales evitando cambios de dirección, con registros para permitir la limpieza. La boca estará situada al menos un metro por encima de la cumbrera de los tejados, muros o cualquier otro obstáculo o estructura distante menos de 10 metros. Su estructura debe ser independiente de la caja e irá unida mediante soportes.

1.3.1. Tipos de calderas

La clasificación de tipos de calderas es bastante heterogénea y puede realizarse frente a varios aspectos [Pizarro 2008a y 2008b] que se resumen en la tabla 3.

Así en función del **material del construcción**, pueden dividirse en “*calderas de fundición*”, que están fabricadas en hierro fundido, muy resistentes a la corrosión. Están diseñadas para elevados flujos de calor, entre 8000 y 1000000 kcal/h y altas presiones

(hasta 800 kPa). Suelen usarse para combustibles sólidos. Están fabricadas por módulos, con lo que pueden añadirse nuevas piezas si se requiriese un aumento de potencia. Otro tipo son las “calderas de chapa de acero”, que son las más habitualmente presentes en el mercado, debido a su versatilidad, pues pueden emplearse una gran variedad de combustibles, fluidos caloportadores, presiones de trabajo y temperaturas. Presentan el inconveniente, respecto al tipo anterior, de no ser modulares. Existen “*otros materiales*” de fabricación como cobre o aluminio, resistentes a la corrosión, diseñadas habitualmente para pequeña potencia y empleadas en calderas murales de calefacción y/o producción de agua caliente sanitaria.

Tabla 3. Clasificación de calderas

CLASIFICACIÓN	TIPOS	
Material	Fundición	
	Chapas de acero	
	Otros materiales	
Prestaciones	Calefacción	
	Calefacción y ACS instantáneo	
	Calefacción y ACS acumulado	
Tipo de cámara	Abierta	
	Cerrada	Tiro natural
		Tiro forzado
		Tiro aspirad/inducido
		Tiro equilibrado
Intercambiador	Piro tubular	
	Acuotubular	
	Monotubular	
Tipo de combustible	Sólido	
	Líquido	
	Gaseoso	
Potencia	Baja potencia	
	Media potencia	
	Plantas 0.1 a 2MW	
	Cogeneración	
	Trigeneración	

Según sus **prestaciones**, las calderas pueden dividirse en tres tipos, “calderas de calefacción”, “calderas de calefacción y ACS instantáneo” y “calderas de calefacción y ACS acumulado”, dependiendo de si su función es transmitir exclusivamente calor al sistema de calefacción o al de calefacción y agua caliente sanitaria. El sistema de funcionamiento es semejante, con la salvedad de que, según legislación, la producción de ACS es prioritaria a la de calefacción, por lo que si se requiere ACS, mediante un

sistema de válvulas, el agua caliente deja de circular por el circuito primario (calefacción) y pasa al secundario (ACS). La diferencia entre los dos tipos de calderas de calefacción y ACS la presencia en el segundo de un acumulador, donde se almacena el agua caliente, en lugar de pasar directamente al grifo.

En cuanto al **tipo de cámara de combustión**, pueden clasificarse en las de “*cámara de combustión abierta, de circuito abierto o atmosféricas*”, que presentan la particularidad de que toman el aire comburente necesario para la combustión del propio local donde se instalan, con o sin sistema de evacuación. No pueden instalarse en baños, aseos y dormitorios. Las de “*cámara de combustión cerrada o de circuito estanco*” toman, en cambio, el aire comburente del exterior, a donde expulsan los gases de salida, evitando el riesgo de contaminación en el local.

La cámara de combustión exige un sistema que introduzca el volumen de aire comburente previsto, con la turbulencia y temperatura adecuadas, imprescindible para obtener un adecuado grado de conversión, además de ayudar a evacuar los humos generados. Este **tiro**, produce un movimiento de fluidos, bien por diferencia de temperaturas (*tiro natural*) entre el aire ambiente y los gases de combustión o bien por diferencia de presiones creadas de forma mecánica mediante ventiladores (*tiro forzado, inducido y equilibrado*). Las calderas con tiro natural suelen ir equipadas con cortatiros y dispositivos anti-retorno de humos que evitan la producción de CO en el caso de que la entrada de oxígeno en la combustión no sea suficiente. Además la normativa exige la colocación de rejillas. Las “*calderas de tiro forzado*”, el ventilador está situado en la entrada de la caldera, impulsando el aire al interior del hogar, haciendo que el sistema trabaje en sobrepresión, evitando infiltraciones incontroladas de aire exterior hacia el hogar. El “*tiro aspirado o inducido*” es una variante del anterior, en la que se sitúa el ventilador extractor al pie de la chimenea, hacia donde impulsa los gases de combustión, creando una depresión en el hogar que provoca la entrada del aire exterior necesario para la combustión. Su principal inconveniente es que la presencia de gases calientes, sucios y corrosivos en el ventilador obliga a colocar sistemas de refrigeración y a frecuentes limpiezas del sistema. Las “*calderas de tiro equilibrado*” disponen tanto de ventiladores de tiro forzado como de tiro inducido. Se suelen emplear en calderas grandes y para todo tipo de combustibles. La forma de trabajar es con una ligera depresión en el hogar que sirve para evitar la salida de los gases de combustión de forma incontrolada.

Atendiendo a la **circulación del agua e intercambio de calor**, las calderas pueden clasificarse en piro tubulares, acuotubulares o monotubulares. De esta forma las “calderas piro tubulares o *fire-tubeboilers*” son aquellas en las que los productos de la combustión circulan por el interior de los tubos de intercambio, mientras que el fluido caloportador permanece rodeándolos dentro de la carcasa. Sirven para el aprovechamiento de los gases de recuperación. Suelen estar compuestas por un cuerpo cilíndrico horizontal, con tubos de transmisión de calor, por el que los gases realizan uno o varios pasos por dentro de la carcasa. También presenta una cámara superior de formación y acumulación de vapor. Las calderas “acuotubulares o *water-tubeboilers*” son en cambio aquellas en las que el fluido caloportador circula por el interior de los tubos, estando estos en contacto con los gases de combustión. Suelen estar constituidas por un hogar, donde se produce la combustión, con uno o varios pasos de los gases, según el diseño. Pueden presentar también economizadores y recalentadores de gas. Además, el agua está almacenada en un calderín anexo de menores dimensiones que el de las piro tubulares. Por último están las “calderas monotubulares, de un solo paso u *once-throughboilers*”, cuya principal característica es la ausencia de calderín, de forma que están constituidas por uno o varios tubos, rodeados de gases de combustión, por los que el agua circula de forma forzada. En la figura 11 se presenta un esquema del funcionamiento de estas calderas.

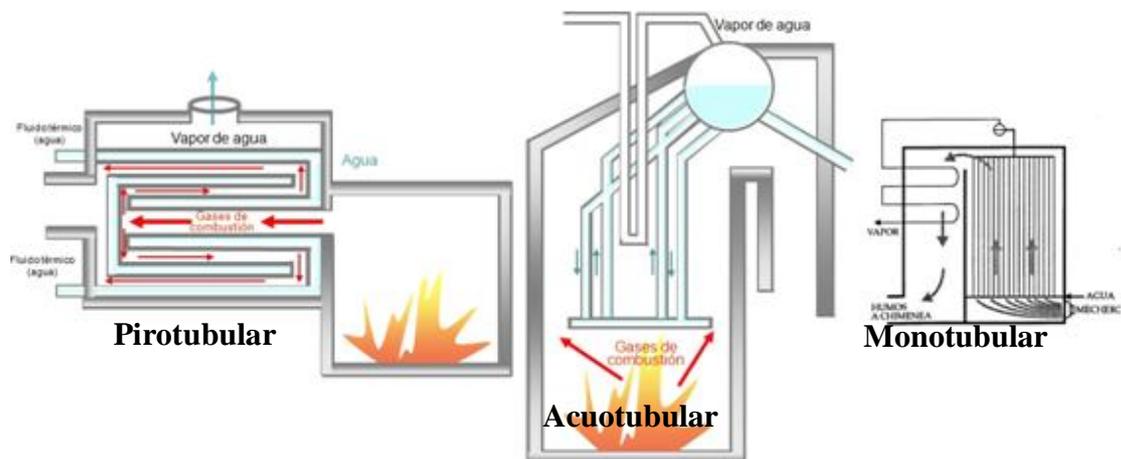


Figura 11. Esquema de funcionamiento de calderas piro, acuo y monotubulares

Según el **tipo de combustible** a partir del cual se realice la generación energética, las calderas pueden clasificarse en “calderas de combustibles gaseosos”, que pueden emplear hidrocarburos ligeros, gas natural, gases licuados de petróleo (GLP-propano y butano), hidrógeno, gas de biomasa, gases residuales de refinería o alto horno. Se caracterizan por no necesitar una preparación especial ya que se mezclan con gran

facilidad con el aire de combustión. Las “*calderas de combustibles líquidos*”, emplean en cambio fuel-oil, gasóleo, alquitranes o aceites, que deben ser adecuadamente preparados antes de entrar en el quemador, mediante atomización mecánica o por inyección de aire o vapor en el quemador, para mejorar la mezcla con el aire comburente. Por último las “*calderas de combustibles sólidos*” están diseñadas para combustibles con poder calorífico no constante, de forma que se usa como criterio de medida la velocidad de alimentación del mismo mediante cintas transportadoras o el caudal de aire de arrastre si éste está pulverizado. Pueden emplearse para combustible fósiles, sustancias residuales o biomasa, que es el tipo en el que se centrará este trabajo. En este caso particular de calderas, la combustión puede realizarse según diversas técnicas, que se ampliarán posteriormente, como pueden ser parrillas (fija ó móvil, con o sin lanzadera), combustible pulverizado (con molienda y aire primario caliente de arrastre) o en lecho fluido. Otro último tipo, son las “*calderas eléctricas*”, normalmente empleadas para bajas potencias.

Todas estas calderas pueden emplear un sistema de reaprovechamiento de gases calientes y con cantidades de oxígeno superiores al 10% procedentes de turbinas de gas con lo que se pueden utilizar en el conducto de proporcionando una cantidad de calor adicional, proceso que se conoce como *post-combustión*.

Por último **según la potencia que desarrollan**, las calderas, pueden clasificarse en “*calderas de baja potencia*” (6 - 30 kW), por lo general estufas domésticas que producen calor sin fluido térmico. Las de más potencia pueden incluir también la producción de ACS. Un paso por encima se sitúan las “*calderas de entre 40 y 100 thkW*”, que proporcionan el calor requerido para agua caliente sanitaria y calefacción. De hospitales, colegios, complejos deportivos, bloques de pisos y casas aisladas, pudiendo emplear otro combustible, como gasoil, para cubrir las necesidades energéticas en caso de falta de suministro de biomasa. Suelen alimentarse de pellets de madera, aunque cada vez son más habituales las policombustibles. Las “*plantas district-heating*” (0.1 - 2 MW)”, consisten en pequeñas plantas que proporcionan la potencia térmica necesaria para alimentar barrios residenciales o polígonos industriales, mediante una red de distribución de calor. Según el tamaño de la caldera, también puede emplearse para producción eléctrica. Un ejemplo de este tipo de instalaciones, pionero en España, es el de la población de Cuellar (Segovia), en funcionamiento desde 1999 que emplea una central térmica de dos calderas de biomasa para poner en

funcionamiento un sistema de calefacción y agua caliente sanitarios centralizados, que dan servicio a 9000 habitantes.

Otras posibilidades las presentan las “*plantas de cogeneración*”, de hasta 5 MW de producción de potencia eléctrica a partir de biomasa forestal. Parte del vapor se emplea, también para producción térmica.

Un último tipo son las “*plantas de trigeneración*”, que acopla máquinas de absorción a un sistema de cogeneración, lo que permite la obtención de energía térmica, eléctrica y refrigeración a partir de un mismo combustible. No tiene grandes rendimientos, pero resulta interesante porque las plantas termoeléctricas convencionales convierten sólo 1/3 de la energía del combustible en electricidad y el resto se pierde en forma de calor, al que la trigeneración da uso, resultando más económico y ecológico.

1.3.2. Alimentación del hogar

El punto donde tiene lugar la combustión y se producen los gases calientes, se denomina *cámara de combustión, horno u hogar*, empleándose, de forma general el término caldera, para el cuerpo que incluye el hogar, el sistema de cambiadores de calor y el fluido térmico caloportador. Para aumentar la carga o tiempo de residencia del combustible, existen diversas técnicas de contacto sólido/gas, que dependen, entre otros de las propiedades granulares del combustible empleado. La solución más habitual para maximizar este contacto son las *parrillas o rejillas*, que es una interfase encargada del transporte, agitación y mezcla biomasa-comburente. Dependiendo de la distribución de estos 2 elementos, existen varias configuraciones:

- **Combustión por cargas en flujo vertical;** es el caso en que los gases de pirolisis, en forma de llamas, ascienden y se distribuyen por las capas del lecho de combustible, que se encuentra apilado. El *char* restante encienden nuevas cargas de combustible. El aire primario se introduce bajo el combustible, mientras el secundario asciende por los conductos laterales.
- **Combustión por cargas en flujo horizontal o lecho móvil en co-corriente;** en este caso el hogar se divide en 2 cámaras, encontrándose en la primera el depósito de combustible donde se crean las llamas que pasan a la segunda. La apertura entre ambas cámaras debe situar la zona de combustión lo más baja posible y permitir el tiro. El aire primario se introduce en la parte inferior de la zona de combustión y el secundario en la segunda cámara, generalmente.

- **Combustión por cargas en flujo descendente o con lecho móvil en co-corriente;** el combustible queda encima de la parrilla y sólo arde el situado inmediatamente sobre la misma y la llama es inducida hacia la parte inferior de la cámara. En este caso el aire primario se introduce sobre la parrilla y el secundario bajo ella, avivando la llama mediante el quemado de los gases combustibles generados. La figura 12 presenta un esquema de funcionamiento de los 3 tipos de combustión.

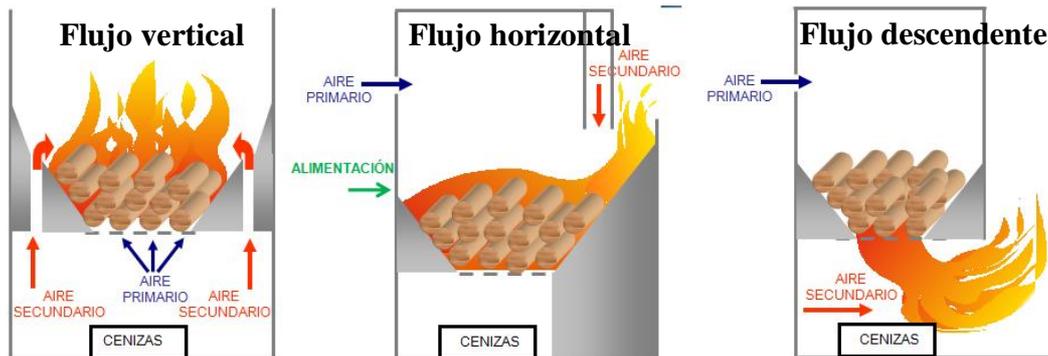


Figura 12. Esquema de los tres tipos de combustión mencionados

1.3.3. Tipos de hogares de combustión

El hogar es el punto clave de una caldera de biomasa, en él se produce la reacción de combustión que es el primer paso para la obtención energética del combustible. Hay 2 grupos básicos de hogares, estáticos (parrillas fijas, horizontal y vertical) y dinámicos (parrillas móviles, lechos fluidizados, rotatorios y turbillonarios).

- **Hogares estáticos:**
 - *Parrillas fijas horizontales;* suelen emplearse para biomásas sólidas de granulometría pequeña y bajo contenido de humedad, como por ejemplo pellets. La alimentación suele hacerse por la parte superior, el aire primario se introduce bajo la parrilla, para alimentar la combustión y el secundario en los laterales, lo que permite el quemado de los volátiles generados así como el impulso de los humos fuera del hogar. En este tipo de hogares la combustión se produce de forma progresiva, pues el combustible forma una pila en la que hay varios estados diferentes de combustión. Existen variantes de esta parrilla, así si el combustible se sitúa en un foso y la combustión de abajo-arriba, se denominan “hogares de pozo”. Si en cambio, el combustible se introduce bajo la parrilla mediante un sinfín hasta que la altura del mismo supera a ésta y comienza la combustión, por la parte más alta del mismo, se denominan “hornos de afloramiento”. Si se

emplean parrillas cónicas, con el combustible amontonado alrededor de ella, se denominan “hornos troncocónicos”.

- *Parrillas fijas inclinadas*; este tipo de hogares suelen empelarse con materiales que producen una gran cantidad de cenizas, con riesgo de oclusión del flujo de comburente, ya que éstas caen debajo de la parrilla donde se retiran mecánicamente. En este caso el combustible se desliza a lo largo de la parrilla, de forma que secado, desgasificación y combustión se producen secuencialmente. En este caso el aire primario se introduce bajo la parrilla y el secundario por las paredes, para evitar el arrastre de partículas con los humos. La parrilla puede refrigerarse con aire o agua. En la figura 13 se presenta un ejemplo de una parrilla horizontal fija y otra inclinada.

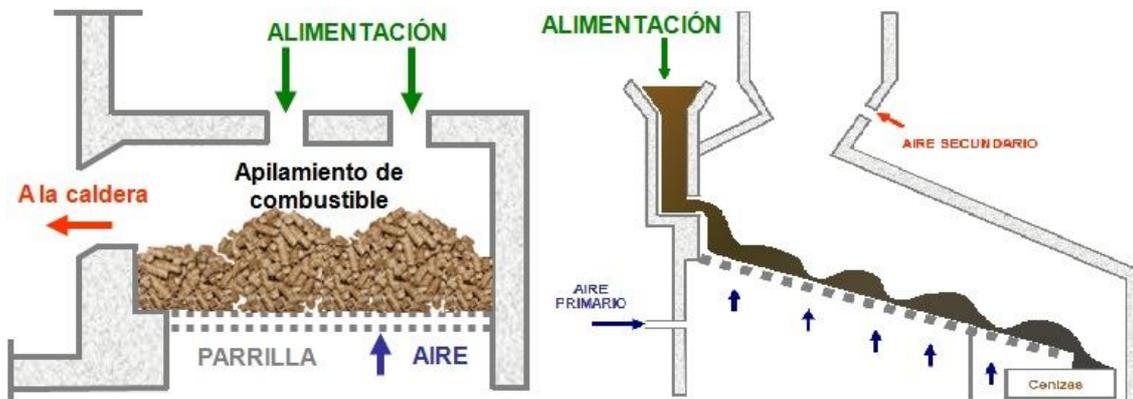


Figura 13. Parrilla horizontal fija (izquierda) e inclinada (derecha)

- **Hogares dinámicos:**

- *Hogares de parrilla móvil*; las más habituales son inclinadas, aunque pueden existir horizontales. Son adecuadas para combustibles con gran cantidad de inertes, pues en las parrillas se produce un movimiento inductor que implica desplazamiento del combustible que facilita la retirada de cenizas y dificulta la formación de hollines. Este movimiento sirve, además para determinar la velocidad de avance del combustible, fijando un tiempo de residencia adecuado.
- *Hogares de lecho fluidizado*; en este tipo de combustores, la reacción tiene lugar en el seno de una masa en suspensión, donde se mezclan combustible, cenizas e inertes, gracias a una corriente de aire ascensional, con suficiente carga hidráulica para poder llevar a cabo el arrastre. Este tipo de equipos, presentan sendos dispositivos para alimentación y salida de materiales y un ciclón para separar las partículas arrastradas. Según la velocidad del aire de fluidización, se diferencian 3 tipos de lechos, “fijo”, “burbujeante” y “circulante”, diferenciándose en la

cantidad de materia que pasa al ciclón. Las partículas arrastradas y recolectadas en el ciclón, se re-circulan al lecho, dando un gran rendimiento, por reducción de inquemados. Dependiendo de la presión de trabajo, se distinguen entre lechos fluidizados “atmosféricos” y “a presión”, estos últimos comúnmente empleados, con elevado rendimiento en turbinas gas-vapor de más de 200 MW. En la figura 14 se presentan los esquemas de un hogar de parrilla móvil y los distintos tipos de lechos fluidizados.

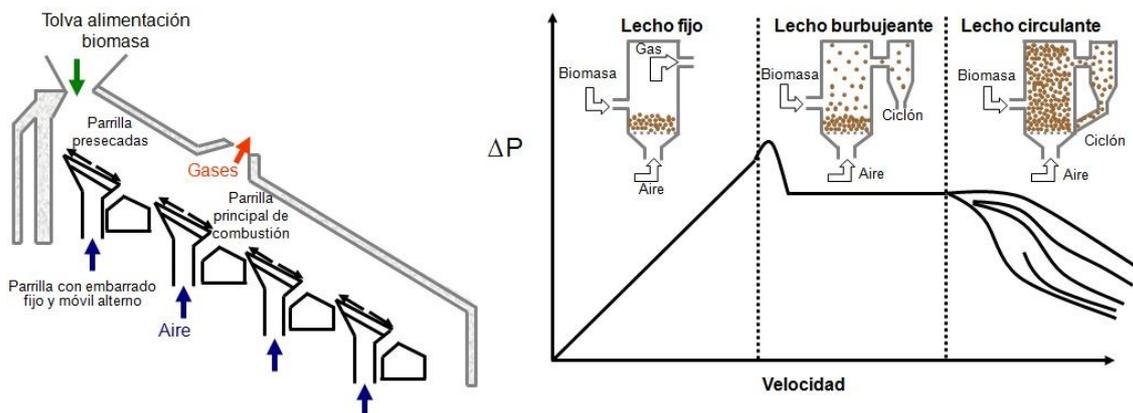


Figura 14. Hogares de parrilla fija y lechos fluidizados

- *Hogares de lecho rotatorio;* tienen forma cilíndrica y la rotación, de velocidad variable, para ajustar el tiempo de residencia, se realiza gracias a la acción de un motor externo. En este tipo de hogares el combustible atraviesa el horno longitudinalmente y se enciende mediante un quemador, que funciona alternativamente, cuándo la temperatura del lecho desciende por debajo de una determinada prefijada. Existe una cámara secundaria donde se introduce un exceso de aire, de forma que los gases de combustión procedentes de la primera cámara, se inflaman y se completa la combustión. Posteriormente se sitúa un sistema de depuración de humos. Este tipo de hogares suelen emplearse en plantas pequeñas, con recuperación directa de los gases calientes en una caldera secundaria.
- *Lechos turbillonarioso cámara torsional;* este tipo de hogares tienen una geometría cilíndrica y paredes tubulares refrigeradas por agua. El aire se introduce tangencialmente a presión por toberas que hacen que el combustible esté en suspensión, realizando un recorrido helicoidal, durante el cual la biomasa se consume progresivamente. Para evitar el arrastre se instalan deflectores entre la caldera y la cámara. El aire secundario entra también tangencialmente en varios puntos, para crear turbulencias en las paredes de la cámara, lo que permite una

temperatura de combustión homogénea, minimizando la producción de cenizas, que son retiradas mediante soplado de vapor. Este tipo de hogares son adecuados para residuos con alto contenido en celulosa, molido con baja granulometría, pues requiere transporte neumático. En la figura 15 se representan un hogar de lecho rotatorio y una cámara torsional.

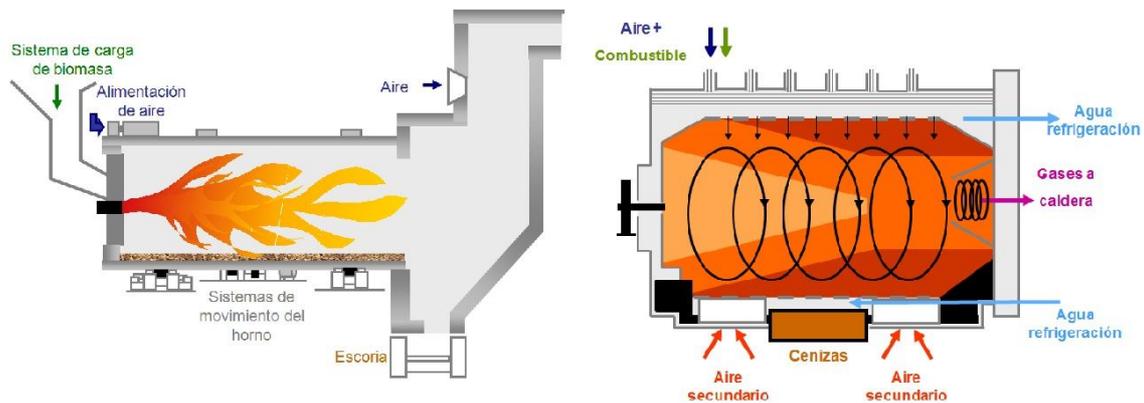


Figura 15. Lecho rotatorio y cámara torsional

1.4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO

Bahng MK, Mukarakate C, Robichaud DJ, Nimlos MR. 2009. Current technologies for analysis of biomass thermo-chemical processing: A review. *Analytica Chimica Acta*. 651, 117-138.

Berndes G, Hoogwijk M, van den Broek R. 2003. The contribution of biomass in the future global energy supply: A review of 17 studies. *Biomass and Bioenergy* 25, 1-28.

Bueno JL, Lavín AG, Pizarro C, García R. 2012. Biomasa caracterización de un recurso energético. PSE-ARFRISOL. Universidad de Oviedo. Oviedo.

Camps M, Marcos F. 2001. Los biocombustibles. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid.

Castro Gil M, Sánchez Naranjo C. 1997. Biocombustibles. Editorial Progensa. Sevilla.

Demirbas A. 2008. Importance of biomass energy sources for turkey. *Energy Policy* 36, 834-842.

Esteban Pascual LS, Pérez Ortiz P, Ciria Ciria P, Carrasco García JE. 2005. Evaluación de los recursos de biomasa forestal en la provincia de Soria. Análisis de alternativas para su aprovechamiento energético. CIEMAT. Ministerio de educación y ciencia. Madrid.

- Gil MV, Oulego P, Casal MD, Pevida C, Pis JJ, Rubiera F. 2010. Mechanical durability and combustion characteristics of pellets from biomass blends. *Bioresource Technology* 101, 8859-8867.
- González Velasco J. 2009. *Energías renovables*. Editorial Reverté. Barcelona.
- Iakovou E, Karagiannidis A, Vlachos D, Toka A, Malamakis A. 2010. Waste biomass-to-energy supply chain management: A critical synthesis. *Waste management* 30, 1860-1870.
- JaraboFriedirch F. 1999. *La energía de la biomasa*. Editorial SAPT . Madrid.
- Jenkins BM, Baxter LL, Miles JrTR, Miles TR. 1998. Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology* 54;17-46.
- Li Z, Zhao W, Li R, Wang Z, Li ., Zhao G. 2009. Combustion characteristics and NO formation for biomass blends in a 35-ton-per-hour travelling grate utility boiler. *Bioresource Technology*. 100. 2278-2283.
- Marcos Martín F. 2000. *Biocombustibles sólidos de origen forestal*. AENOR. Madrid.
- Martín Mateo R. 2008. *La verde energía de la biomasa*. Cuadernos Civitas, Thomson-Civitas. Ed. Aranzadi. Pamplona 2008.
- McKendry P. 2002. Energy production from biomass (Part 2): conversion technologies. *Bioresource Technology*. 83, 47-54.
- Menghini D, Marra FS, Allouis C, Beretta F. 2008. Effect of excess air on the optimization of heating appliances for biomass combustion. *Experimental Thermal and Fluid Science*. 32;1371-1380.
- Munir S, Daood SS, Nimmo W, Cunliffe AM, Bibbs BM. 2009. Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. *Bioresource Technology*. 100. 1413-1418.
- Obernberger I, Brunner T, Bärnthaler G, 2006. Chemical properties of solid biofuels-significance and impact. *Biomass and Bioenergy*. 30, 973-982.
- Pizarro C, Bueno JL, Lavín AG. 2008. Tecnología de las calderas de combustión (I). *Energía*. 211, 80-86.
- Pizarro C, Bueno JL, Lavín AG. 2008. Tecnología de las calderas de combustión (I). *Energía*. 211, 80-86.

PSE ARFRISOL. 2011. Guía de servicios científico-técnicos sobre arquitectura bioclimática y frío solar en la Universidad de Oviedo.

Qian FP, Chyang CS, Huang KS, Tso J. 2011. Combustion and NO emission of high nitrogen content biomass in a pilot-scale vortexing fluidized bed combustor. *Bioresource Technology*. 102. 1892-1898.

Saha BC, Woodward J. 1997. *Fuels and chemicals from biomass*. American Chemical Society. Washington

Vinterbäck J. 2004. Pellets 2002: the first world conference on pellets. *Biomass and bioenergy* 27; 513-52.

2. SELECCIÓN DE MATERIAS PRIMAS: CARACTERIZACION DE LA BIOMASA

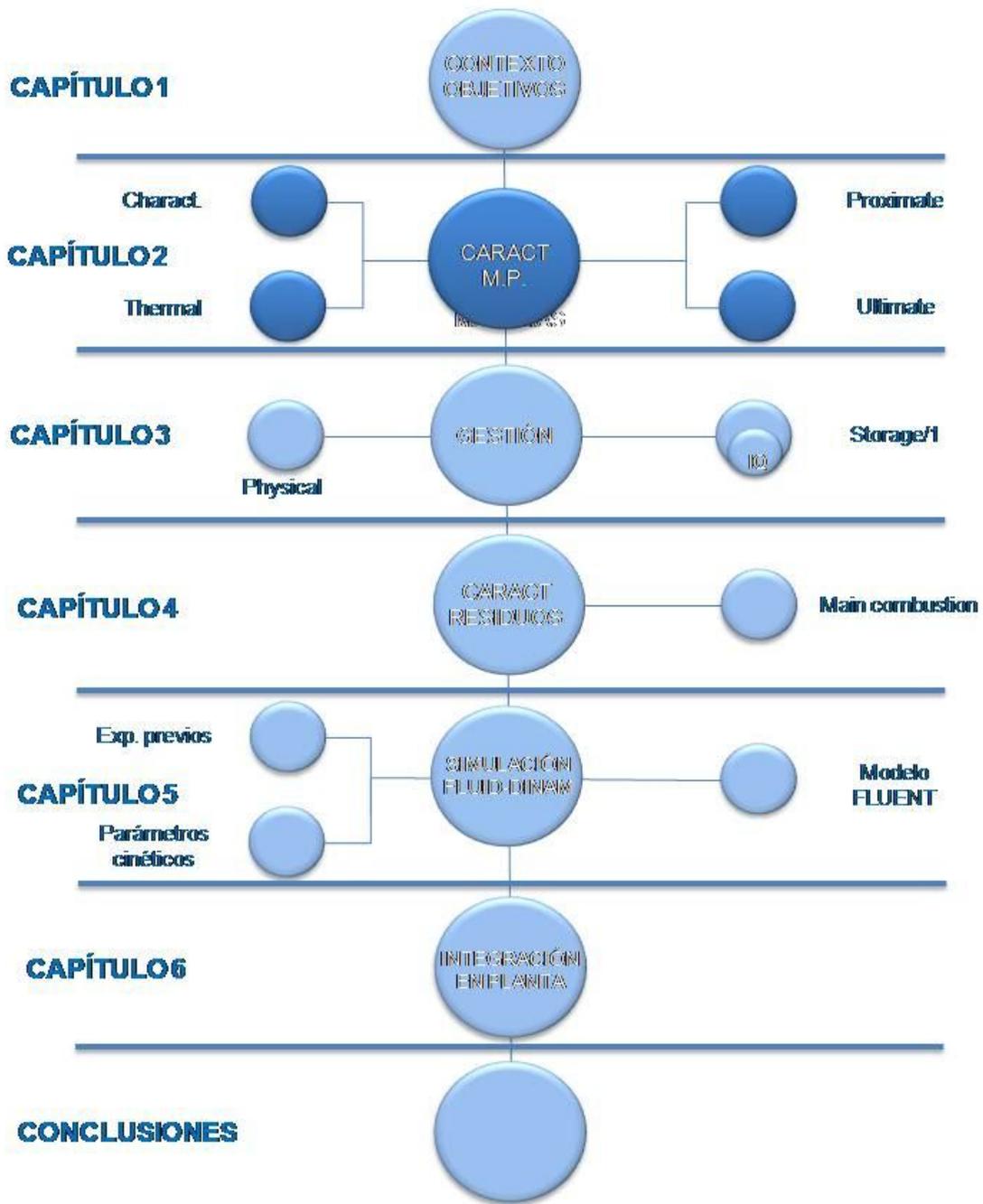


Figura 16. Situación general en el contexto de la tesis (II)

2.0. ESTRUCTURA Y RESUMEN DEL CAPÍTULO

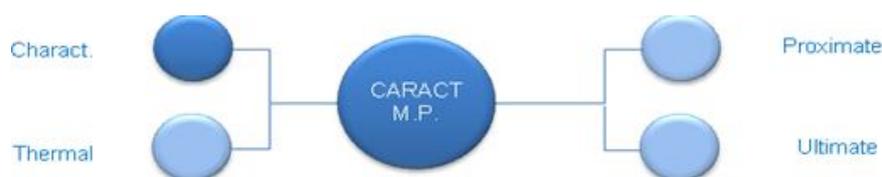


Figura 17. Artículos desarrollados en el capítulo 2 (I)

A. Caracterización para uso energético de biomasa residual de origen español

1. Introducción
 2. Métodos
 - 2.1. Muestras
 - 2.2. Análisis elemental
 - 2.3. Análisis inmediato
 - 2.3.1. Humedad
 - 2.3.2. Contenido en cenizas
 - 2.3.3. Materia volátil
 - 2.3.4. Carbono fijo
 - 2.4. Calorimetría
 3. Resultados y discusión
 - 3,1, Análisis elemental
 - 3,2, Análisis funcional
 - 3,3, Calorimetría
 4. Conclusiones
 5. Agradecimientos
- Referencias Bibliográficas

En el primer artículo (A) se desarrolla una base de datos de más de un centenar de **materias primas**, usadas o potencialmente usables como combustibles biomásicos, obtenidas de diversos suministradores y agrupadas de acuerdo con los criterios de clasificación en origen de la biomasa: Comercial (CF), residuos industriales (IW), residuos de cosecha agrícola (CW) y cereales (C).

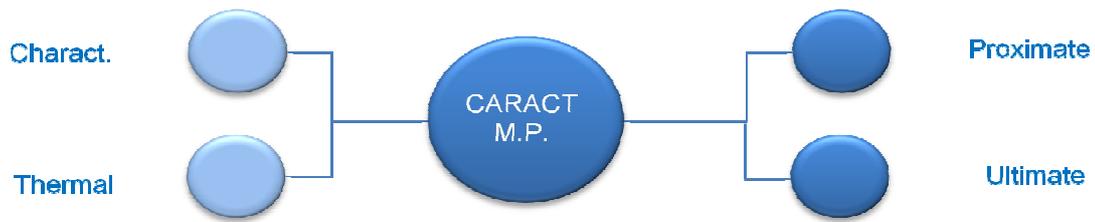


Figura 18. Artículos desarrollados en el capítulo 2 (II)

B. Estimación de potencial energético de biocombustibles de origen español:

Parte I. Análisis elemental

1. Introducción
2. Material y métodos
 - 2.1. Muestras
 - 2.2. Análisis calorimétrico
 - 2.3. Análisis elemental
4. Cálculos
- 5, Resultados y discusión
6. Conclusiones

El segundo y tercer artículos (**B** y **C**) se centran en el primer objetivo de este trabajo, la **caracterización energética** de las materias primas potencialmente utilizables, definiendo un marco termodinámico basado en el potencial energético de cada material. Para ello se relacionan los datos de análisis elemental, inmediato y calorimétrico anteriormente facilitados mediante una serie de correlaciones que permiten la estimación indirecta del poder calorífica superior, planteadas en ambos trabajos y comparadas con otras semejantes disponibles en bibliografía.

C. Estimación de potencial energético de biocombustibles de origen español:

Parte II. Análisis inmediato

1. Introducción
2. Material y métodos
 - 2.1. Muestras
 - 2.2. Análisis desarrollados
3. Fundamentos teóricos de los cálculos
4. Resultados y discusión
5. Conclusiones

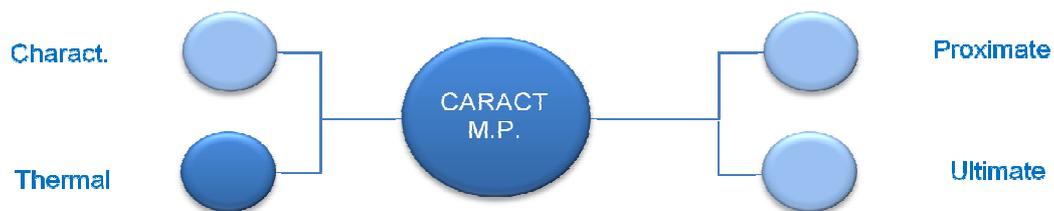


Figura 18. Artículos desarrollados en el capítulo 2 (III)

D. Análisis inmediato de Biomasa por Termogravimetría

1. Normativa y procedimientos
2. Metodología
3. Resultados y discusión
4. Conclusiones
5. Agradecimientos

En el cuarto artículo (**D**) se propone una metodología para la realización de análisis inmediato por vía termogravimétrica, sistema habitualmente empleado para otros combustibles, pero sin marco normativo actual para biomasa.

2.1. PROPIEDADES DE LA BIOMASA

La biomasa es un material combustible de uso creciente y diversas procedencias, que exige unos criterios de caracterización y normalización que reduzcan al mínimo las incertidumbres en su comercialización y utilización, ya que la producción, en muchos casos “local” de la misma contra la necesaria uniformidad del combustible.

Con carácter general es sabido que el potencial energético va vinculado a la cantidad de hidrógeno (aprox 30.000 kcal/kg) y carbono (aprox. 7800 kcal/kg en combustión completa a CO₂). Otros elementos potencialmente combustibles, como azufre o nitrógeno, a pesar de contribuir al calor de reacción, resultan perjudiciales por dar lugar a gases residuales SO₂ y NO_x. El oxígeno es un elemento comburente, y por tanto no contabiliza energéticamente. Si se compara la biomasa con el carbón se aprecia como ventaja su menor contenido en S y su mayor reactividad dada la mayor volatilidad de sus compuestos y la mayor reactividad de sus chars. El contenido en nitrógeno – ya que es la única vía para la producción de NO_x en las condiciones térmicas de la combustión de biomasa- es un indicador negativo de la calidad de un sustrato.

Todo ello se integra en los análisis genéricos de la biomasa, como son el “análisis elemental” y “análisis inmediato o funcional”.

2.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA Y TÉCNOLÓGICA DE MATERIAS PRIMAS

2.2.1 Análisis elemental

El **análisis elemental** (C, H, N, S y O) se ha llevado a cabo sobre los productos de combustión total (CO₂, N₂, H₂O SO₂) con un espectrofotómetro Perkin Elmer 2004 basándose en el método de Pregl-Dumas. La composición química elemental de los biocombustibles condiciona su poder calorífico, la naturaleza de los gases emitidos en la combustión y la composición de las cenizas, por lo que el análisis elemental de los residuos biomásicos es un buen indicador, aunque no el único, de los límites termodinámicos del proceso de combustión.

Carbono, hidrógeno y oxígeno son los componentes principales de los biocombustibles sólidos. Carbono e hidrógeno se oxidan durante la combustión mediante una reacción exotérmica, dando lugar a CO₂ y H₂O y contribuyendo positivamente al valor del poder calorífico superior (PCS), a diferencia del oxígeno. El nitrógeno se transforma en N₂ gas, óxidos de nitrógeno NO_x (NO, NO₂ y en menor

medida N₂O) -uno de los principales impactos medioambientales de la combustión de biocombustibles sólidos- e incorporándose una cantidad insignificante a las cenizas. El S contenido en los biocombustibles sólidos forma principalmente SO₂ gaseoso y sulfatos, que suelen condensar en las paredes del intercambiador de calor. Además forma partículas de ceniza que crean aerosoles.

2.2.2 Análisis inmediato

El **análisis inmediato o funcional** (humedad, volátiles, carbono fijo y cenizas) se lleva a cabo aplicando normativa internacional ASTM adecuada en cada caso y representa un paso más en la caracterización energética de estos combustibles. En el cuarto artículo se describe en mayor detalle los estándares ASTM E711, E830, E871, E872 y E1755 y se propone una metodología basada en análisis termogravimétrico (TG), basado en métodos desarrollados para carbones convenientemente modificados, combinando atmósfera inerte (N₂) y como oxidativa (aire) en el intervalo 90-600°C, comparando los resultados por medio la desviación absoluta (AAD), el sesgo (ABE) y el error experimental (AEE). Para ello se emplea una termobalanza Perkin Elmer STA 6000.

La **humedad** (M) influye en el poder calorífico, eficiencia y temperatura de combustión, de varias formas; disminuye el poder calorífico, y por tanto el rendimiento, aumenta el volumen de humos, disminuye la capacidad de los elementos de molienda y provoca dificultades en el mantenimiento. Además la biomasa pura presenta gran variabilidad por lo que en muchos casos es necesario un secado previo a su utilización. En el diagrama de equilibrio de la **Figura 2 (III)** se resumen los conceptos implicados en las distintas definiciones de humedad. La humedad suele determinarse por diferencia de pesadas entre la masa inicial y la resultante tras secado en estufa, a una temperatura variable, según la fuente consultada. En el caso de este trabajo se utilizó la normativa ASTM E 871 que fija una temperatura de 110°C.

Las **cenizas** (A) constituyen el residuo inorgánico no combustible que permanece cuando se quema un biocombustible sólido. A altas temperaturas (600-700°C) las cenizas pueden fundir, causando el depósito de escorias en el horno, por ello, es recomendable que la biomasa a utilizar tenga un contenido en cenizas inferior al 10 % y con punto de fusión elevado. Otros efectos perjudiciales de las cenizas en la combustión son el descenso del poder calorífico, y por tanto del rendimiento debido a un aumento de las pérdidas por inquemados, así como mayores depósitos, que ocasionan resistencias térmicas al paso del calor y por tanto necesidad de un mayor mantenimiento del equipo.

Se expresa como tanto por ciento en peso del residuo, respecto a la muestra seca tras calentamiento en una mufla a 550 °C, después de haber eliminado la humedad tras secado a 110 °C, como indica la normativa ASTM E1755 para la determinación de cenizas en madera.

Se entiende por **materia volátil** (VM) el conjunto de componentes gaseosos del combustible que se liberan cuando se calienta una muestra orgánica a alta temperatura, descontando la humedad. Están formadas por una parte combustible (compuestos hidrocarbonados gaseosos, compuestos hidrocarbonados condensables, CO, H₂,...) y una parte no combustible (CO₂, SO₂, NO_x y condensables, como H₂O y SO₃).

Para su determinación se siguió la normativa ASTM E 872, que indica el método para el análisis de materia volátil en combustibles de madera, que consiste a un cálculo por diferencia tras quemado a 950°C durante 7 minutos.

Se designa como **carbono fijo** (FC), o sin combinar, a la fracción residual de carbono pirolizado para obtener las materias volátiles, descontadas las cenizas. Se calculan por diferencia, habiendo varias posibilidades según el autor consultado, que se diferencian básicamente en la consideración o no de la humedad en el cálculo. Puesto que las muestras, en este trabajo, se estudiaron “as received” (es decir tal como llegaron al laboratorio), ésta se considera, siendo la expresión requerida para el cálculo del carbono fijo:

$$\text{Carbono fijo} = 100 - \text{Humedad} - \text{Materias volátiles} - \text{Cenizas} \quad [10]$$

Una correlación cualitativa de unos y otros parámetros se hace en las Figuras 1(II) y 1(III).

2.3. VALORACIÓN ENERGÉTICA

2.3.1. Calor de combustión

Consiste en la determinación del poder calorífico superior (PCS) de muestras combustibles, propiedad fundamental para determinar la conveniencia de una muestra biomásica como fuente de energía.

Éste se define como la energía contenida en una muestra y liberable por combustión adiabática. Generalmente puede determinarse en dos bases distintas, el poder calorífico superior (PCS) y el poder calorífico inferior (PCI) o poder calorífico neto (PCN).

El “poder calorífico superior” (PCS-HHV) se refiere al calor liberado en una reacción de combustión evaluando el agua original y la generada en el proceso, en estado líquido condensado saturado. Esta propiedad se calcula experimentalmente mediante una

bomba calorimétrica. En cambio el “poder calorífico inferior” (PCI-LHV) se basa en la consideración de agua en estado gaseoso como producto; por tanto la energía necesaria para evaporar el agua no se contabiliza como calor útil. Es especialmente importante conocer el dato de PCI a humedad cero. Si no se indica la cantidad de humedad, los datos de poder calorífico no pueden ser comparados.

En el artículo B se aporta una interpretación gráfica (figura 2) de estas entalpías de combustión basadas en fenómenos vinculados a la presencia de humedad y a la base de referencia (figura 3), con el objeto de evitar incertidumbres en el manejo de datos de diferente procedencia.

Las determinaciones de poder calorífico se realizaron en nuestro caso mediante una bomba calorimétrica IKA Werke C5000 Control, empleando el procedimiento recomendado en la norma ASTM E 711, de forma que el poder calorífico específico de la muestra se calcula a partir del peso de la muestra de combustible, capacidad térmica del sistema calorimétrico y aumento de la temperatura del agua de la vasija interior de la célula de medición.

El recurso a correlaciones de estimación tiene sus raíces en los procedimientos ya clásicos de Dulong, Steuer, Scheuer, Kestern o Boie y en la más reciente generalización de Channiwala y Parikh, ninguna de ellas específicamente desarrollada para biomasa.

2.3.2. Correlación entre propiedades

En cualquier situación en la que intenta crearse un inventario de propiedades, el dato más fiable es el obtenido experimentalmente para cada problema en las condiciones específicas, y las mejores correlaciones, las basadas en puntos experimentales contrastados. Un atajo a la experimentación masiva es la planificación y programación de experimentos combinado con la aplicación de modelos, tanto leyes generalistas como correlaciones empíricas, para ajustar y extrapolar la información.

El trabajo realizado en estos dos artículos emplea modelos estadísticos para proponer ecuaciones de ajuste para un centenar de combustibles, y comparar los resultados frente a los obtenidos en otras ecuaciones disponibles en bibliografía (Art.B Fig.5, Art. C Fig.4), con el objetivo de predecir valores de PCS simplificando la experimentación. Se emplean los descriptores estadísticos AAD, AAE y ABE para correlacionar mediante MATLAB los valores experimentales y teóricos HHV_{exp} y HHV_{teor} . De las correlaciones propuestas destacan las basadas en C, S y O.



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Bioresource Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/biortech

Characterization of Spanish biomass wastes for energy use

Roberto García, Consuelo Pizarro*, Antonio G. Lavín, Julio L. Bueno

Department of Chemical Engineering and Environmental Technology, Chemistry Faculty, University of Oviedo, Julián Clavería 8, 33006 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 June 2011

Received in revised form 29 September 2011

Accepted 1 October 2011

Available online 12 October 2011

Keywords:

Biomass

Proximate analysis

Ultimate analysis

Calorimetry

ABSTRACT

Energy plays an important role in the world's present and future. The best way to absorb the huge increase in energy demands is through diversification. In this context biomass appears as an attractive source for a number of environmental, economical, political and social reasons. There are several techniques used to obtain energy from biomass. Among these techniques, the most commonly used throughout the world is a thermo-chemical process to obtain heat. To optimize the combustion process in adequate reactors, a comprehensive study of the characterization of biomass fuel properties is needed, which includes proximate analysis (determination of moisture, ash, volatile and fixed carbon content), ultimate analysis (C, H, N, S and O composition) and calorimetry, focusing on biomass fuels obtained in Spain.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Energy plays an important role in the world's present and future. Global annual energy demand is constantly and rapidly growing, from 10,000 to 13,000 Mtep in the past 15 years (Sáez Angulo and Martínez García, 2001).

The best way of providing for this huge increase is energy diversification. Several factors, such as the declining reserves and fluctuating prices of fossil fuels, national energy security, minimization of environmental impact given the increase in atmospheric CO₂, lead to sustainable fuels. In this way, one sector that attracts attention is biofuels (Muthuraman et al., 2010; Jorquera et al., 2010).

In this context biomass appears as an attractive resource, potentially to progressively replace fossil fuels.

World's forests annually produce 65 billion tones of dry plant biomass, a quantity over 1200 EJ, more than four times the global world's primary energy demand. Photosynthesis stores from 5 to 8 times more energy in biomass than man currently consumes from all sources. To determine the real potential of biomass wastes and products to energy production, it should be noted that there are more than 8.6 million hectares of olive trees, mainly in the Mediterranean (Spinelli and Picchi, 2010) and that a country like Spain contains 15% of the world's vineyards, which generates a huge amount of dry biomass. The US can sustainably generate 370 million tones of oven-dried biomass, and impressive amounts can be sustainably produced in various regions such as Scandinavia, New Zealand, Canada or South America (Zhu and Pan, 2010),

meaning that biomass is a worldwide resource. In addition, more recent research considers green macroalgae, like *Ulva lactuca* as a potential energy crop too (Bruhn et al., 2011).

Nowadays, biomass is ranked as fourth after oil, gas and coal, providing approximately 14% of the world's energy needs (Shen et al., 2009; Liang and Koziski, 2000). In industrialized countries, biomass represents from 9% to 14% of the total energy supply, but in developing countries this percentage rises to 35–40%, in many up to 90%, in large part non-commercial (Permchart and Kouprianov, 2004).

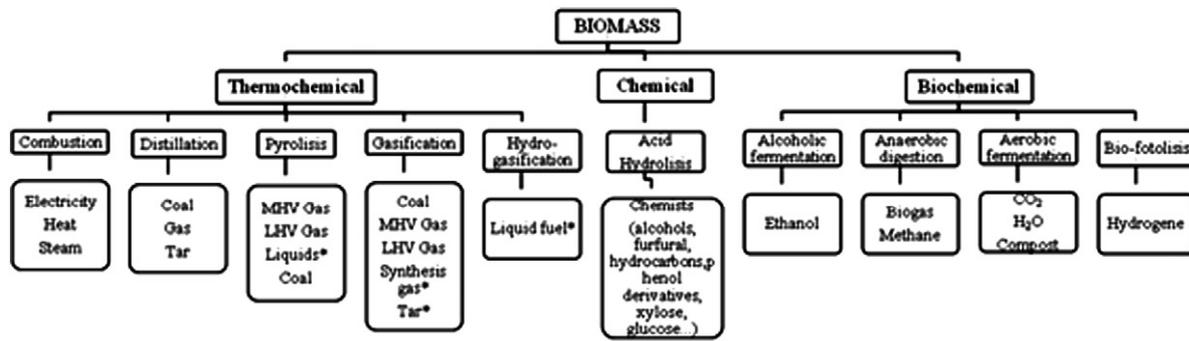
In Spain, the goal was to cover 12% of all energy demands (16,639 Mtep) with renewable energy sources by 2010, an increase of 9526 Mtep in 12 years, 70% of this (6 Mtep), provided by biomass fuel energy.

Some reported advantages for the use of biomass fuel:

- Biomass matter can be considered neutral, regarding the emissions of the greenhouse gas CO₂, as biomass grows through photosynthesis reactions. (Munir et al., 2009; Gil et al., 2010a,b).
- Because of the photosynthetic origin of wood, it has low sulfur and nitrogen contents, generating low emissions of NO_x and SO₂ (Li et al., 2009; Qian et al., 2011). The low levels of particulates, CO and C_xH_y, contribute to avoid impact the photochemistry of the atmosphere.
- Biomass and biological wastes are an autonomous fuel resource, partially averting dependence on foreign energy supplies, improving a country's trade balance and economical sustainability (Demirbas, 2008).
- Wood transformation industries generate a huge amount of waste that has no further use, making biomass an energy source economically competitive with fossil fuels.

* Corresponding author. Tel.: +34 985 106280; fax: +34 985 103434.

E-mail addresses: garciafroberto@uniovi.es (R. García), pizarroconsuelo@uniovi.es (C. Pizarro), agl@uniovi.es (A.G. Lavín), jlbueno@uniovi.es (J.L. Bueno).



*Liquids, synthesis gas, tar and liquid fuel may be used as precursors to other chemical products.

Fig. 1. Ways to obtain energy from biomass.

- Socially, the development of biomass and energy crops stimulates job creation, avoiding the depopulation of rural areas and supports local agriculture. In this way the impact on food production can be minimized (Mi-Kyung Bahng et al., 2009).

Currently most of the homes in Spain run off natural gas or diesel. The former is a foreign dependant fuel and diesel has an HHV of about 35,000 J/l with a price per liter of approximately 1 €. (exactly 0.995 €/l on 06-20-2011). With the average HHV value for biomass at 18,000 J/g by comparison, and given that 1 kg of market biomass costs less than 0.2 €, the economical yield is obvious.

1.1. Energetic conversion of biomass

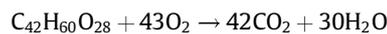
The conversion of biomass has the precise objective to transform carbonaceous solid materials, with low energy concentration into fuels and chemicals. Fig. 1 (McKendry, 2002a; González Velasco, 2009; Sebastián Nogués, 2010) shows a basic sketch of the three main ways to obtain energy from biomass: thermochemical, chemical and bio-chemical.

Despite the huge progress made in some of these areas like the bio-chemical processes (through use of microorganisms), thermochemical conversion remains dominant because the combustion technologies involved in the conversion of wood waste into energy combine a highly efficient and sustainable operation with minimal environmental impact. There is a huge range of possible applications

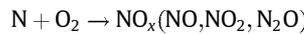
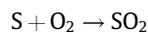
and products for biomass, but this study is focused on combustion properties.

1.2. The combustion reaction

Combustion is a series of chemical reactions in which biomass dissociates in CO₂ and water (Küçük and Demirbas, 1997):



Some other minority components of solid biomass, such as S or N, may react with air oxygen obtaining SO₂ and NO_x, which includes 90% NO, 10% NO₂ and N₂O in low quantities (Van Loo and Koppejan, 2010; Sáez Angulo and Martínez García, 2001).



For the reaction to complete, “three Ts” must be present: high temperature, high transfer for strong turbulence of the gas-air mixture and sufficient residence time. If the necessary conditions are not present, an incomplete reaction will occur, obtaining CO as the first malfunction alarm. The combustion process is shown in Fig. 2 (Oberberger et al., 2006).

Biomass combustion requires the following steps:

Drying: moisture evaporation at low temperatures (<100 °C), making the temperature lower in the combustion chamber, slowing down the combustion process.

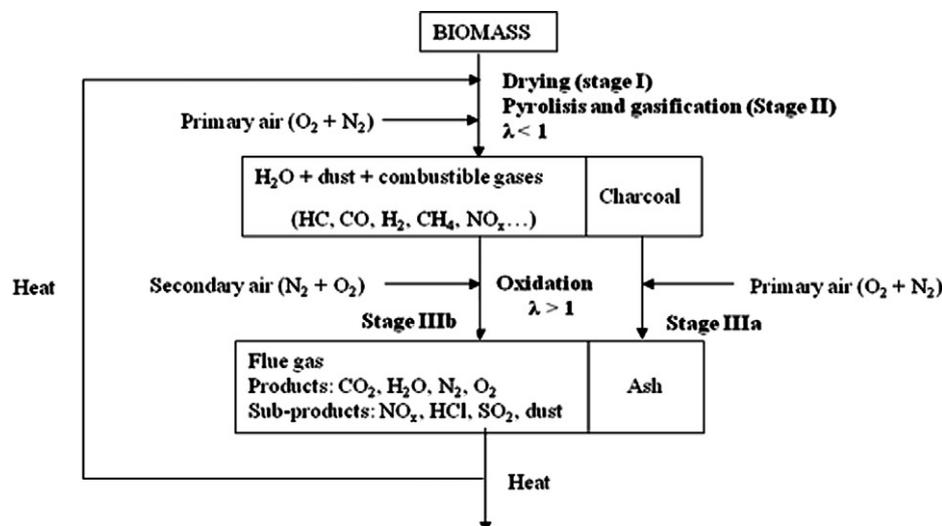


Fig. 2. Biomass combustion process.

Pyrolysis: thermal degradation (devolatilization) of a fuel in absence of an externally supplied oxidant agent. Tar, charcoal and gases such as CO and CO₂ merge in that phase. This occurs from 200 to 500 °C, including during lignin decomposition.

Gasification: thermal degradation in presence of an externally supplied oxidant agent giving as result a gas rich in CO, CO₂, H₂O, H₂, CH₄ and C_xH_y. This occurs from 800 to 1100 °C.

Combustion: is the complete oxidation of a fuel, occurring in a range from 250 to 800 °C. Hot gases obtained can be used for heating purposes. In practice, the oxidative process can be grouped in two main reactions: first, the volatilization of the main biomass constituents and production of char, which is the solid residue that remains after gases and tar release, at low temperature. Next is the decomposition of lignin and combustion of charcoal generated in early stages.

The variety of constituent fractions in biomass gives different thermal behavior and products generally from three categories, non-condensable gases, heavy volatiles (such as tar, which is the viscous material produced during pyrolysis) and char.

1.3. Fuel properties of biomass

Fuel properties are the basis from which to choose an appropriate technology for obtaining energy. Depending on these fuel properties, a biomass fuel can be excluded as an option of this process for technical or environmental reasons. Biomass characteristics are influenced by the origin of the biomass, resulting in a wide variety of fuel properties.

The decomposition of biomass under oxidative conditions is heavily influenced by combustion equipment, experimental conditions, and physical and chemical properties of the solids. The combustion equipment and experimental conditions depend on each particular case, making it difficult to generalize. Physical properties will be the goal in future research projects, so this one focuses on the chemical properties of several biomass samples.

The most important chemical properties of biomass in dry conversion processes, which initially inform as to possible fuel qualities are proximate analysis (including moisture, ash, volatile matter and fixed carbon content), ultimate analysis (determining precise ultimate percentages of C, N, H, S and O) and higher heating value (Mediavilla et al., 2009; Khan et al., 2009; Telmo et al., 2010).

However, the variability of chemical composition and moisture of biomass, amount of pollutants and ash are generally very low. Expected analysis data for biomass are as follows.

Proximate analysis is expected to have the following values: moisture can vary between a low percentage, below 10%, for pre-dried biomass or as high as 50% in fresh crops (Yao et al., 2005). Biomass with moisture level below 50% is effectively used in combustion (Permchart and Kouprianov, 2004); volatile matter is from 65% to 85% (Yao et al., 2005) for general biomass, and from 76% to 86% for woody biomass (Telmo et al., 2010). Ash is expected to have values close to 0.3% for wood without bark (Telmo et al., 2010), but general values may appear in a range from levels below 5% to 20% (Yao et al., 2005). Fixed carbon levels are generally expected from 7% to 20% (Yao et al., 2005).

Ultimate analysis, carbon is expected to have values between 47% and 54%, hydrogen from 5.6% to 7%, oxygen from 40% to 44%, nitrogen from 0.1% to 0.5% and sulfur near 0.1% (Telmo et al., 2010).

Lastly, **Higher heating values** are expected to be between 20.2 and 20.5 MJ/kg, for softwood or hardwood samples, respectively (Telmo et al., 2010).

When compared with coal, biomass shows high reactivity due to its highly volatile content, and higher reactive chars (Küçük and Demirbas, 1997), but lower C and H levels give it lower HHV. It has

higher moisture contents and lower fixed carbon as well. These properties mean low emission levels in proper conditions, so that with enough combustion air, C_xH_y pollutants are expected to occur at insignificant levels. Meanwhile, due to small S contents in these biomass fuels, SO₂ emissions are considered negligible. CO emission is a function of the amount of combustion air supplied as well as combustor load, variables that can be effectively controlled. NO_x emissions are weakly dependent on the combustion conditions, whereas the effect of fuel-N on the yield of this pollutant is very strong. As a result, low levels of N composition in biomass are likely to give low levels of NO_x in combustion gases.

The level of particulate emissions from combustion systems fired with low-ash biomass fuels (main wood residues) is expected to be negligible.

As a result, the goal of this project is to create a database, as comprehensive as possible, of well-defined Austrian and Spanish biomass resources, focusing on proximate, ultimate and calorimetric analysis.

Spain is a country with particularly low oil and natural gas reserves, and its coal reserves are low because of a mining crisis, so it has a negative energy trade balance. However, it has healthy forest and agro-industries that generate a huge amount of non-useful wastes, circumstances suggesting that a profound study of biomass for energy production is advisable.

2. Methods

2.1. Samples

All research samples were obtained from a variety of sources: Austrian wood prunings, collaboration with several biomass production companies, agro-industry or wood transforming industry biomass wastes, and agricultural cooperatives throughout Spain.

Different analyzed samples were classified in different groups, depending on origin, such as commercial fuels (CF), industry wastes (IW), forest wastes (FW), energy crops (EC) and cereals (CER). Some of the fuels could fit in more than one category, so in the tables they were added to the most reliable one.

2.2. Ultimate analysis

This analysis was carried out using a Perkin-Elmer 2004 element analyzer, to determine the carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur contents of the sample. The oxygen content was subsequently calculated as the difference.

The analysis apparatus uses the Pregl-Dumas method, in which samples are burnt in a pure oxygen atmosphere and combustion gases are automatically measured. In that way, a complete combustion is developed, and the sample reduced to a group of gases such as CO₂, H₂O, N₂ and SO₂.

Different operation modes maybe applied, C-H-N, C-H-N-S or Oxygen mode, changing the accessories. In this research the C-H-N-S mode was used, which permits the simultaneous determination of carbon, hydrogen, nitrogen, and sulfur in organic materials.

If the oxygen mode is not possible, oxygen will be determined by subtracting the sum of other element contents from 100%. This general procedure was used by a number of authors (Strezov et al., 2004; Obernberger et al., 2006; García-Pérez et al., 2007) but with some disagreements when calculating the O % value, mostly stemming from whether to include an ash percentage.

In this project Ghetti's experience is used (Ghetti et al., 1996), who calculates the oxygen percentage as the difference between 100 and the sum of C, N, H and S, as follows:

$$O = 100 - (C + N + H + S)$$

2.3. Proximate analysis

Proximate analysis is the most frequently used method for bio-fuel characterization; it is defined as the determination of moisture, ash and volatile content in biomass samples. The fixed carbon composition was calculated using an empirical expression, based on the ash and volatile matter experimental data percentage.

Every sample was air-dried during a period of two or three days until extrinsic moisture was eliminated, attempting to compare all samples in the same operative conditions.

Samples were thus grinded and sieved to 500 μm , according to ASTM standards. Each sample was analyzed at least three times to guarantee reproducibility, using approximately 1 gram each, (N/D in the results section means insufficient sample was obtained to carry out the experiment under the required conditions).

The obtained data are presented in the tables followed by average deviation (AD). The number of decimal places used depends on the distance from zero of the first decimal number when calculating the standard deviation.

Olive stone and wood pellet data were calculated as the average value of 2 and 6 samples of different commercial brands, respectively. Walnut shell, fern, black poplar leaves, oak tree branches and maize data were calculated as the average of three different samples each. Eucalyptus chip data was calculated as the average value of three samples from different origins.

2.3.1. Moisture

Two forms of moisture are of interest in biomass, *intrinsic moisture* – the one contained without the influence of weather – and *extrinsic moisture*, which is influenced by weather conditions during harvesting. Intrinsic moisture was measured after every sample was air-dried for 2–3 days to rid of extrinsic moisture.

Heating value decreases with moisture content, so excessive levels can reduce combustion temperatures affecting quality. In addition to high moisture levels required, large equipment dimensions increase fumes, lower grind capacity and cause maintenance difficulties. Since moisture promotes rapid microbial respiration activity, the physical quality of the fuel and pyrolysis gases deteriorates.

The experimental process consists of a weight difference measured in a stove, using 1 g of sample and crucibles, fixing temperatures between 120 and 150 $^{\circ}\text{C}$ during 3–4 h (Samuelsson et al., 2006; Fasina, 2008). Moisture is then calculated using the next formula where W_0 represents the initial weight of sample and crucible together, W signifies the resulting dry weight of the crucible plus dry sample and W_{S0} is the initial sample weight.

$$\text{moisture \%} = \frac{W_0 - W}{W_{S0}}$$

2.3.2. Ash content

Ash is the inorganic part of the fuel left after complete combustion. This can vary from 1% (in wood) to 40% (in some agro-wastes, for example). At high temperatures, such as the ones suffered during the combustion process, ash can be melted producing slag deposits in the furnace. To assure that the ash content is higher than 10% a high melting point is required. Some other possible troubles caused by ashes are decrease in yield and heating value and bigger deposits which cause thermal resistance and imply extensive equipment maintenance.

Reused ash has some applications, in concrete production or forest grounds, for example. This potential utilization is influenced by contaminants and the extent to which it is sintered or melted. Once ridding moisture at the stove, ash content can be determined, to do that the following protocol is followed (Oberberger and Thek, 2004):

A crucible with the dried sample is placed in a furnace at 550 $^{\circ}\text{C}$ during 3–4 h. Then the crucible is taken out of the furnace and put into a desiccator to room temperature. Then the crucible plus sample waste is weighed again. Thus, ash content is calculated using the formula; where W_0 represents the initial weight of dried sample and crucible together, W signifies the resulting weight of the crucible plus the sample waste and W_{ds0} is the initial weight of the dried sample (after calculating moisture content).

$$\text{Ash content \%} = 100 - \frac{W_0 - W}{W_{ds0}}$$

2.3.3. Volatile matter

The concept of volatile matter refers to the components released when fuel is heated at a high temperature, without counting moisture, being part combustible gases (C_xH_y gases, CO or H_2) and part incombustible (CO_2 , SO_2 or NO_x).

Biomass generally has very a high volatile content, with typical biomass values at about 75%, but they can increase to 90%, depending on the sample (Khan et al., 2009). Because of the high content, biofuels are easy to ignite even at relatively low temperatures, compared with some fossil fuels such as coal. Biomass combustion is expected to occur at a rapid rate. The amount of devolatilized fuel during the pyrolysis stage of combustion increases with H/C ratio and to a lesser extent with O/C ratio. As the volatile matter content of a sample increases, so does the spreading of combustible gases during combustion, enriching the process.

The developed process was the recommended in the ASTM E 872 standard. The weight loss is calculated using the formula where W_0 represents the initial weight of sample plus crucible with top, W signifies the resulting weight of the crucible plus sample waste, and W_{S0} is the initial sample weight.

$$\text{Weight lost \%} = A = \frac{W_0 - W}{W_{ds0}}$$

The volatile content is then calculated as follows:

$$\text{VM \%} = A - \text{moisture \%}$$

2.3.4. Fixed carbon percentage

This is the mass remaining after the release of volatiles, excluding ash and moisture content. It can be determined using some of the data previously obtained in the proximate analysis. Depending on what past research was consulted, this may be calculated in two ways: using the moisture content (McKendry, 2002b) or not (Telmo et al., 2010). In the case of this study, the released moisture content is considered in the volatile matter percentage as in Telmo's work $\% \text{FC} = 100 - (\% \text{Ash} + \% \text{VM})$ where FC is the percentage value of fixed carbon and VM is the previously obtained volatile matter content during the experiment.

2.4. Calorimetry

Calorimetry is the experimental procedure to determine higher heating value (HHV). In this project the equipment used is an IKA Werke C5000 Control calorimetric bomb, completely adequate for routine determinations. Determining a sample HHV requires that the combustion be developed under certain defined conditions, in this case the ones established by standard ASTM E-711 (Marcos, 2006; Soler et al., 1981).

To properly carry out the experiments, the sample, 'as received', (this is without previous complete drying of the sample, being the moisture the one calculated for Tables 2)a–c must be grinded and sieved to 1 mm. Before introducing the sample into the calorimeter it must be pressed with a tablet shape to avoid splashes and incomplete combustion, and weighed.

Table 1a
Ultimate analysis data for forest and industry wastes.

	N	C	S	H	O
<i>Forest wastes</i>					
American oak acorn	0.60	44.68	0.18	5.98	48.55
Black poplar bark	0.42	43.25	0.34	6.33	49.66
Black poplar wood	0.18	46.19	0.56	5.70	47.36
Chestnut tree chips	0.23	45.30	0.17	6.10	48.80
Cypress fruit	0.35	27.81	0.18	5.70	65.96
Eucalyptus bark	1.69	46.53	0.30	5.87	45.61
Eucalyptus chips 1	0.14	44.77	0.15	6.33	48.51
Eucalyptus fruit	1.14	46.81	0.39	5.81	45.84
Grass	1.71	39.62	0.31	5.61	52.75
Hazelnut and alder chips	0.40	45.47	0.20	5.94	47.41
Horse chestnut burr	0.45	53.38	0.23	7.16	38.77
Oak acorn	0.80	41.84	0.25	6.82	50.28
Oak tree pruning	0.73	37.89	0.21	5.94	55.23
Olive tree pruning	1.47	45.36	0.28	5.47	47.42
Pine and eucalyptus chips	1.59	45.90	0.19	6.30	46.03
Scrubland pruning	1.19	33.11	0.25	3.90	61.56
<i>Leaves</i>					
Almond tree	2.85	43.25	0.34	5.50	48.06
Apple tree	1.61	44.45	0.23	6.15	47.56
Black poplar	1.03	58.30	0.35	8.41	31.92
Cherry tree	1.49	45.52	0.19	6.25	46.55
Chestnut tree	2.21	47.82	0.27	6.24	43.46
Feijoa	1.23	45.28	0.20	6.03	47.25
Hazelnut tree	2.05	45.14	0.31	6.79	45.71
Oak tree	3.04	46.90	0.38	5.47	44.20
Orange tree	2.59	41.11	0.40	5.28	50.62
Peach tree	2.03	59.59	0.77	9.76	27.86
<i>Branches</i>					
Almond tree	0.65	47.35	0.16	6.36	45.47
Apple tree	0.81	46.24	0.39	11.55	41.01
Black poplar	0.33	45.62	0.59	0.03	53.43
Cherry tree	0.52	46.42	0.17	6.21	46.68
Grapevine	0.76	45.00	0.46	6.95	46.83
Horse chestnut tree	1.05	43.71	0.43	6.27	48.54
Kiwi	1.95	97.18	0.97	0.41	0.00
Lemon tree	0.54	54.74	0.33	5.72	38.68
Medlar tree	0.52	44.36	0.18	6.17	48.77
Mimosa	0.75	45.81	0.17	6.19	47.08
Oak tree	2.87	48.26	0.33	6.28	42.26
Orange tree	0.56	45.76	0.21	6.12	47.34
<i>Industry wastes</i>					
Asturian beans husk	0.66	39.66	0.31	5.38	53.98
Barley straw	1.64	40.69	0.23	6.95	50.50
Building wastes chips	0.08	47.26	0.17	6.45	46.04
Cherry stone	0.43	48.57	0.19	6.21	44.60
Chestnut shell	0.42	42.31	0.33	5.17	51.77
Chestnut tree shaving	0.12	45.88	0.27	5.00	48.73
Cocoa beans husk	2.64	43.25	0.29	5.89	47.93
Coconut shell	0.15	47.93	0.24	6.05	45.63
Coffee husk	2.53	45.06	0.48	6.42	45.51
Corn cob	0.22	44.78	0.21	6.02	48.77
Date stone	1.03	43.37	0.32	6.23	49.05
Grapevine waste	1.35	35.74	0.30	5.95	56.67
Hazelnut shell	0.27	47.80	0.16	6.14	45.64
Lemon rind	1.08	42.95	0.42	6.56	48.98
Nectarine stone	0.50	48.57	0.23	6.22	44.48
Pea husk	0.42	24.51	1.00	0.27	73.80
Pea plant waste	0.90	44.06	0.39	4.73	49.91
Peach stone	3.94	40.72	0.30	6.96	48.07
Peanut shell	1.05	49.35	0.24	6.40	42.96
Pepper plant waste	3.66	36.56	0.83	5.27	53.67
Pine shaving	0.07	48.67	0.26	5.08	45.92
Pistachio shell	0.11	44.69	0.18	5.16	49.87
Plum stone	0.87	48.22	0.17	6.60	44.14
Pomegranate peel	0.69	42.19	0.33	5.11	51.68
Potato plant waste	1.13	38.33	0.44	5.07	55.03
Rice husk	0.21	26.69	0.17	2.88	70.05
Rye straw	1.16	40.18	0.32	6.85	51.48
Seed husk	0.38	45.33	0.24	5.91	48.14
Tomato plant waste	1.19	36.63	1.48	0.68	60.01
Vine orujillo	1.91	44.15	0.58	5.31	48.04
Vine shoot waste	0.63	34.60	0.24	5.61	58.91

Table 1a (continued)

	N	C	S	H	O
Walnut shell	0.22	46.97	0.10	6.27	46.44
Wheat straw	1.18	45.58	0.59	6.04	46.60
Wood sawdust	0.12	45.97	0.24	5.13	48.53

Table 1b
Ultimate analysis data for commercial fuels, cereals and energy crops.

	N	C	S	H	O
<i>Commercial fuels</i>					
Almond shell	0.30	46.35	0.22	5.67	47.20
Beetroot pellets	1.19	38.94	0.51	5.23	54.13
Briquette	1.24	46.74	0.10	6.39	45.52
Holm oak branch chips	0.39	14.61	1.57	1.63	81.80
Olive stone	1.81	46.55	0.11	6.33	45.20
Pine and pine apple leaf pellets	0.40	42.26	0.27	4.81	52.27
Pine chips	0.09	48.15	0.28	5.59	45.90
Pine cone heart	0.29	42.22	0.84	5.06	51.59
Pine cone leaf	0.27	47.65	0.44	5.43	46.21
Pine kernel shell	0.31	47.91	0.60	4.90	46.28
Pine pellets	0.28	46.83	0.31	5.30	47.28
Sawdust	0.53	45.34	1.07	6.02	47.05
Straw pellets	0.56	47.89	0.17	5.51	45.87
Vegetal coal	0.65	79.34	0.30	2.74	16.97
Vine shoot chips	0.61	40.15	0.31	5.02	53.91
<i>Cereals</i>					
Barley	1.79	41.59	0.35	6.08	50.18
Maize	1.17	40.96	0.23	6.92	50.71
Oats bran	2.17	44.01	0.29	7.17	46.36
Rye	1.20	41.11	0.21	6.76	50.72
Soya	1.16	44.42	0.24	6.33	47.86
Wheat	0.24	49.22	0.26	6.52	43.76
Wheat bran	2.34	42.74	0.31	6.62	47.98
<i>Energy crops</i>					
Gorse	1.49	43.49	0.33	5.53	49.16
Miscanthus	0.10	47.09	0.10	6.30	46.42
Oats and vetch	0.92	41.69	0.29	5.82	51.27
Sainfoin	1.80	41.68	0.57	5.90	50.05
Sorghum	0.73	40.79	0.23	4.38	53.87
Thistle	0.48	43.89	0.28	6.46	48.89
Triticale	1.23	42.14	0.76	5.80	50.07

Three experiments were developed for each sample to secure its reproducibility. In the data tables higher heating value (HHV) and standard deviation are presented. As a criterion of accuracy and precision, the number of decimal places used depends on, as in the proximate analysis experiments, the distance from zero of the first decimal number when calculating the standard deviation. The value obtained for wood wastes is the average value obtained from six different randomly selected wood prunings.

3. Results and discussion

3.1. Ultimate analysis

The results obtained for ultimate analysis are shown on Tables 1a and b. Carbon, nitrogen and oxygen are the main components on solid fuels. *Carbon* and *oxygen* react during combustion in an exothermic reaction, generating CO₂ and H₂O. Thus, C and O contribute in a positive way to the fuel's HHV. As seen on Tables 1a and b, most of the studied biomass samples present C and O values at about 45 and 48% respectively. Most of the experimental carbon values belong in or approach the expected range, from 47% to 54%, found in related bibliography and expounded at 1.3, but oxygen values were slightly over the highest expected values.

Contrary to general tendencies, some samples such as vegetal coal present values much closer to fossil fuels with values of C near

Table 2a
Proximate analysis data for commercial fuels, energy crops, cereals and industrial wastes.

	Moist. (%)	Ash (%)	VM (%)	FC (%)	HHV (J/g)
<i>Commercial fuels</i>					
Almond shell	8.68 ± 0.08	2.2 ± 0.3	82 ± 2	15.80	18,275 ± 67
Beet root pellets	12.5 ± 0.2	9 ± 2	76 ± 1	15.00	15,095 ± 65
Briquette	5.84 ± 0.06	0.8 ± 0.1	85 ± 1	14.20	18,498 ± 87
Holm oak branch chips	11.1 ± 0.3	7.4 ± 0.2	74.9 ± 0.5	17.70	17,181 ± 47
Olive stone	11 ± 1	1.4 ± 0.3	78.3 ± 0.6	20.35	17,884 ± 23
Pine and pine apple leaf pellets	8.2 ± 0.1	3.2 ± 0.3	75 ± 1	21.80	18,147 ± 15
Pine chips	10.25 ± 0.05	0.6 ± 0.02	81.6 ± 0.4	17.80	19,427 ± 32
Pine cone heart	23.1 ± 0.5	3.5 ± 0.6	66 ± 7	23.1	16,440 ± 468
Pine cone leaf	9.14 ± 0.08	1.3 ± 0.1	80 ± 0.9	18.70	18,633 ± 45
Pine kernel shell	8.33 ± 0.09	2.7 ± 0.1	77.6 ± 0.8	19.70	18,893 ± 36
Pine pellets	6.75 ± 0.04	1.3 ± 0.2	83.5 ± 0.1	15.20	18,840 ± 110
Sawdust	11.3 ± 0.2	1.6 ± 0.2	81 ± 1	17.4	18,016 ± 76
Straw pellets	7.3 ± 0.1	9.8 ± 0.2	79 ± 2	11.20	16,584 ± 6
Vegetal coal	5.29 ± 0.09	5.9 ± 0.1	26 ± 1	68.10	29,712 ± 24
Vine shoot chips	22 ± 1	9.7 ± 0.9	66 ± 2	24.30	14,631 ± 167
Wood chips	25.6 ± 0.6	1.5 ± 0.7	68.6 ± 0.2	29.90	15,162 ± 81
Wood pellets	7.7 ± 0.8	1.3 ± 0.9	82 ± 2	17.08	18,218 ± 297
<i>Energy crops</i>					
Gorse	43 ± 5	5 ± 4	45.2 ± 0.9	50.17	18,599 ± 649
Miscanthus	7.53 ± 0.05	9.6 ± 0.2	79 ± 1	11.40	18,072 ± 158
Oats and vetch	7.8 ± 0.1	7.33 ± 0.08	72 ± 2	20.67	16,661 ± 22
Pine cone leaf	9.3 ± 0.2	1.9 ± 0.2	75.9 ± 0.4	22.20	18,449 ± 9
Sainfoin	9.6 ± 0.2	9.2 ± 0.2	73 ± 2	17.80	16,412 ± 43
Sorghum	6.1 ± 0.1	17 ± 2	62 ± 4	21.00	11,872 ± 62
Straw	6.8 ± 0.2	6.1 ± 0.4	82 ± 1	11.90	16,923 ± 59
Thistle	11.6 ± 0.1	0 ± 2	80.67 ± 0.04	21.65	17,747 ± 48
Triticale	9.8 ± 0.1	6.2 ± 0.1	75 ± 2	18.80	16,645 ± 21
<i>Cereals</i>					
Barley	9.9 ± 0.2	3 ± 0.6	76.9 ± 0.6	20.10	16,519 ± 18
Maize	11.1 ± 0.2	2.1 ± 0.2	78.9 ± 0.4	19.05	16,429 ± 7
Oats bran	9.9 ± 0.3	4.15 ± 0.09	77 ± 1	18.85	18,058 ± 86
Rye	10.76 ± 0.06	1.8 ± 0.04	78.9 ± 0.5	19.30	16,141 ± 30
Soya	10.9 ± 0.1	4.8 ± 0.2	77 ± 0.8	18.20	16,711 ± 4
Wheat	10.3 ± 0.2	2.8 ± 1.2	80 ± 1	17.20	16,325 ± 35
Wheat bran	9 ± 0.1	3.5 ± 0.4	78 ± 1	18.50	17,370 ± 28
<i>Industry wastes</i>					
Apple	10.1 ± 0.4	2.6 ± 0.7	79 ± 1	18.40	15,100 ± 6
Apple rind	12.3 ± 0.1	2.2 ± 0.2	76.9 ± 0.4	20.90	16,174 ± 49
Apricot stone	7.8 ± 0.2	0.7 ± 0.1	N/D	N/D	18,619 ± 30
Avocado pear peel	9.87 ± 0.07	3.1 ± 0.6	82 ± 1	14.90	18,737 ± 31
Avocado pear stone	16.7 ± 0.6	2.0 ± 0.1	72 ± 1	26.00	15,178 ± 19
Bagasse	3.9 ± 0.3	33 ± 4	N/D	N/D	N/D
Barley straw	9.8 ± 0.2	6.1 ± 0.4	77.9 ± 0.4	16.00	17,369 ± 25
<i>Industrial wastes (cont.)</i>					
Bean husk	9.99 ± 0.05	8.0 ± 0.3	74 ± 1	18.22	15,114 ± 34
Building waste chips	7.9 ± 0.2	0.8 ± 0.4	86 ± 1	13.20	18,279 ± 60
Cherry stone	7.57 ± 0.07	0.87 ± 0.05	85 ± 1	14.13	19,069 ± 22
Cherry tomato plant waste	9.1 ± 0.1	22.6 ± 0.2	75.12 ± 0.05	2.28	14,005 ± 28
Chestnut shell	24.4 ± 0.2	3.9 ± 0.5	67 ± 1	29.10	14,310 ± 105
Chestnut tree shaving	8.35 ± 0.03	0.4 ± 0.2	79 ± 1	20.60	17,616 ± 44
Cocoa beans husk	8.8 ± 0.6	9.96 ± 0.07	69 ± 1	21.04	17,313 ± 1
Coconut shell	8.6 ± 0.1	1.4 ± 0.2	79.2 ± 0.6	19.40	18,875 ± 64
Coffee husk	9.6 ± 0.1	5.8 ± 0.3	76.2 ± 0.8	18.00	18,326 ± 56
Corn cob	7.0 ± 0.1	2.4 ± 0.1	83 ± 2	14.60	17,692 ± 108
Courgette waste	9.8 ± 0.2	34 ± 1	65 ± 1	1.00	12,734 ± 61
Custard apple stone	6.3 ± 0.3	2.2 ± 0.3	N/D	N/D	22,999 ± 300
Date stone	9.4 ± 0.2	1.4 ± 0.1	82 ± 3	16.60	18,150 ± 32
Eucalyptus sawdust	7.7 ± 0.2	0.9 ± 0.4	83.7 ± 0.5	15.38	18,049 ± 39
Grapevine waste	11.16 ± 0.09	13.3 ± 0.2	73 ± 2	13.70	16,467 ± 59
Green bean husk	8.7 ± 0.1	9.9 ± 0.2	81 ± 1	9.10	15,634 ± 80
Hazelnut shell	8.74 ± 0.08	2.2 ± 0.2	77 ± 2	20.80	18,872 ± 18
Lemon rind	10.4 ± 0.3	9.7 ± 0.4	73.2 ± 0.3	17.10	17,184 ± 10
Mandarin rind	15.3 ± 0.1	3.8 ± 0.2	75 ± 1	21.20	15,532 ± 109
Nectarine stone	8.2 ± 0.1	1.1 ± 0.2	76 ± 1	22.90	19,560 ± 66
Orange rind	21.5 ± 0.6	3.5 ± 0.2	68.3 ± 0.2	28.20	16,724 ± 65
Pea husk	11.8 ± 0.2	4.5 ± 0.3	83 ± 3	12.50	15,464 ± 37
Pea plant waste	8.7 ± 0.2	5.8 ± 0.7	78 ± 4	15.89	17,351 ± 86
Peach stone	8.55 ± 0.05	0.5 ± 0.1	75.6 ± 0.2	23.90	19,590 ± 157
Peanut shell	5.1 ± 0.1	2.5 ± 0.1	81 ± 1	16.50	20,088 ± 48
Pepper plant waste	7.94 ± 0.09	22.9 ± 0.1	73.1 ± 0.2	4.00	13,656 ± 27
Pine shaving	9.2 ± 0.05	0.8 ± 0.1	85 ± 1	14.20	19,793 ± 44

Table 2a (continued)

	Moist. (%)	Ash (%)	VM (%)	FC (%)	HHV (J/g)
Pineapple rind	8 ± 0.1	15 ± 1	86.5 ± 0.1	N/D	16,403 ± 42
Pistachio shell	8.75 ± 0.07	1.3 ± 0.3	82.5 ± 0.3	16.20	17,348 ± 76
Plum stone	9.13 ± 0.03	1.8 ± 0.2	77 ± 1	21.20	19,136 ± 111
Pomegranate peel	14 ± 0.7	6.8 ± 0.3	68 ± 1	25.20	15,173 ± 35
Potato plant waste	9.9 ± 0.2	15.8 ± 0.9	69 ± 2	14.73	15,070 ± 274
Rice husk	7.27 ± 0.08	13.7 ± 0.4	73 ± 2	13.30	15,899 ± 14
Rye straw	8.7 ± 0.2	3.2 ± 0.2	79.9 ± 0.4	16.90	17,113 ± 46
Seed husk	8.2 ± 0.1	1.9 ± 0.1	80 ± 1	18.10	17,998 ± 20
Soft almond shell	8.3 ± 0.1	3.1 ± 0.2	75.8 ± 0.4	21.10	18,011 ± 12
Tomato plant waste	10.2 ± 0.6	16.2 ± 0.6	78 ± 1	5.98	14,154 ± 141
Vine orujillo	9.5 ± 0.2	12.7 ± 0.8	79 ± 2	8.30	17,742 ± 311
Vine shoot waste	31.4 ± 0.1	4.1 ± 0.8	64 ± 1	31.90	13,292 ± 140
Walnut shell	8.7 ± 0.1	2.30 ± 0.02	79.0 ± 0.7	18.70	18,378 ± 19
Watermelon stone	5.15 ± 0.05	4.1 ± 0.2	N/D	N/D	20,886 ± 85
Wheat straw	7.7 ± 0.5	5.3 ± 1.1	76 ± 1	18.19	17,344 ± 118
Wood sawdust	9.2 ± 0.1	0.6 ± 0.5	83 ± 1	16.40	18,207 ± 38

80% and O near 15%. On the other hand, rice husk presents an extremely low C composition at almost 25% and a very high O value, >70%, showing that rice husk has poor energy density.

In all samples (except vegetal coal being over and rice husk being under as mentioned above) the hydrogen content nears 6%, which is in the range of the expected values. This small quantity compared with the C content means that H's contribution to the HHV is much lower than C's contribution.

During combustion nitrogen is practically converted in gaseous N₂ and nitrogen oxides NO_x almost entirely, which is a main environmental impact of biomass burning. N₂O merged quantity is very low in modern biomass boilers. An insignificant quantity of N converts to ashes. As seen in Tables 1a and b all samples (except pepper plant waste) have N levels <3%, and the majority have levels under 1%. Those compositions show that biomass contribution to NO_x in waste gases is lower than from the air, which has a contribution nearly 15 or 20 times higher.

Sulfur content in biofuels generates SO₂ that forms sulfates, which can condensate in the heat exchanger walls or generate ashes. Thus, low levels of S in fuel are required.

Analysis of the obtained data shows that every sample has S levels lower than 1%, and mostly under 0.4%, according to the expected data which was close to 0.1%.

3.2. Proximate analysis

The details of Tables 2a–c show that most of the studied samples in all groups have moisture levels under 10%, which is considered the optimum for biomass combustion. Others, like various chips or tree-fruits have levels close to that percentage, under 15%. Otherwise there are several biofuels, such as wood chips, chestnut shells, orange rinds, grapevine prunings, vine shoot waste, white mulberry prunings or gorse with very high levels of moisture at nearly 25–30%, and up to 43% in the last example. These potential biofuels would not be recommended for use in biomass boilers because their high moisture levels imply less heating value. In other words, the damper the wood, the less dry material it has per mass unit, and the less the supplied heat. So if there is more water to evaporate, more heat is consumed, resulting in less useable heat, thus reducing the biofuel yield. Detailed reliable data is given for each case, instead of being guided by the wide range generally expected for biomass.

Upon analyzing the data obtained for ash content shown in Tables 2a–c one can observe that most analyzed samples have ash contents between 2% and 10%, and nearly 90% of them have levels under 15%. There are a number of samples, such as several plant wastes over 20% ash content and some others like scrubland prunings or grasses over 30%, levels which make those samples

inadvisable for heat generation. These numbers are much larger than those in the bibliography, which were close to 0.3%.

In the data obtained for volatile matter one can observe that all samples, except vegetal coal (26%) and gorse (45.2%), present values nearing 70%, and some of them greater than 90%. All of them being much bigger than normal for fossil fuels. Most of them follow the generally expected range, between 65% and 85%.

Regarding the fixed carbon data, it should be mentioned that these are not experimental like the previous ones; in this case they came from an empirical formula; a limitation which could mean the resulting experimental data is not complete. In addition, this study is mainly focused on wood and agro-wastes, cases in which it may be assumed that all the volatile matter comes from volatile carbon, so the equation used can be applied with acceptable error levels.

In fact, when studying the results, one can see that a small number of the samples give negative results, proving that the equation used does not fit all samples in all conditions. This only happens three times in the 150 data results, and the majority is between 10% and 20%, with fewer than 10 samples over 25%, resulting a bit lower than expected data, and putting the average values between 15% and 25%. Two concrete samples, gorse and vegetal coal present very high values, nearly 55% and 70%, respectively.

3.3. Calorimetry

The comprehensive knowledge of all the previously shown data is vital in order to characterize a biomass sample as possible fuel resource. Calorimetry may be the most influential one of all, as it gives exact data about the heating value of each one of the studied samples; data that combined with the market prices of each fuel lets consumers compare the energy & financial yield of each one.

Upon observing the performance data in Tables 2a and c, we can conclude that most studied samples (except vine shot chips and waste, sorghum, plant wastes, chestnut shells, grass, and scrubland and white mulberry prunings) have HHV values over 15,000 J/g, and most of the previously mentioned nearly as high. The majority of all the samples present values between 17,000 and 20,000 J/g, while vegetal coal has an HHV of nearly 30,000 J/g. Those values are slightly lower than those proposed in the bibliography references, overly optimistic, close to 20,500 J/g.

4. Conclusions

More than 200 different potential biomass fuels originating in every point of Spain were characterized for this project allowing a useful database to evaluate mixes of fuel and waste energy.

Table 2b

Proximate analysis data for forest waste samples.

	Moist. (%)	Ash (%)	VM (%)	FC (%)	HHV (J/g)
<i>Forest wastes</i>					
American oak acorn	8.92 ± 0.05	3.2 ± 0.2	74 ± 1	22.80	17,372 ± 15
Black poplar bark	9.8 ± 0.3	8.0 ± 0.6	71 ± 1	20.76	17,406 ± 91
Black poplar wood	7.18 ± 0.07	1.5 ± 0.3	86 ± 1	12.28	18,392 ± 23
Cherry tree bark	5.2 ± 0.2	2.1 ± 0.2	N/D	N/D	24,662 ± 137
Cherry-laurel fruit	14.9 ± 0.3	4.3 ± 0.4	80.8 ± 0.1	14.90	19,034 ± 75
Chestnut tree chips	9.83 ± 0.09	1.3 ± 0.5	78.2 ± 0.2	20.50	17,485 ± 71
Cypress fruit	10.3 ± 0.2	4.7 ± 0.2	71.8 ± 0.2	23.50	20,172 ± 38
Eucalyptus bark	8.6 ± 0.1	6.2 ± 0.2	77 ± 1	16.80	16,237 ± 35
Eucalyptus chips	11 ± 2	1.9 ± 0.9	79 ± 3	19.10	16,838 ± 80
Eucalyptus fruit	11.7 ± 0.1	4.7 ± 0.3	73.6 ± 0.4	21.70	18,522 ± 25
Fern	12.3 ± 0.4	4.1 ± 0.4	79 ± 4	17.05	18,045 ± 44
Grapevine pruning	32.3 ± 0.8	5.3 ± 0.7	64 ± 1	30.70	17,777 ± 178
Grass	6.7 ± 0.2	38 ± 2	72 ± 2	N/D	14,653 ± 261
Hazelnut and alder chips	9.5 ± 0.1	5 ± 1	77 ± 2	18.00	17,555 ± 93
Horse chestnut	8.8 ± 0.1	4.0 ± 0.2	75.4 ± 0.9	20.60	17,885 ± 33
Horse chestnut burr	9.2 ± 0.1	5.4 ± 0.2	70 ± 1	24.60	17,165 ± 16
Oak acorn	11.9 ± 0.3	2.6 ± 0.2	75.1 ± 0.5	22.30	16,165 ± 3
Oak tree pruning	9.8 ± 0.1	4.3 ± 0.1	77.0 ± 0.1	18.70	17,592 ± 39
Olive tree pruning	8.7 ± 0.1	13 ± 2	78 ± 2	9.00	17,342 ± 330
Pine and eucalyptus chips	13.4 ± 0.2	3.6 ± 0.6	71.6 ± 0.3	24.80	16,987 ± 39
Scrubland pruning	9.7 ± 0.4	30 ± 3	74 ± 5	N/D	12,877 ± 640
Walnut tree fruit	9.6 ± 0.1	7.2 ± 0.2	71 ± 1	21.80	17,635 ± 20
White mulberry pruning	33 ± 1	5 ± 2	64 ± 1	30.87	13,165 ± 51
Wood waste	10.1 ± 0.4	1.6 ± 1.1	79 ± 2	19.59	17,837 ± 213
<i>F.w. (cont.) – leaves</i>					
Alder	6.27 ± 0.08	7.2 ± 0.2	89.4 ± 0.1	3.40	19,429 ± 44
Almond tree	7.5 ± 0.3	9.3 ± 0.1	87.19 ± 0.02	3.51	17,560 ± 56
Apple tree	9.3 ± 0.2	12.0 ± 0.5	71.9 ± 0.9	16.10	17,510 ± 30
Ash tree	7.8 ± 0.1	12.1 ± 0.1	77.7 ± 0.9	10.16	17,171 ± 49
Avocado	8.7 ± 0.1	6.9 ± 0.1	70 ± 2	22.67	17,991 ± 182
Bamboo	8.1 ± 0.2	7.0 ± 0.1	76 ± 1	16.90	18,112 ± 26
Black poplar	9.4 ± 0.2	7.8 ± 0.2	71.2 ± 0.5	21.04	18,165 ± 12
Boj	8.06 ± 0.02	6.5 ± 0.3	89.9 ± 0.3	3.60	20,724 ± 89
Camellia	8.9 ± 0.2	9.1 ± 0.1	85 ± 1	5.90	17,338 ± 33
Carampano	10.5 ± 0.3	7.6 ± 0.2	N/D	N/D	18,972 ± 84
<i>Forest wastes (cont.) – leaves</i>					
Cherry tree	10.4 ± 0.1	7.4 ± 0.1	71 ± 1	21.60	17,734 ± 58
Cherry-laurel	6.20 ± 0.07	5.8 ± 0.1	N/D	N/D	19,789 ± 11
Chestnut tree	8.2 ± 0.1	4.9 ± 0.1	72.41 ± 0.07	22.69	18,757 ± 11
Cypress	9.2 ± 0.1	8.6 ± 0.4	74.1 ± 0.5	17.27	19,544 ± 54
Elder	10.9 ± 0.2	16.0 ± 0.4	70 ± 3	13.99	16,500 ± 28
Eucalyptus	9.2 ± 0.1	7.6 ± 0.1	75.3 ± 0.2	17.11	20,044 ± 130
Feijoa	6.9 ± 0.1	6.7 ± 0.2	71.2 ± 0.5	22.10	17,805 ± 130
Fig. tree	13.0 ± 0.2	17.4 ± 0.4	67.1 ± 0.8	15.51	14,381 ± 10
Grapevine	8.9 ± 0.1	10.2 ± 0.1	72.4 ± 0.1	17.40	17,088 ± 59
Hawthorn	9.18 ± 0.04	9.62 ± 0.03	N/D	N/D	18,699 ± 78
Hazelnut tree	9.10 ± 0.06	8.0 ± 0.1	79 ± 1	13.43	17,870 ± 32
Horse chestnut tree	11.7 ± 0.2	10.7 ± 0.2	67 ± 2	22.30	16,790 ± 40
Kiwi	9.4 ± 0.2	14.5 ± 0.1	N/D	N/D	17,812 ± 32
Laurel	10.5 ± 0.4	5.7 ± 0.1	N/D	N/D	19,916 ± 166
Leilandi	8.4 ± 0.2	7.7 ± 0.2	76 ± 1	16.09	19,731 ± 64
Lemon tree	8.09 ± 0.05	10.9 ± 0.1	74.7 ± 0.4	14.42	16,352 ± 24
Magnolia	7.79 ± 0.03	8.20 ± 0.04	N/D	N/D	17,577 ± 23
Mandarin tree	12.5 ± 0.3	15.0 ± 0.3	69.5 ± 0.4	15.53	15,533 ± 109
Maple tree	8.5 ± 0.1	9.7 ± 0.6	N/D	N/D	18,617 ± 59
Medlar tree	7.6 ± 0.1	8.0 ± 0.1	73.2 ± 0.5	18.77	18,298 ± 52
Mimosa	7.8 ± 0.1	7.9 ± 0.3	73.1 ± 0.3	19.04	19,439 ± 85
Oak tree	9.1 ± 0.1	3.8 ± 0.2	72 ± 1	24.19	17,516 ± 31
Orange tree	9.2 ± 0.1	15.4 ± 0.2	73.2 ± 0.2	11.45	16,170 ± 51
Palm tree	8.2 ± 0.1	3.05 ± 0.04	75.7 ± 0.1	21.22	19,533 ± 4
Peach tree	7.44 ± 0.05	10.2 ± 0.07	75 ± 2	14.67	18,336 ± 16
Pear tree	8.9 ± 0.2	6.4 ± 0.3	77.9 ± 0.6	15.73	18,929 ± 91
Persimmon tree	9.4 ± 0.3	14.2 ± 0.4	84 ± 1	1.80	16,025 ± 33
Plagano maple tree	9.0 ± 0.1	10.5 ± 0.2	86 ± 1	3.02	18,174 ± 13
Plum tree	8.1 ± 0.2	10.2 ± 0.4	71 ± 2	18.80	17,928 ± 30
Raspberry	10.8 ± 0.2	10.2 ± 0.2	68.6 ± 0.9	21.24	17,403 ± 62
Walnut tree	10.2 ± 0.1	9.9 ± 0.2	66.8 ± 0.5	23.29	17,531 ± 33
Weeping willow	8.8 ± 0.1	10.3 ± 0.2	N/D	N/D	17,685 ± 23
White magnolia	7.7 ± 0.2	11.0 ± 0.2	75 ± 1	13.55	17,511 ± 30
Willow	7.7 ± 0.1	6.5 ± 0.3	74 ± 2	19.10	17,941 ± 25

Table 2c

Proximate analysis data for a variety of branch samples.

	Moist. (%)	Ash (%)	VM (%)	FC (%)	HHV (J/g)
<i>Forest wastes (cont.) – branches</i>					
Alder	7.4 ± 0.5	4.5 ± 0.3	74 ± 1	21.45	20,083 ± 154
Almond tree	7.1 ± 0.1	5.4 ± 0.3	75.6 ± 0.9	19.00	18,351 ± 5
Apple tree	7.7 ± 0.3	5 ± 0.2	74 ± 1	21.00	17,821 ± 102
Ash tree	7.3 ± 0.3	2.6 ± 0.4	N/D	N/D	17,847 ± 104
Avocado	N/D	N/D	N/D	N/D	16,380 ± 31
Bamboo	7.93 ± 0.07	1.2 ± 0.2	81.47 ± 0.05	17.33	18,269 ± 21
Black poplar	8.4 ± 0.9	4 ± 1	89 ± 1	15.80	18,411 ± 335
Boj	N/D	N/D	N/D	N/D	18,794 ± 3
Camellia	9.0 ± 0.3	4.2 ± 0.2	78.0 ± 0.1	17.82	17,832 ± 280
Cherry tree	7.7 ± 0.1	4.4 ± 0.2	74 ± 1	21.50	19,361 ± 61
Cherry-laurel	N/D	N/D	N/D	N/D	17,659 ± 216
Chestnut tree	9.1 ± 0.1	3.5 ± 0.1	74 ± 2	22.52	16,799 ± 57
Cypress	8.7 ± 0.2	3.4 ± 0.3	N/D	N/D	18,694 ± 21
Date palm	N/D	N/D	N/D	N/D	16,728 ± 38
Elder	7.8 ± 0.4	4.6 ± 0.4	N/D	N/D	18,412 ± 25
Feijoa	N/D	N/D	N/D	N/D	17,325 ± 71
Fig. tree	11.1 ± 0.2	7.4 ± 0.1	73.1 ± 0.2	19.53	17,515 ± 25
Grapevine	10.4 ± 0.2	7.6 ± 0.4	71.5 ± 0.7	20.90	16,818 ± 37
Hawthorn	N/D	N/D	N/D	N/D	18,152 ± 33
Hazelnut tree	8.54 ± 0.06	4 ± 0.3	80.6 ± 0.9	15.42	18,186 ± 11
Horse chestnut tree	8.8 ± 0.1	6.9 ± 0.3	73.5 ± 0.5	19.60	17,469 ± 49
Kiwi	8.2 ± 0.2	4.5 ± 0.4	74.0 ± 0.9	21.48	17,812 ± 32
Laurel	N/D	N/D	N/D	N/D	18,432 ± 53
Lemon tree	8.4 ± 0.2	4.7 ± 0.3	76.7 ± 0.3	18.61	17,564 ± 40
Magnolia	8.0 ± 0.1	1.9 ± 0.01	N/D	N/D	18,419 ± 77
Medlar tree	9.9 ± 0.2	8.4 ± 0.2	74 ± 1	17.60	17,645 ± 62
Mimosa	8.28 ± 0.09	4.0 ± 0.1	75 ± 2	21.00	17,752 ± 45
Oak tree	8.2 ± 0.2	4.2 ± 0.1	78.4 ± 0.8	17.40	17,717 ± 41
Orange tree	8.0 ± 0.3	4.5 ± 0.5	79 ± 1	16.89	16,305 ± 278
Palm tree	N/D	N/D	N/D	N/D	16,999 ± 91
Peach tree	8.1 ± 0.1	3.8 ± 0.08	74 ± 1	22.20	18,673 ± 22
Pear tree	10.3 ± 0.4	6.4 ± 0.2	74.6 ± 0.9	18.98	17,463 ± 49
Persimmon tree	N/D	N/D	N/D	N/D	16,939 ± 11
Plagano maple tree	N/D	N/D	N/D	N/D	17,702 ± 81
Plum tree	9.42 ± 0.06	6.6 ± 0.8	72 ± 1	21.40	17,559 ± 91
Raspberry	N/D	N/D	N/D	N/D	17,625 ± 13
Walnut tree	8.1 ± 0.2	6.34 ± 0.08	N/D	N/D	17,645 ± 61
Weeping willow	7.1 ± 0.1	5.5 ± 0.4	N/D	N/D	19,464 ± 43

Both N and S contents are low in most samples, giving biomass low emissions of NO_x and SO₂. The ash content appears in acceptable quantities but not as low as the ones shown in research literature. The same happens with HHV data.

These discrepancies imply an inherent risk when using generally assumed values for biomass producing high calculation errors and creating huge financial and infrastructural problems as well.

Acknowledgements

PSE-ARFRISOL, Ref. PS-120000-2005-1, is a Science–Technology project qualified as Strategic by 2004-07 Spanish National Research Plan, Development and Diffusion, co-financed by European Regional Development Funds and the Spanish Ministry of Science and Education. We wish to acknowledge all members of the PSE-ARFRISOL partnership for their cooperation.

We would also like to thank, a number of companies such as Pellets Asturias, Factor Verde, Molygrasa, Dibiosur, Enfosur, Acciona, Nutral Arrocerías Dorado, CarsanBio, Parque Verde, Vinos Viñadecanes, Cooperativa Agrícola de Cangas del Narcea, Vino de la Tierra de Cangas, Gebio, Bioenergía Aragonesa, Cafés el Gallego, Biomassas Herrero, Ecowarm and Carbones Lamuño for their generous collaboration in supplying most of the needed samples.

References

Bahng, Mi-Kyung, Mukarakate, Cavin, Robichaud, D.J., Nimlos, M.R., 2009. Current technologies for analysis of biomass thermo-chemical processing: a review. *Anal. Chim. Acta* 651, 117–138.

- Bruhn, A., Dahl, J., Nielsen, H.B., Nikolaisen, L., Rasmussen, M.B., Markager, S., Olesen, B., Arias, C., Jensen, P.D., 2011. Bioenergy potential of *Ulva lactuca*: biomass yield, methane production and combustion. *Bioresour. Technol.* 102, 2595–2604.
- Demirbas, A., 2008. Importance of biomass energy sources for turkey. *Energy Policy* 36, 834–842.
- Fasina, O.O., 2008. Physical properties of peanut hull pellets. *Bioresour. Technol.* 99–5, 1259–1266.
- García-Pérez, M., Chaala, A., Pakdel, H., Kretschmer, D., Roy, C., 2007. Vacuum pyrolysis of softwood and hardwood biomass. Comparison between product yields and bio-oil properties. *J. Anal. App. Pyrolysis* 78, 104–116.
- Ghetti, O., Ricca, L., Angelini, L., 1996. Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. *Fuel* 75(5), 565–573.
- Gil, M.V., Oulego, P., Casal, M.D., Pevida, C., Pis, J.J., Rubiera, F., 2010a. Mechanical durability and combustion characteristics of pellets from biomass blends. *Bioresour. Technol.* 101, 8859–8867.
- Gil, M.V., Casal, D., Pevida, C., Pis, J.J., Rubiera, F., 2010b. Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion. *Bioresour. Technol.* 101, 5601–5608.
- González Velasco, J., 2009. *Energías renovables*. Editorial Reverté, Barcelona.
- Jorquera, O., Kiperstok, A., Sales, E.A., Embiruçu, M., Ghirardi, M.L., 2010. Comparative energy life-cycle analyses of microalgal biomass production in open ponds and photobioreactors. *Bioresour. Technol.* 101, 1406–1413.
- Khan, A.A., de Jong, W., Jansens, P.J., Spliethoff, H., 2009. Biomass combustion in fluidized bed boilers: potential problems and remedies. *Fuel Process. Technol.* 90, 21–50.
- Küçük, M.M., Demirbas, A., 1997. Biomass conversion processes. *Energy convers. Manage.* 38–2, 151–165.
- Li, Z., Zhao, W., Li, R., Wang, Z., Li, Y., Zhao, G., 2009. Combustion characteristics and NO formation for biomass blends in a 35-ton-per-hour travelling grate utility boiler. *Bioresour. Technol.* 100, 2278–2283.
- Liang, X.H., Koziskis, J.A., 2000. Numerical modeling of combustion and pyrolysis of cellulosic biomass in therogravimetric system. *Fuel* 79, 1477–1486.
- Marcos, F., 2006. Caracterización energética de la biomasa de chopo (*Populus x euramericana I-214*) en turnos muy cortos. Dpto. de ingeniería forestal, ETSIM, Universidad Politécnica de Madrid.
- McKendry, P., 2002a. Energy production from biomass (Part 2): conversion technologies. *Bioresour. Technol.* 83, 47–54.

- McKendry, P., 2002b. Energy production from biomass (Part 1): overview of biomass. *Bioresour. Technol.* 83, 37–46.
- Mediavilla, I., Fernández, M.J., Esteban, L.S., 2009. "Optimization of pelletisation and combustion in a boiler of 17, 5 kWth for vien shoots and industrial cork residue". *Fuel Process. Technol.* 90, 621–628.
- Munir, S., Daood, S.S., Nimmo, W., Cunliffe, A.M., Bibbs, B.M., 2009. Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. *Bioresour. Technol.* 100, 14313–14318.
- Muthuraman, M., Namioka, T., Yoshikawa, K., 2010. A comparison of co-combustion characteristics of coal with wood and hydrothermally treated municipal solid waste. *Bioresour. Technol.* 101, 2477–2482.
- Obernberger, I., Thek, G., 2004. Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behaviour. *Biomass Bioenergy* 27, 653–669.
- Obernberger, I., Brunner, T., Bärnthaler, G., 2006. Chemical properties of solid biofuels-significance and impact. *Biomass Bioenergy* 30, 973–982.
- Permchart, W., Kouprianov, V.I., 2004. Emission performance and combustion efficiency of a conical fluidized-bed combustor firing various biomass fuels. *Bioresour. Technol.* 92, 83–91.
- Qian, F.P., Chyang, C.S., Huang, K.S., Tso, J., 2011. Combustion and NO emission of high nitrogen content biomass in a pilot-scale vortexing fluidized bed combustor. *Bioresour. Technol.* 102, 1892–1898.
- Sáez Angulo, F., Martínez García, J.M., 2001. Emisiones en la combustión de biomasa y el medio ambiente. *Energía* 161, 75–83.
- Samuelsson, R., Burvall, J., Jirjis, R., 2006. Comparison of different methods for the determination of moisture content in biomass. *Biomass Bioenergy* 30, 929–934.
- Sebastián Nogués, F., García-Galindo, D., Rezeau, A., 2010. "Energías Renovables-Energía de la biomasa (volumen I)" Prensas Universitarias de Zaragoza. Zaragoza.
- Shen, D.K., Gu, S., Luo, K.H., Bridgewater, A.V., Fang, M.X., 2009. Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment. *Fuel* 88, 1024–1030.
- Soler, A., Gómez, D., Rubio, M., 1981. Caracterización de residuos agrícolas del sureste español como biomasa energética. *Ingeniería Química* 45, 73–78.
- Spinelli, R., Picchi, G., 2010. Industrial harvesting of olive tree pruning residue for energy biomass. *Bioresour. Technol.* 101, 730–735.
- Strezov, V., Moghtaderi, B., Lucas, J.A., 2004. Computational calorimetric investigation of the reactions during thermal conversion of wood biomass. *Biomass Bioenergy* 27, 459–465.
- Telmo, C., Lousada, J., Moreira, N., 2010. Proximate analysis, backwards stepwise regression between gross calorific value, ultimate and chemical analysis of wood. *Bioresour. Technol.* 101, 3808–3815.
- Van Loo, S., Koppejan, J., 2010. *The Handbook of Biomass Combustion and Co-Firing*. Earthscan.
- Yao, B.Y., Changkook, R., Adela, K., Yates, N.E., Sharifi, V.N., Swithenbank, J., 2005. Effect of fuel properties on biomass combustion. Part II. Modelling approach-identification of the controlling factors. *Fuel* 84(16), 2116–2130.
- Zhu, J.Y., Pan, X.J., 2010. Woody biomass pretreatment for cellulosic ethanol production: technology and energy consumption evaluation. *Bioresour. Technol.* 101, 4992–5002.



Spanish biofuels heating value estimation. Part I: Ultimate analysis data



Roberto García, Consuelo Pizarro*, Antonio G. Lavín, Julio L. Bueno

Department of Chemical Engineering and Environmental Technology, Faculty of Chemistry, University of Oviedo, Julián Clavería s/n, 33006 Oviedo, Spain

HIGHLIGHTS

- Higher heating value is an important parameter to characterize biomass as a fuel.
- Higher heating value of 100 samples was experimentally determined.
- Equations to correlate ultimate analysis data and HHV were developed.
- Experimental departures were under 6% in every case.
- A new equation based in oxygen composition is proposed.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 May 2012

Received in revised form 24 July 2013

Accepted 15 August 2013

Available online 6 September 2013

Keywords:

Biomass
Higher heating value
Elemental analysis

ABSTRACT

Due to the great variety of existing potential biomass fuels, measuring their heating value accurately is a previous design requirement, since this is one of the most important parameters regarding the evaluation of competitive energy generation from biomass combustion. In this work, the higher heating value (HHV) of 100 different biomass samples was experimentally determined. The list of biofuels tested includes different kinds of solid densified commercial fuels, forest and agricultural industry residues, woody and herbaceous residues, energetic crops and cereals.

Ultimate analysis-based equations were used to develop a correlation between data, in order to quantify the detected dependence of HHV on mainly carbon and oxygen content. A comparative study was carried out between our results and those predicted from theoretical equations found in the bibliography.

The wide experimental database enables us to propose new predictive correlations, with departures from experimental values below 6% in all cases, as a contribution to the characterization and normalization of solid biofuels.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The continuous increase in mankind's energy demand over the last few decades is a widely known and reported phenomenon [1]. This fact, combined with the unstable situation of traditional fossil fuels and some advantages of biofuels, such as their neutrality regarding greenhouse effect [2] and low NO_x and SO₂ emissions. In addition to the cheapness and autonomy of the resource [3], makes biomass an attractive feedstock to effectively complement fossil fuels in the energy mix. Because of that, biomass constitutes one of the most important energy sources, providing, more or less, a 14% of the global energy requirements, contributing from a 9% to a 90% of each country's energy consumptions, depending on whether they are industrial or developing ones [4].

In this way, a comprehensive characterization of biomass is required, in order to have reliable knowledge of its properties as a fuel, mainly by the experimental determination of its ultimate

and proximate analysis and higher heating value by calorimetry. (See Fig. 1, where FC qualitatively represents fixed carbon, VM volatile matter, X moisture content, I inerts and A ash, the chemical elements being expressed with their normalized symbols).

Other interesting experimental characterizations can be carried out, such as those based on thermal behaviour or gaseous emissions, which are developed in other works [5].

The heating value, or combustion heat, can be defined as the energy contained in a sample of a given material, and can also be defined with respect to two different references, higher heating value (HHV) and lower or net heating value (LHV).

"Higher heating value" (HHV) refers to the heat released in a combustion reaction, taking into account the fact that the original and process-generated water was in the condensed liquid state. These data are experimentally obtained using a calorimetric bomb, with samples being at their initial moisture content ("as received", a.r.). On the other hand, the "lower heating value" (LHV) is based on considering gaseous water as a product, with the energy needed to evaporate water not being computed as useful heat. Because of this, it is essential to measure the LHV value at dry base, if the

* Corresponding author. Tel.: +34 985 103438; fax: +34 985 103434.
E-mail address: pizarroconsuelo@uniovi.es (C. Pizarro).

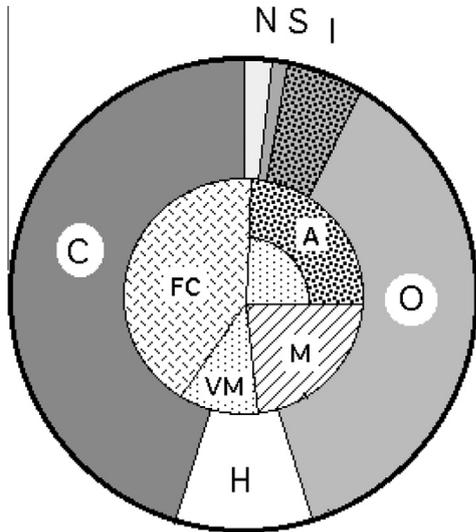


Fig. 1. Qualitative correspondence between descriptors of ultimate (main elements C,O,H,N,S and others as I) and proximate analysis, fixed carbon (FC), volatile matter (VM), moisture (M) and ash (A).

value of the sample moisture content is not clearly indicated by researchers, heating value data cannot be compared [6]. Fig. 2 graphically shows the difference between HHV and LHV of fuels, ΔH being the heats of transformation as a variation in the internal energy at constant volume or as a variation in enthalpy at constant pressure.

There exists a great amount of correlations based on the activity of water that enable the calculation of LHV from HHV data considering moisture at dry or wet base when moisture content is known.

Fig. 3, based on simple mass balances, is a guide for any conversion between these parameters, LHV_w and HHV_w, being respectively, the lower heating value and the higher heating value of the wet samples and LHV_d and HHV_d the lower and higher heating values corresponding to the dry samples. $\Delta \hat{H}_b$ is the specific heat of vaporization of water in the experimental conditions (habitually, a value between 582 and 665 kcal kg⁻¹ [7]). X is the mass moisture content ratio in dry basis,

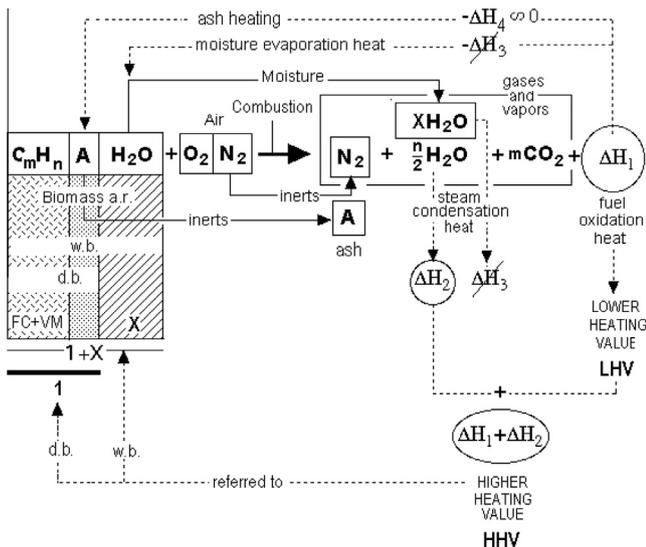


Fig. 2. Definitions of HHV and LHV referring to dry (d.b.) or wet base (w.b.).

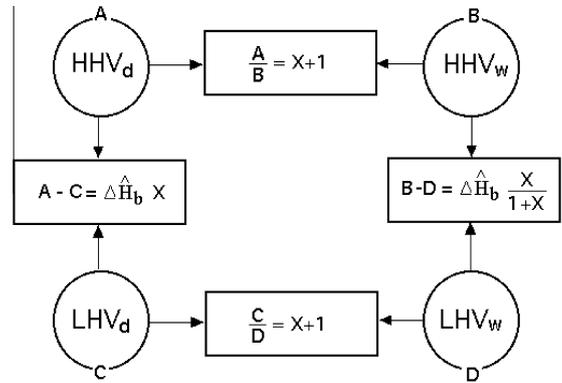


Fig. 3. Reciprocal relations between heating values referring different bases.

$$X = \frac{m_m}{m_d} = \frac{m_w - m_d}{m_d} \quad (1)$$

being m_w the mass of the wet sample, m_m the mass of retained water as moisture content and m_d the mass of dry solid.

Thus, the most useful values in practice (water vapor is frequently lost, totally or in part, in full scale burners as exhaust flow) may be derived from the experimental data as follows, e.g.:

$$LHV_d = HHV_w(1 + X) - \Delta \hat{H}_b X \quad (2)$$

$$LHV_w = \frac{HHV_d - \Delta \hat{H}_b X}{1 + X} \quad (3)$$

Among all the options to calculate HHV of different biofuels through correlations, there are three kinds of models based on ultimate and proximate analysis, physical properties and chemical composition.

Some years ago, due to the scarce information concerning heating values estimation in biofuels, coal-formulated correlations were normally used, being Dulong's, Steuer's, Scheuer and Kestern's or Boie's equations some of the most common ones. It seems important to mention Channiwala's and Parikh's works [8,9] which try to obtain a general equation applicable to every kind of fuel, and made a review of the ultimate and proximate analysis data-based equations, justifying more than twenty of the most important ones, comparing and validating them for applications to other fuel types. Then, newer correlations were obtained using biomass-specific data. This group includes the ones developed for urban solid wastes (MSW) [10–13], for example plastic, wood, textile, paper and agricultural residues and sewage sludge.

This paper is envisaged as the first part of a global work including higher heating value predictive equations obtained from ultimate and proximate analysis data and correlations compressing both analyses, to compare the obtained results with the previously mentioned 48 equations found in the bibliography. In this first part, only ultimate analysis data are considered (this means carbon, hydrogen, sulphur, nitrogen and oxygen composition), leaving proximate analysis based and hybrid expressions for the second part. The main aim is to obtain a group of empirical equations as simple as possible, this meaning, first or second order ones or a linear combination of data, which depend on a low number of parameters. Thus, we can reduce the experimental process as much as possible, avoiding complex calculations and may support the regulation of the commercial solid single or mix biofuels. These equations were tested with our experimentally obtained data bank of one hundred Spanish based samples.

2. Material and methods

2.1. Samples

The definition of solid biomass embraces a great variety of different raw materials and wastes, and generates a wide range of criteria for the characterization of those potential fuels. Thus, based in our experimental data, determinate reliable relationships between composition in carbon, hydrogen, oxygen, sulphur and nitrogen and the heating value of the Spanish woody and herbaceous biomass samples is of huge interest. Since the same sample, for example pine, may have different composition depending on its sub-species or origin.

The samples analyzed belong to different families of solid biofuels, such as commercial fuels (CF), industry wastes (IW), forest

wastes (FW), which includes two other groups, branches (FW-B) and leaves (FW-L), energetic crops (EC) and cereals (CER) allowing us to accurately formulate with high accuracy a predictive equation valid for a wide range of Spanish based solid biomasses (see [Tables 1.1 and 1.2](#)).

The group of commercial fuels is made up of an average value of several commercial brands of wood pellets, beet pellets, olive stones, pine cone leaves, pine kernel shells and firewood, obtained from different suppliers of commercial solid biofuels in Spain.

Husks and stones were obtained from agricultural-industries. Shavings, sawdust and firewood are all residues of the wood-transforming industry. Chestnut, hazel, alder, eucalyptus and pine samples were obtained from local woods pruning. Energetic crops, such as straw, miscanthus, oats and vetch straw, triticale, sainfoin and cereals were supplied by some agricultural cooperatives also

Table 1.1

Raw data used to develop the proposed correlations.

Ref	Sample	Latin name	N	C	S	H	O	HHV
<i>Commercial fuels</i>								
1	Almond shell	Prunus dulcis	0.30	46.35	0.22	5.67	47.46	18275
2	Beetroot pellets	Beta vulgaris	1.19	38.94	0.51	5.23	54.13	15095
3	Briquette		1.24	46.74	0.10	6.39	45.52	18498
4	Holm oak branch chips	Quercus ilex	0.76	45.65	1.99	5.75	45.84	17181
5	Olive stone	Olea europaea	1.81	46.55	0.11	6.33	45.20	17884
6	Pine and pine apple leaf pellets		0.40	42.26	0.27	4.81	52.27	18147
7	Pine chips	Pinus pinea	0.09	48.15	0.28	5.59	45.90	19427
8	Pine cone leaf	Pinus pinea	0.27	47.65	0.44	5.43	46.21	18633
9	Pine kernel shell	Pinus pinea	0.31	47.91	0.60	4.90	46.28	18893
10	Pine pellets	Pinus pinea	0.28	46.83	0.31	5.30	47.28	18840
11	Pinne cone heart	Pinus pinea	0.29	42.22	0.84	5.06	51.59	16440
12	Sawdust		0.53	45.34	1.07	6.02	47.05	18016
13	Straw pellets (grass)		0.56	47.89	0.17	5.51	45.87	16584
14	Vegetal coal		0.65	79.34	0.30	2.74	16.97	29712
15	Vine shoot chips	Vitis	0.61	40.15	0.31	5.02	53.91	14631
16	Wood chips		0.13	42.20	0.27	5.51	51.88	15162
17	Wood pellets		0.60	46.79	0.32	6.13	46.15	18218
<i>Industrial wastes</i>								
18	Barley straw	Hordeum vulgare	1.64	40.69	0.23	6.95	50.50	17369
19	Bean husk	Vicia faba	0.66	39.66	0.31	5.38	53.98	15114
20	Building wastes chips		0.08	47.26	0.17	6.45	46.04	18279
21	Cherry stone	Prunus avium	0.43	48.57	0.19	6.21	44.60	19069
22	Chestnut shell	Castanea sativa	0.42	42.31	0.33	5.17	51.77	14310
23	Cocoa beans husk	Theobroma cacao	2.64	43.25	0.29	5.89	47.93	17313
24	Coconut shell	Arecaceae/palmae	0.15	47.93	0.24	6.05	45.63	18875
25	Coffee husk	Coffea	2.53	45.06	0.48	6.42	45.51	18326
26	Corn cob	Zea mays	0.22	44.78	0.21	6.02	48.77	17692
27	Date stone	Phoenix dactylif	1.03	43.37	0.32	6.23	49.05	18150
28	Grapevine waste	Vitis	1.35	35.74	0.30	5.95	56.67	16467
29	Hazelnut shell	Corylus avellana	0.27	47.80	0.16	6.14	45.64	18872
30	Lemon rind	Citrus limon	1.08	42.95	0.42	6.56	48.98	17184
31	Nectarine stone	Prunus persica	0.50	48.57	0.23	6.22	44.48	19560
32	Pea husk	Pisum sativum	1.24	39.62	1.82	6.54	50.78	15464
33	Pea plant waste	Pisum sativum	0.90	44.06	0.39	4.73	49.91	17351
34	Peach stone	Prunus persica	3.94	40.72	0.30	6.96	48.07	19590
35	Peanut shell	Arachis hypogaea	1.05	49.35	0.24	6.40	42.96	20088
36	Pepper plant waste	Capsicum	3.66	36.56	0.83	5.27	53.67	13656
37	Pistachio shell	Pistacia vera	0.11	44.69	0.18	5.16	49.87	17348
38	Plum stone	Prunus prunus	0.87	48.22	0.17	6.60	44.14	19136
39	Pomegranate peel	Punica granatum	0.69	42.19	0.33	5.11	51.68	15173
40	Potatoe plant waste	Solanum tuberosum	1.13	38.33	0.44	5.07	55.03	15070
41	Rice husk	Oryza sativa	0.21	26.69	0.17	2.88	70.05	15899
42	Rye straw	Secale cereale	1.16	40.18	0.32	6.85	51.48	17113
43	Sunflower Seed husk	Helianthus annuus	0.38	45.33	0.24	5.91	48.14	17998
44	Tomato plant waste	Solanum lycopersicum	1.19	36.63	1.48	0.68	60.01	14154
45	Vine orujillo	Vitis	1.91	44.15	0.58	5.31	48.04	17742
46	Vine shoot waste	Vitis	0.63	34.60	0.24	5.61	58.91	13292
47	Walnut shell	Juglans regia	0.22	46.97	0.10	6.27	46.44	18378
48	Wheat straw	Triticum	1.18	45.58	0.59	6.04	46.60	17344
49	Wood sawdust		0.12	45.97	0.24	5.13	48.53	18207
<i>Forest wastes</i>								
50	American oak acorn	Quercus rubra	0.60	44.68	0.18	5.98	48.55	17372
51	Black poplar bark	Populus nigra	0.42	43.25	0.34	6.33	49.66	17406
52	Black poplar wood	Populus nigra	0.18	46.19	0.56	5.70	47.36	18392

Table 1.2
Further raw data used to develop the proposed correlations.

Ref	Sample	Latin name	N	C	S	H	O	HHV
<i>Forest wastes</i>								
53	Chestnut tree chips	Castanea sativa	0.23	45.30	0.17	6.10	48.20	17485
54	Chestnut tree shaving	Castanea sativa	0.12	45.88	0.27	5.00	48.73	17616
55	Cypress fruit	Cupressus	0.35	27.81	0.18	5.70	65.96	20172
56	Eucalyptus bark	Eucalyptus	1.69	46.53	0.30	5.87	45.61	16237
57	Eucalyptus chips	Eucalyptus	0.14	44.77	0.15	6.33	48.60	16494
58	Eucalyptus fruit	Eucalyptus	1.14	46.81	0.39	5.81	45.84	18522
59	Hazelnut and alder chips	Alnus sorbus	0.40	45.47	0.20	5.94	47.99	17555
60	Horse chestnut burr	Aesculus hippocast.	0.45	53.38	0.23	7.16	38.77	17165
61	Oak acorn	Quercus robur	0.80	41.84	0.25	6.82	50.28	16165
62	Oak tree pruning	Quercus robur	0.73	37.89	0.21	5.94	55.23	17592
63	Olive tree pruning	Olea europaea	1.47	45.36	0.28	5.47	47.42	17342
64	Pine and eucalyptus chips		1.59	45.90	0.19	6.30	46.03	16987
65	Pine shaving	Pinus pinea	0.07	48.67	0.26	5.08	45.92	19793
<i>Forest wastes-leaves</i>								
66	Almond tree leaves	Prunus dulcis	2.85	43.25	0.34	5.50	48.06	17560
67	Apple tree leaves	Malus domestica	1.61	44.45	0.23	6.15	47.56	17510
68	Black poplar leaves	Populus nigra	1.03	58.30	0.35	8.41	31.92	18165
69	Cherry tree leaves	Prunus avium	1.49	45.52	0.19	6.25	46.55	17734
70	Chestnut tree leaves	Castanea sativa	2.21	47.82	0.27	6.24	43.46	18757
71	Feijoa leaves	Acca	1.23	45.28	0.20	6.03	47.25	17805
72	Hazelnut tree leaves	Corylus avellana	2.05	45.14	0.31	6.79	45.71	17870
73	Oak tree leaves	Quercus robur	3.04	46.90	0.38	5.47	44.20	18312
74	Orange tree leaves	Citrus sinensis	2.59	41.11	0.40	5.28	50.62	16170
75	Peach tree leaves	Prunus persica	2.03	59.59	0.77	9.76	27.86	18336
<i>Forest wastes-branches</i>								
76	Almond tree branches	Prunus dulcis	0.65	47.35	0.16	6.36	45.47	18351
77	Apple tree branches	Malus domestica	0.81	46.24	0.39	11.55	41.01	17821
78	Black poplar branches	Populus nigra	0.33	45.62	0.59	0.03	53.43	18411
79	Cherry tree branches	Prunus avium	0.52	46.42	0.17	6.21	46.68	19361
80	Grapevine branches	Vitis	0.76	45.00	0.46	6.95	46.83	16818
81	Horse chestnut tree br.	Aesculus hippocast.	1.05	43.71	0.43	6.27	48.54	17469
82	Kiwi branches	Actidina deliciosa	1.06	46.41	2.44	6.09	43.99	17812
83	Lemon tree branches	Citrus limon	0.54	54.74	0.33	5.72	38.68	17564
84	Medlar tree branches	Mespilus germ.	0.52	44.36	0.18	6.17	48.77	17645
85	Mimosa branches	Acacia dealbata	0.75	45.81	0.17	6.19	47.08	17752
86	Oak tree branches	Quercus robur	2.87	48.26	0.33	6.28	42.26	17717
87	Orange tree branches	Citrus sinensis	0.56	45.76	0.21	6.12	47.34	16305
<i>Energy crops</i>								
88	Gorse	Genista hirsuta	1.49	43.49	0.33	5.53	49.16	18599
89	Miscanthus	Miscanthus	0.10	47.09	0.10	6.30	46.42	18072
90	Oats and vetch	cceratonia siliqua	0.92	41.69	0.29	5.82	51.27	16661
91	Sorghum	Sorghum	0.73	40.79	0.23	4.38	53.87	11872
92	Triticale	Triticosecale	1.23	42.14	0.76	5.80	50.07	16645
<i>Cereals</i>								
93	Barley grain	Hordeum vulgare	1.79	41.59	0.35	6.08	50.18	16519
94	Maize grain	Zea mays	1.17	40.96	0.23	6.92	50.71	16429
95	Oats bran	Avena sativa	2.17	44.01	0.29	7.17	46.36	18058
96	Rye grain	Secale cereale	1.20	41.11	0.21	6.76	50.72	16141
97	Sainfoin	Onobrychis viciif.	1.80	41.68	0.57	5.90	50.05	16412
98	Soya grain	Glycine max	1.16	44.42	0.24	6.33	47.86	16711
99	Wheat grain	Triticum	0.24	49.22	0.26	6.52	43.76	16325
100	Wheat bran	Triticum	2.34	42.74	0.31	6.62	47.98	17370

located in Spain too. Every sample was air-dried to release external moisture and grinded and sieved to 1 mm particle diameter as indicated in the ASTM normative for HHV determination.

From all the available experimental databases of HHV, already published [3], enduring the use of one hundred samples with known ultimate analysis were selected, making sure to choose the same database in both parts of the research, which allows us to compare the obtained results between ultimate and proximate obtained equations (see Tables 2.1 and 2.2 where C, H, O, N, S are the weight percentage of carbon, hydrogen, oxygen, nitrogen and sulphur respectively).

2.2. Calorimetry

The experimental equipment used in this work was an IKA Werke C5000 Control calorimetric bomb, suitable for routine

HHV determinations. Determining this requires the combustion to be developed under conditions established by standard normative, in this case ASTM E-711 [20,30,31].

To perform the experiments, the 'as received' sample is grinded, sieved to 1 mm, pressed into a tablet shape to avoid sparks and incomplete combustion and then weighed.

To secure and reliable reproducibility, experiments are developed three times each, obtaining an average value of the sample which is shown in Tables 2.1 and 2.2. Obtained standard deviations are not mentioned again in this work, but they can be consulted in the original research used as database [3]. Scientific names of the plant where each sample comes from are also specified in these tables, except if the sample is a mix of unknown origin, e.g. wood pellets, to make identification easier, trying to assure data truthfulness and process reliability.

Table 2.1

Empirical equations based on ultimate analysis data selected from the cited literature (original units).

Beckman (BEC) (kJ g ⁻¹) → biomass derived oils [8]	Dulong-Petit for coals (DPC) (kJ g ⁻¹) → Coals [14,22]
$HHV = 0.352 \cdot C + 0.994 \cdot H + 0.105 \cdot (S - O)$	$HHV = 0.336 \cdot C + 1.418 \cdot H - (0.153 - 0.00072 \cdot O) \cdot O + 0.0941 \cdot S$
Boie (BOI) (kJ g ⁻¹) → hydrocarbon fuels [6,8,11,14,15]	Dulong-Petit variation (DPV) (kJ g ⁻¹) → Coals [23]
$HHV = 0.3516 \cdot C + 1.1625 \cdot H - 0.1109 \cdot O + 0.0628 \cdot N + 0.10465 \cdot S$	$HHV = 0.336 \cdot C + 1.44 \cdot H - 0.139 \cdot O + 0.105 \cdot S$
Callejón-Ferré 01 (CAL ₁) (kJ g ⁻¹) → Biomass [16]	Dulong-Berthelot (D&B) (kcal kg ⁻¹) → Coals [8,18]
$HHV = -3.147 + 0.468 \cdot C$	$HHV = 81.37 \cdot C + 345 \cdot \left[H - \left(O + N - \frac{1}{8} \right) \right] + 22.14 \cdot S$
Callejón-Ferré 02 (CAL ₂) (kJ g ⁻¹) → Biomass [16]	Francis and Lloyd (F&L) (kJ kg ⁻¹) → Biomass [24]
$HHV = -2.907 + 0.491 \cdot C - 0.261 \cdot H$	$HHV = 357.8 \cdot C + 1135.6 \cdot H + 54.9 \cdot N - 85.4 \cdot O + 119.5 \cdot S - 974$
Callejón-Ferré 03 (CAL ₃) (kJ g ⁻¹) → Biomass [16]	Friedl's Ordinary Least Squares regression model (OLS) (kJ kg ⁻¹) → Biomass [25]
$HHV = -3.393 + 0.507 \cdot C - 0.341 \cdot H + 0.067 \cdot N$	$HHV = 1.87 \cdot C^2 - 144 \cdot C - 2820 \cdot H + 68.3 \cdot C \cdot H + 129 \cdot N + 20147$
Callejón-Ferré 04 (CAL ₄) (kJ g ⁻¹) → Biomass [16]	Friedl's Partial Least Squares regression model (PLS) (kJ kg ⁻¹) → Biomass [25]
$HHV = 5.736 + 0.006 \cdot C^2$	$HHV = 5.22 \cdot C^2 - 319 \cdot C - 1647 \cdot H + 38.6 \cdot C \cdot H + 133 \cdot N + 21028$
Callejón-Ferré 05 (CAL ₅) (kJ g ⁻¹) → Biomass [16]	Friedl's average of both methods (OPL) (kJ kg ⁻¹) → Biomass [17,25]
$HHV = -5.29 + 0.493 \cdot C + 5.052/H$	$HHV = 3.55 \cdot C^2 - 232 \cdot C - 2230 \cdot H + 51.2 \cdot C \cdot H + 131 \cdot N + 20600$
Chung-Yang (CHU) (kJ g ⁻¹) → Biomass [17]	Gumz (GUM) (kJ g ⁻¹) → Coals [8]
$HHV = 0.2949 \cdot C + 0.825 \cdot H$	$HHV = 0.3403 \cdot C + 1.2432 \cdot H - 0.0628 \cdot N - 0.0984 \cdot O + 0.1909 \cdot S$
Channiwala and Parikh (C&P) (kJ g ⁻¹) → General [8]	Grummel and Davis (G&D) (kJ g ⁻¹) → Coals [8],
$HHV = 0.328 \cdot C + 1.419 \cdot H + 0.0928 \cdot S$	$HHV = (0.0152 \cdot H + 0.9875) \cdot \left[\frac{C}{3} + H - O - \frac{S}{8} \right]$
Demirbas 1997-1 (DEM ₉₇₋₁) (kJ g ⁻¹) → Biomass [18]	Jenkins 1980 (JEN ₈₀) (kJ g ⁻¹) → Biomass [8]
$HHV = (33.5 \cdot C + 142.3 \cdot H - 15.4 \cdot O)/100$	$HHV = 0.4791 \cdot C + 0.6676 \cdot H + 0.0589 \cdot O + 1.2077 \cdot S - 8.42$
Demirbas 1997-2 (DEM ₉₇₋₂) (kJ g ⁻¹) → Biomass [6,13,18,19]	Jenkins 1985 (JEN ₈₅) (kJ g ⁻¹) → Biomass [6,8]
$HHV = (33.5 \cdot C + 142.3 \cdot H - 15.4 \cdot O - 14.5 \cdot N)/100$	$HHV = 0.301 \cdot C + 0.525 \cdot H + 0.064 \cdot O - 0.763$
Demirbas 2004 (DEM ₀₄) (kcal kg ⁻¹) → Biomass [20]	Kathiravale et al. (KAT) (kJ kg ⁻¹) → Municipal solid wastes [11]
$HHV = 103.34 \cdot C - 73$	$HHV = 416.638 \cdot C - 570.017 \cdot H + 259.031 \cdot O + 598.955 \cdot N + 5829.078$
D'Huart (DHU) (kJ g ⁻¹) → Coals [8]	Lloyd and Davenport (L&D) (kJ kg ⁻¹) → Coal char [14]
$HHV = 0.3391 \cdot C + 1.4357 \cdot H + 0.0931 \cdot S - 0.1237 \cdot O$	$HHV = 357.77 \cdot C + 917.58 \cdot H - 84.51 \cdot O - 59.38 \cdot N + 111.87 \cdot S$
Dulong (DUL) (kcal kg ⁻¹) → Coals [8,10,13,16,21]	Meraz et al. (MER) (kJ kg ⁻¹) → Municipal solid wastes [12,13]
$HHV = 8080 \cdot C + 34.46 \cdot H - 4.38 \cdot O - 2250 \cdot S$	q
	$HHV = 370.8 \cdot C + 1112.4 \cdot H - 139.1 \cdot O + 317.8 \cdot N + 139.1 \cdot S$

Table 2.1 (continued)

Dulong (DUL ₂) (Btu·lb ⁻¹) → Coals [11,18]	Mott and Spooner (M&S) (kJ g ⁻¹) → Coal/wastes [8,14,26,27]
$HHV = 144.4 \cdot C + 610.2 \cdot H - 65.9 \cdot O + 0.39 \cdot O^2$	$HHV = 0.336 \cdot C + 1.418 \cdot H - 0.145 \cdot O + 0.0941 \cdot S$
Dulong (DUL ₃) (kcal kg ⁻¹) → Coals [11,14]	Ruyter (RUY) (kJ g ⁻¹) → Biomass [28]
$HHV = 78.31 \cdot C + 359.32 \cdot \left(H - \frac{O}{8}\right) + 22.14 \cdot S + 11.87 \cdot O + 5.78 \cdot N$	$HHV = 0.34 \cdot C + 1.4 \cdot H - 0.16 \cdot O$

2.3. Ultimate analysis

Ultimate analysis of samples is expressed as C, H, N, O and S percent weight content of the samples. C, H, O are the most important components of biomass. C and H are exothermically oxidized to CO₂ and H₂O, in the expected case of complete combustion so they contribute positively to HHV, while O is reduced and contributes negatively to it. The necessary O is supplied by O bonds of biomass matter, and the rest of it is taken from air injection. N is

almost totally converted to gaseous N₂ and NO_x, the latter being the last one of the most important environmental impact of biomass combustion. N₂O amounts obtained are very low in modern biomass combustion chambers. On the other hand, significant quantities of N are borne in the ashes. S contained in solid biofuels produces gaseous SO₂, which is a contaminant emission, or sulphates, which condensate on chamber walls and ashes [18,32].

These analyses are carried out using a Perkin-Elmer 2004 elemental analyzer, in CHNS mode, which enables the simultaneous

Table 2.2

Empirical equations based on ultimate analysis data selected from the cited literature (original units).

Schuster (SCH) (kJ g ⁻¹) → Coals [8]	Thipkunchod et al. 2 (THI ₂) (kJ kg ⁻¹) → Sewage sludge [13]
$HHV = (1.0632 + 1.486 \cdot 10^{-3}) \cdot \frac{C}{3} + H \cdot \frac{(O-S)}{8}$	$HHV = 425.9C - 69.8H + 181.7 \cdot O - 2277$
Seyler (SEY) (kJ g ⁻¹) → Coals [8]	Thipkunchod et al. 3 (THI ₃) (kJ kg ⁻¹) → Sewage sludge [13]
$HHV = 0.519 \cdot C + 1.625 \cdot H - 0.001 \cdot O^2 - 17.87$	$HHV = 430.2C - 186.7H - 127.4 \cdot N + 178.6 \cdot S - 184.2 \cdot O - 2379.9$
Steuer (STE) (kcal kg ⁻¹) → Coals [8,10,12,16,21,26]	Thipkunchod et al. 4 (THI ₄) (kJ kg ⁻¹) → Sewage sludge [13]
$HHV = 81 \left[C - 3 \cdot \frac{O}{8} \right] + 171 \left[\frac{O}{8} \right] + 342.5 \left(H = \frac{O}{16} \right) + 25 \cdot S$	$HHV = 491.2C - 911.4H + 117.7 \cdot O$
Sumegi (SUM) (kJ g ⁻¹) → Coals [8]	Thipkunchod et al. 5 (THI ₅) (kJ kg ⁻¹) → Sewage sludge [13]
$HHV = 0.3391 \left[C - 0.75 \cdot \frac{O}{2} + 1.444 \left(H - 0.125 \cdot \frac{O}{2} \right) \right] + 0.1047 \cdot S$	$HHV = 492.5C - 926H + 117.6 \cdot O + 19.3 \cdot S$
Sheng and Azevedo (S&A) (kJ g ⁻¹) → Biomass [6,17]	Tillman (TIL) (kJ g ⁻¹) → Biomass [8]
$HHV = 0.3259C + 3.4597$	$HHV = 0.4373C - 0.3059$
Scheuer and Kestern (S&K) (kcal kg ⁻¹) → Coals [10–12,16,21]	Tillman's modified (TIM) (kJ g ⁻¹) → Biomass [6,8]
$HHV = 81 \left[C - 3 \cdot \frac{O}{8} \right] + 342.5 \cdot H + 22.55 \cdot S + 171 \left[\frac{O}{4} \right]$	$HHV = 0.4373C - 1.6701$
Strache and Lant (S&L) (kJ g ⁻¹) → Coals [8]	Vondrecek (VON) (kJ·g ⁻¹) → Coals [8]
$HHV = 0.3383 \cdot C + 1.443 \left[H - \frac{O}{8} \right] + 0.0942$	$HHV = 0.3406C + 1.4324H - 0.1532 \cdot O + 0.1047 \cdot S$
Thipkunchod et al. 1 (THI ₁) (kJ kg ⁻¹) → Sewage sludge [13]	Wilson (WIL) (Btu lb ⁻¹) → Municipal solid wastes [6,29]
$HHV = 414.8 \cdot C - 184.1 \cdot H + 178.9 \cdot O - 2159.5$	$HHV = 140.96 \cdot C + 602.14 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 39.82 \cdot S + 42.75 \left(\frac{O}{2} \right) - 104 \cdot N + 89.29 \left(H - \frac{O}{8} \right)$

determination of the carbon, hydrogen, nitrogen, and sulphur content of organic samples, according to the Pergl-Dumas method. This involves the complete combustion of the sample and reducing it to a group of gases (CO₂, H₂O, N₂ and SO₂) which are captured, separated by frontal chromatography and finally measured by a thermal conductivity probe. As oxygen determination is not possible with this equipment, this element is determined by difference [20]. This method is used by several author's [33–36] with some differences when calculating O%, such as considering ash percentage or not. In this work, finally, Ghetti's experience [36] was followed, so oxygen apparent percentage was calculated as:

$$O = 100 - (C + H + N + S) \tag{4}$$

where O, C, H, N and S represent the mass percentage of oxygen, carbon, hydrogen, nitrogen and sulphur, respectively. Obtained data may present deviations between ±0.5% of the presented value.

2.4. Calculation

The first step consists in determining which of the parameters are more influential on the HHV estimation. With this aim in mind, Matlab's command *corrcoef* is used, to obtain *R* and *P* values. *R* is a squared matrix of correlation coefficients, having as many rows and columns as compared variables. *P* is the *p*-values matrix, the result of testing the non-correlation hypothesis. Each *p*-value is the probability of obtaining the observed correlation by hazard, its value being equal to 0 if there exists a phenomenological dependence. So, if *P*(*i,j*) is small (e.g. less than 0.05), it can be assumed that the correlation *R*(*i,j*) is significant, that means the "i" variable is related in some way with the "j" variable. These values are presented in Table 3. Using the previous criteria, the first row of the matrix shows the correlation level between HHV and C, N, H, O and S. In this way, it can be concluded that C and O are meaningful in order to ascertain HHV values. The other parameters must be considered in order of decreasing influence, that is S, N and H, but *a priori* these have slight importance in the correlation.

Following the selection of the most relevant parameters the Matlab's tool *cftool* was employed to determine linear and second order parabolic equations, using in both cases the fitting option Linear Least Squares with the robust LAR method switched on to improve the correlation. Linear combinations of C and O with other elements, in order of importance were tested too, using Matlab's command *regress*. Combinations of C and O with H were also tested, because there are quite common in coal's analysis. Finally, *Tablecurve2D* software was used to determine pure second order relations.

3. Results and discussion

Thirteen linear and second order combination were tested, and their results validated using three criteria, average absolute error (AAE), and average bias error (ABE), commonly used by several authors [6,9,13,16,37], which are relative errors. In addition to this, average absolute deviation (AAD) is shown. These three criteria are defined in the following way:

Table 3
P and R values for HLV selected from the Matlab® squared matrix.

R values					
HHV	C	N	H	O	S
1.0000	0.6779	-0.0835	0.0268	-0.6280	-0.1461
P values					
HHV	C	N	H	O	S
1.0000	0.0000	0.4089	0.7914	0.0000	0.1470

Table 4
Statistical criteria AAD, AAE and ABE for the evaluation of the tested equations.

Developed equations							
EQ.	AAD	AAE	ABE	EQ.	AAD	AAE	ABE
f(C)	1200	5.33	1.00	f(O)	558	5.96	0.50
f(C ²)	744	5.53	0.60	f(O ²)	668	5.92	0.74
f(C ² ,C)	1061	5.31	1.19	f(O ² ,O)	805	5.90	2.31
f(C,H)	783	5.55	0.63	f(O,H)	742	5.78	0.66
f(C,O)	803	5.52	0.63	f(C,O,S,N)	825	5.46	0.62
f(C,O,H)	801	5.53	0.63	f(C,O,S,N,H)	826	5.46	0.62
f(C,O,S)	840	5.44	0.62				
Equations found in bibliography							
EQ.	AAD	AAE	ABE	EQ.	AAD	AAE	ABE
BEC	2076	9.83	-4.98	KAT	5003	29.82	29.78
BOI	2042	8.93	-0.65	L&D	1881	8.00	-0.70
CAL ₁	1693	6.39	1.96	MER	2236	10.09	-3.72
CAL ₂	1697	6.60	0.39	M&S	2392	11.45	-5.89
CAL ₃	1735	6.89	-0.63	OLS	1379	6.49	2.99
CAL ₄	1966	7.43	2.57	OPS	1378	6.35	3.37
CAL ₅	3675	17.54	12.11	PLS	1366	6.32	3.51
CHU	1503	7.79	3.71	RUY	2776	14.33	-9.88
C&P	5825	33.77	32.58	SCH	2191	9.92	-3.80
DEM ₉₇₋₁	2645	13.39	-8.71	SEY	2058	9.42	-1.22
DEM ₉₇₋₂	2727	14.02	-9.56	SUM	4937	27.37	-24.42
DEM ₀₄	2191	11.81	9.86	STE	2190	9.86	-0.06
DHU	2251	10.06	1.45	S&A	1281	6.30	3.67
DUL	2691	14.27	-13.36	S&K	8570	49.72	49.70
DUL ₂	2188	10.18	4.01	S&L	3341	17.92	-14.00
DUL ₃	2243	10.54	-3.52	THI ₁	6417	37.73	37.33
DPC	2105	9.49	1.73	THI ₂	7604	44.56	44.56
DPV	2234	10.29	-2.68	THI ₃	7065	41.45	41.45
D&B	3418	18.42	-14.58	THI ₄	4810	28.54	28.03
F&L	2021	8.79	1.51	THI ₅	4791	28.43	27.90
GUM	2100	9.27	2.14	TIL	2275	12.40	10.50
G&D	2582	13.04	-8.36	TIM	1613	6.32	2.61
JEN ₈₀	3132	17.79	16.15	VON	2477	11.94	-6.49
JEN ₈₅	1692	10.18	8.56	WIL	2244	10.52	-3.33

$$AAD = \frac{1}{n} \left[\sum (HHV_{calc} - \overline{HHV}) \right] \tag{5}$$

$$AAE(\%) = \frac{1}{n} \left[\sum 100 \frac{|HHV_{calc} - \overline{HHV}|}{HHV_{exp}} \right] \tag{6}$$

$$ABE(\%) = \frac{1}{n} \left[\sum \frac{100(HHV_{calc} - \overline{HHV})}{HHV_{exp}} \right] \tag{7}$$

where *HHV_{calc}*, *HHV_{exp}* and \overline{HHV} are, respectively, the calculated, experimental and average experimental values for HHV and *n* the number of elements, just one hundred in this work. All these values, both from the developed equations and the correlations found in the literature are attached in Table 4.

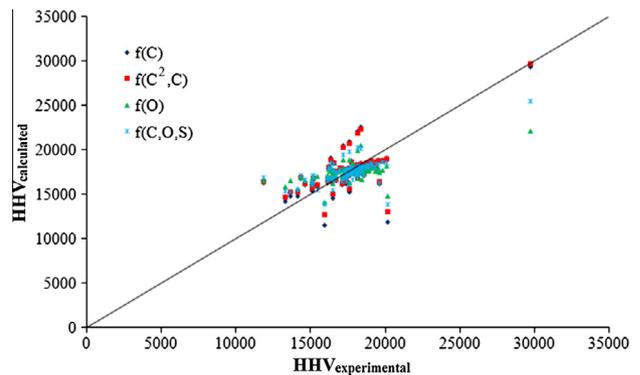


Fig. 4. Experimental HHV versus calculated HHV for the proposed equations.

As can be seen, AAD consists in an absolute value, this means non-percentage, which makes it difficult to compare results between different equations. ABE does not imply absolute values, so results may be compensated, that is to say really large positive errors may be neutralized with really large negative ones, so this does not assure the accuracy of the methods. In this way AAE criterion will be considered in this work as the most important one, and equations with low AAE as the most reliable ones. Only in the case of the same AAE value, ABE may be a complementary criterion for choice. As can be determined in Table 4, any of the developed equations presents AAE values under 6%, which can be considered as quite a good estimation for HHV. Considering that fact, four equations are finally proposed, the three with the lowest AAE (these are linear and second order polynomial versus carbon content, linear combination of carbon, oxygen and sulphur values and first order straight line versus oxygen content), and the equation presenting the lowest ABE.

$$f(C) \rightarrow HHV = 338.4C + 244.2 \tag{8}$$

$$f(C^2, C) \rightarrow HHV = 1.59C^2 + 154.5C + 7464 \tag{9}$$

$$f(C, O, S) \rightarrow HHV = 303.81C + 81.62O - 490.68S + 159.92 \tag{10}$$

$$f(O) \rightarrow HHV = -150.6O + 24660 \tag{11}$$

where C, O and S are the mass percentage of carbon, oxygen and sulphur of each sample respectively and HHV is the higher heating value in kJ kg^{-1} , which are the international units provided by the experimental equipment.

Fig. 4 presents the results obtained when representing the experimental HHV versus the calculated HHV for these four equations. As can be seen, most of the results approach the diagonal, representing perfect fit between expected and calculated data quite well. Otherwise, it can be easily detected that some group of data's approach is not so accurate. In that way, vegetable coal presents a wide dispersion between data obtained using carbon-based correlations, which perfectly fit the diagonal, and the ones obtained using oxygen-based correlations [f(O) and f(C,O,S)]. In fact these correlations may be useful by their simplicity and reliability when a direct procedure for O determination is available in the laboratory. On the other hand, peach tree and black poplar

leaves, lemon tree branches and horse chestnut burr calculated data is much more reliable for oxygen containing than for carbon-based correlations. Lastly r three other samples, cypress fruit, rice husk and sorghum present quite unexact and disperse results for all the proposed equations. All these considerations must be taken into account to determine the range of samples for which the developed equations can be accurately used.

In addition to this, the five bibliographically found equations with the best AAE (S&A, TIM, PLS, OPS, CAL₁) and ABE (STE, CAL₂, CAL₃, BOI, L&D) were selected and their results graphically compared with our four proposed correlations. These results are presented in Figure 5 showing.

AAE errors obtained by using the nine equations (the four developed by us and the five bibliographical ones that presented best average results) for each samples. As can be seen a vast majority, more or less an 80%, of the samples present AAE values under 10% and are quite homogeneous. The difference with the average results can be explained when studying the results of the remaining 20% of them, where much more disperse results can be observed. For example, when observing some samples such as black poplar leaves, cypress fruit, horse chestnut burr, lemon tree branches, peach tree leaves, rice husk, straw pellets or wheat a wide dispersion of results can be determined. In all of these cases the AAE obtained from our developed expressions improves those to be expected from the bibliographical equations. These improvements may vary from slight ones observed in straw pellets or wheat where every error are included between a 10% and a 20% to wide improvements such as the observed in black poplar leaves, cypress fruit, peach tree leaves or rice husk where errors vary from 10% to nearly a 60% in some cases. Usually, the equations that provides the best fit for the disperse samples are the ones based only on oxygen f(O) or carbon, oxygen and sulphur f(C,O,S), but for some specific cases, with high carbon content, such as vegetable coal the expressions that best fit, with an error of nearly under 1% are the ones based on carbon f(C) and f(C²,C).

On the other hand, a group of samples, such as chestnut shell, peach stone, pomegranate peel, sorghum or wood chips, present high precision but low accuracy. This means a low dispersion of predicted values among the nine tested equations but quite large errors. These samples can only be qualified as difficult to predict.

If ABE is considered, most of the samples are included in the range of $\pm 10\%$ error. A number of samples, such as apple tree

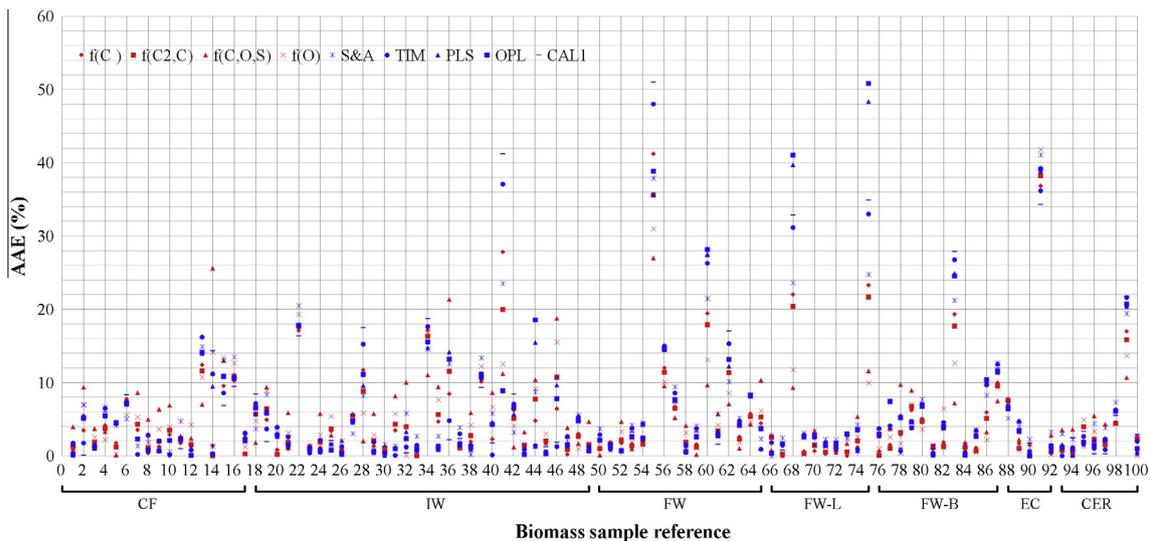


Fig. 5. Percentage AAE errors corresponding to the application of the proposed equations to the potential solid fuel biomasses (numerical references taken from Tables 1 and 2).

branches, black poplar leaves and branches, cypress fruit, grapevine waste, horse chestnut burr, lemon tree branches, peach tree leaves, rice husk, sorghum or tomato plant waste again present much worse results than the vast majority of them. The results obtained for these “complex” samples are usually better for our developed equations than for the ones obtained in the bibliography, and for C, O and S-based ones than for only C-based ones. Vegetable coal results are again much better for C-based ones, as determined in Fig. 5 useful to choose the most adequate correlation for a given group or for a single material

4. Conclusions

Our purpose is not to describe a single material, where the best equation undoubtedly would be a phenomenological model developed for the specie-sub-specie or variety – in the very frontier between Botanic and Engineering-, but to provide a general approximation to the macroscopic and global energetic evaluation of a wide range of materials dealing with the main objective of needed normalization of vegetable biomass a single combustible or, more frequently, as a commercial mix. In this case, this type of empirical wide purpose equations may be a usable tool.

Thus, this work was developed trying to obtain some reliable wide range equations to relate HHV and elemental composition for, mainly, Spanish based biomass samples and some conclusions were obtained thanks to it. The first one is that error comparison confirmed that including a high number of experimental parameters does not necessarily improve the correlation. Our equations based on five parameters (C, O, S, N and H) resulted in higher errors than the ones based on a simple parameter (C or O). In general terms, it can be assumed that both our developed equations and some of the bibliographically obtained ones produces quite good fit with most of the studied samples. Anyway, a number of “complex” samples, this is with high errors for nearly every equation, appeared. In most of these cases our developed equations-specially $f(C,S,O)$ and $f(O)$ - presented much better results than the bibliography ones, with average errors under 6%, which can be assumed as quite good taking into account the wide range and heterogeneity of the studied samples. On the other hand, high carbon content samples, such as vegetable coal, were much more accurately predicted with carbon-based equations, like $f(C)$ and $f(C^2,C)$ ones.

Acknowledgements

PSE-ARFRISOL, Ref. PS-120000-2005-1, is a scientific-technologic project qualified as Strategic by 2004-07 Spanish National Plan of Research, Development and Diffusion, co-financed by the European Regional Development Funds and the Spanish Science and Education Ministry. We must acknowledge all members of the PSE-ARFRISOL partnership for their cooperation.

We also wish to thank many companies such as Pellets Asturias, Factor Verde, Molygrasa, Dibiosur, Enfosur, Acciona, Nutral Arrocerías Dorado, CarsanBio, Parque Verde, Viñadecanes Vinos, la Cooperativa Agrícola de Cangas del Narcea, Vino de la Tierra de Cangas, Gebio, Aragonesa Bioenergía and Cafés El Gallego for their disinterested collaboration supplying most of the necessary samples of the different biomasses.

References

[1] Sáez Angulo F, Martínez García JM. Emisiones en la combustión de biomasa y el medio ambiente. *Energía* 2001;161:75–83.

- [2] Gil MV, Casal D, Pevida C, Pis JJ, Rubiera F. Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion. *Bioresource Technol* 2010;101:5601–8.
- [3] García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. *Bioresource Technol* 2012;103:249–58.
- [4] Shen DK, Gu S, Luo KH, Bridgewater AV, Fang MX. Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment. *Fuel* 2009;88:1024–30.
- [5] García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. Study of main combustion characteristics for biomass fuels used in boilers. *Fuel Process* 2012;103:16–26.
- [6] Sheng C, Azevedo JLT. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. *Biomass Bioenerg* 2005;28:499–507.
- [7] Camps M, Marcos F. Los biocombustibles. Madrid: Mundiprensa; 2001.
- [8] Channiwala SA, Parikh PP. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel* 2002;81:1051–63.
- [9] Parikh J, Channiwala SA, Ghosal GK. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. *Fuel* 2005;84:487–94.
- [10] Abu-Qudais M, Abu-Qdais HA. Energy content of municipal solid waste in Jordan and its potential utilization. *Energy Convers Manage* 2000;41:983–91.
- [11] Kathiravale S, Yunus MNM, Sopian K, Samsuddin AH, Rahman RA. Modeling the heating value of municipal solid waste. *Fuel* 2003;82:1119–25.
- [12] Meraz L, Domínguez A, Kornhauser I, Rojas F. A thermochemical concept-based equation to estimate waste combustion enthalpy from element composition. *Fuel* 2003;82:1499–507.
- [13] Thipkhanthod P, Meeyoo V, Rangsunvigit P, Kitiyanan B, Siemanond K, Rirksomboon T. Predicting the heating value of sewage sludges in Thailand from proximate and ultimate analyses. *Fuel* 2005;84:849–57.
- [14] Mason DM, Ghandi K. Formulas for calculating the heating value of coal and coal char: development, tests and use. *Fuel Process Technol* 1983;7:11–22.
- [15] Jain SR, Sundararaja R. New method of calculating calorific values from elemental compositions of fossil fuels. *Fuel* 1981;60:1079–82.
- [16] Callejón-Ferré AJ, Velázquez-Martí B, López-Martínez JA, Manzano-Agugliaro F. Greenhouse crop residues: energy potential and models for the prediction of their higher heating value. *Renew Sustain Energy Rev* 2011;15:948–55.
- [17] Yin CY. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. *Fuel* 2011;90:1128–32.
- [18] Demirbas A, Gullu D, Çağlar A, Akdeniz F. Estimation of calorific values of fuels from lignocellulose. *Energy Sources* 1997;19:765–70.
- [19] Demirbas A. Calculation of higher heating values of biomass fuels. *Fuel* 1997;76:431–4.
- [20] Demirbas A. Combustion characteristics of different biomass fuels. *Prog Energy Combust Sci* 2004;30:219–30.
- [21] Cho KW, Park HS, Kim KH, Lee YK, Lee KH. Estimation of the heating value of oily mill sludges from steel plant. *Fuel* 1995;74:1918–21.
- [22] Selvig WA, Wilson IH. Calorific value of coal. In: Lowry HH, editor. *Chemistry of coal volume 1*. New York: Wiley; 1945. p. 139.
- [23] Ali Khan MZ, Abu Gararah ZH. New approach for estimating energy content of municipal solid waste. *J Environ Eng*. 1991;117:376–80.
- [24] Cordero T, Márquez F, Rodríguez-Mirasol J, Rodríguez JJ. Predicting heating values of lignocellulosic and carbonaceous materials from proximate analysis. *Fuel* 2001;80:1567–71.
- [25] Friedl A, Padouvas E, Rotter H, Varmuza K. Prediction of heating values of biomass fuels from elemental composition. *Anal Chim Acta* 2005;544:191–8.
- [26] Batra VS, Urbonaitė S, Svensson G. Characterization of unburned carbon in bagasse fly ash. *Fuel* 2008;87:2972–6.
- [27] Mott RA, Spooner CE. The calorific value of carbon in coal: the Dulong relationship. *Fuel* 1940;19:226–31.
- [28] Zanzi R, Sjöström K, Björnbom E. Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature. *Biomass Bioenerg* 2002;23:357–66.
- [29] Wilson DL. Prediction of heat of combustion of solid wastes from ultimate analysis. *Environ Sci Technol* 1972;6:1119–21.
- [30] Marcos F. Caracterización energética de la biomasa de chopo (*Populus x euramericana* I-214) en turnos muy cortos. Dpto. de ingeniería forestal: ETSIM, Universidad Politécnica de Madrid; 2006.
- [31] Soler A, Gómez D, Rubio M. Caracterización de residuos agrícolas del sureste español como biomásas energéticas. *Ing Quim* 1981;45:73–8.
- [32] Obernberger I, Thek G. Physical characterization and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behavior. *Biomass Bioenerg* 2004;27:653–69.
- [33] Strezov V, Moghtaderi B, Lucas JA. Computational calorimetric investigation of the reactions during thermal conversion of wood biomass. *Biomass Bioenerg* 2004;27:459–65.
- [34] Obernberger I, Brunner T, Bärnthaler G. Chemical properties of solid biofuels-significance and impact. *Biomass Bioenerg* 2006;30:973–82.
- [35] García-Pérez M, Chaala A, Pakdel H, Kretschmer D, Roy C. Vacuum pyrolysis of softwood and hardwood biomass. Comparison between product yields and bio-oil properties. *J Anal Appl Pyrolysis* 2007;78:104–16.
- [36] Ghatti O, Ricca L, Angelini L. Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. *Fuel* 1996;75:565–73.
- [37] Ahmaruzzaman M. Proximate analyses and predicting HHV of chars obtained from cocracking of petroleum vacuum residue with coal, plastics and biomass. *Bioresour Technol* 2008;99:5043–50.



Contents lists available at ScienceDirect

Fuel

journal homepage: www.elsevier.com/locate/fuel

Spanish biofuels heating value estimation. Part II: Proximate analysis data



Roberto García, Consuelo Pizarro*, Antonio G. Lavín, Julio L. Bueno

Department of Chemical Engineering and Environmental Technology, Faculty of Chemistry, University of Oviedo, Julián Clavería s/n, 33006 Oviedo, Spain

HIGHLIGHTS

- Higher heating value is an important parameter to characterize biomass as a fuel.
- Data for 100 samples was experimentally determined.
- Equations to correlate ultimate and proximate analysis data and HHV were developed.
- Obtained experimental errors were under 5% in every case.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 May 2012

Received in revised form 25 July 2013

Accepted 15 August 2013

Available online 6 September 2013

Keywords:

Biomass

Higher heating value

Ultimate analysis

Proximate analysis

ABSTRACT

Biomass is widely reported as a non-homogeneous fuel, with properties varying depending on its origin or the geographical region where it is obtained. Because of that, the development of predictive equations which are specific for the characteristics of certain regions' biomass is recommended. In this work, some correlations were obtained to relate the higher heating value (HHV) of a hundred Spanish-based biomass samples to their proximate analysis data. Some hybrid equations, using both proximate and ultimate analysis data are also proposed. Carbon, oxygen, ash and fixed carbon contents proved to be the most important values, while including moisture greatly improves them. As a result four equations were obtained with errors close to 5% for the tested samples, which representing a contribution to low cost routines to estimate and normalize the characterization of single or composed solid biofuels.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In the current world energy scene, biomass presents some advantages, such as its neutrality concerning greenhouse emissions, its autonomy as a resource, avoiding dependence on foreign producers, its low NO_x and SO₂ emissions and its economic competitiveness with traditional fossil fuels [1,2]; that make it an attractive feedstock to effectively supply an important part of the huge energy demand.

Biomass sources may vary from sawdust to peach stone or maize grain originating in diverse kinds of industry, such as wood transformation, food conservation or crop wastes processing. Taking into account this heterogeneity, biomass characterization is needed to predict its behavior when used as a fuel.

Biomass properties can be classified into physical, chemical and thermal. While physical ones are to be studied by us in future works, chemical ones (such as ultimate and proximate analysis) are related in this work to a thermal one, that is higher heating

value (HHV), probably the characteristic that better defines the suitability of solid biomass as a fuel.

In this way, **proximate analysis** refers to the moisture, ash, volatile matter and fixed carbon (or char) content, usually expressed in mass percentage, of the sample (see Fig. 1), while ultimate analysis measures the elemental composition of the sample in carbon, hydrogen, nitrogen, oxygen and sulphur (C, H, N, O and S) also in mass percentage.

As Fig. 2 shows, total moisture content (M) has two main contributions, one intrinsic and another extrinsic. Intrinsic or inherent moisture of a given substance is a thermodynamic property that depends on temperature and partial pressure of water in the environment. In complex materials such as the ones studied here, morphological and textural properties must be taken into account in order to interpret not only free and slight bounded moisture but slight variations in the shape of the equilibrium S-type curve. Water activity and thus, the temperature required for its removal depends on the water's degree of linking to the material: chemical bond, surface adsorption, or capillarity. Free moisture, or so called unbounded water under saturation conditions, can be physically removed by centrifugation, percolation or drainage, while linked moisture requires thermodiffusional procedures, such as transfer

* Corresponding author. Tel.: +0034 985 103438; fax: +0034 985 103434.

E-mail address: pizarroconsuelo@uniovi.es (C. Pizarro).

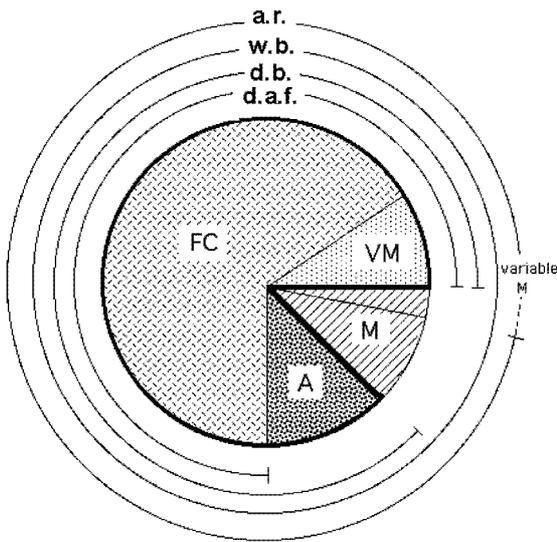


Fig. 1. Proximate fractions of biomass: (a.r.) As received, (w.b.) wet base at laboratory conditions; (d.d.) dry base, (d.a.f.) dry ash free base; (FC) fixed carbon, (VM) volatile matter; (A), inerts as ash after incineration; (M) specified moisture content as a.r. or w.b.

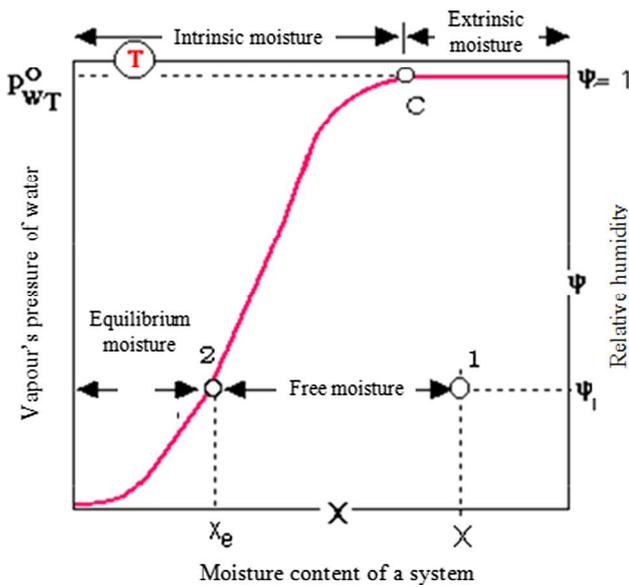


Fig. 2. Different kinds of moisture present in a sample.

to equilibrium at room temperature or above boiling temperature, that is in the range between 100 and 120 °C. Thus, sample moisture can be determined and expressed in three different conditions, as received (a.r.), that is with the moisture content at which the sample arrives to the laboratory, dry base (d.b.) after total moisture release and dry ash free (d.a.f.), or without moisture and ash [3]. The significant mass fractions (x) or mass relations (X) may be defined and calculated as habitually:

$$X = \frac{m_m}{m_d} = \frac{m_w - m_d}{m_d} \quad (1)$$

$$x_d = \frac{m_d}{m_w} = \frac{1}{1 + X} \quad (2)$$

where; m_m , m_w and m_d are, respectively the weight of the sorbed water and the weights of sample at wet (w.b.) and dry base(d.b.), as shown in Fig. 1.

The knowledge of biomass moisture is essential to determine the most adequate conversion technology for each case, i.e. thermal conversion processes require low moisture levels. In addition to this, moisture greatly affects fuel combustion behavior, plant management and design, since high moisture levels require a lot of energy for vaporization and they also produce high volumes of fumes due to inefficient combustion and supposed grinding problems for raw matter, which means higher energy consumption in pretreatment.

1.1. Moisture (M)

Moisture (M) adds non valuable weight to the fuel, so it decreases its effective bulk density, increasing transport costs and storing size. As evaporation is an endothermic process, moisture decreases fuel's useful energy content and combustion temperatures and, therefore, combustion's quality and efficiency.

High moisture content in fuels requires higher drying residence times, that implies larger chambers, affecting the entire design of the combustion system. Besides these facts, humidity increases the microbial respiration, decreasing fuels' physical quality, especially durability. In summary, it can be said that high moisture levels need larger equipment, creating more maintenance difficulties, decreasing combustion efficiency and increasing the process cost.

1.2. Volatile matter (VM)

Volatile matter (VM) can be considered as the fuel fraction (except moisture) released when it is heated at high temperature in the absence of air. It can come from the organic or inorganic yield of the biomass and is formed by a combustible part (gaseous C_xH_y , CO or H_2) and a non-combustible fraction (CO_2 , SO_2 , NO_x , H_2O and SO_3). Volatile matter influences the thermal decomposition and the plant design. High volatile contents make ignition easier at low temperatures, implying high reactivity and enriching the combustion process.

1.3. Fixed or non-combined carbon (FC)

Fixed or non-combined carbon (FC) is the fraction remaining after volatile matter is completely released, excluding ash and moisture, that burns forming char [4]. VM/FC ratio increases the degree of reactivity of the biomass. The higher this factor, the easier the ignition, and the lower the residence stage until combustion is completed.

1.4. Ash (A)

Ash (A) is the inorganic waste that remains after fixed carbon combustion. This parameter is influential in transport, handling and process costs. It affects the dust emissions, ash manipulation and combustion technology chosen, since it decreases HHV and combustion yield because of losses by poor combustion. High ash levels may generate slag deposits, creating higher thermal resistance to heat transfer and requiring more expensive equipment maintenance. In addition to this, depending on its composition, erosion may originate in chambers. Waste disposal and reuse may also be affected by composition, and in some cases these wastes can be used as fertilizers or in the concrete industry.

A first part of this work was focused on **ultimate analysis**. This consists in determining the carbon, hydrogen, nitrogen, oxygen and sulphur elementary composition of the studied samples, affecting higher heating value (HHV), gaseous emissions and ash composition of fuels. C, H and O are the most substantial components of biomass; high H/C ratio implies a high volatile content, while high O/C ratio implies a low volatile matter content [5], so C and H positively contribute to HHV, while O does so negatively.

Table 1.1

Empirical equations based on proximate analysis data selected from the cited literature (original units).

Akkaya(AKK) (kJ g ⁻¹) → coal [7] HHV = 33.078-0.72·(M/100)+0.012·(M/100) ² -1.163·(M/100) ³ -0.342·(Ash/100) ²	Kucukbayrak (KUC) (kJ g ⁻¹) → coal [15,16,21] HHV = 75.56-1.3·(VM + Ash)+7.03 × 10 ⁻³ ·(VM + Ash) ²
Bento (BEN) (kcal kg ⁻¹) → wastes [8-10] HHV = (44.75·VM-5.85·M + 21.2)	Kathiravale 1 (KAT ₁) (kJ kg ⁻¹) → municipal solid waste [9] HHV = 356.248·VM-6998.497
Callejón-Ferré 1 (CAL ₁) (kJ g ⁻¹) → biomass [11] HHV = (20.086-0.261·Ash)	Kathiravale 2 (KAT ₂) (kJ kg ⁻¹) → municipal solid waste [9] HHV = 356.047·VM-118.035·FC-5600.613
Callejón-Ferré 2 (CAL ₂) (kJ g ⁻¹) → biomass [11] HHV = (-13.173 + 0.416·VM)	Majumder (MAJ) (kJ g ⁻¹) → coal [17] HHV = -0.03·Ash-0.11·M + 0.33·VM + 0.35·FC
Callejón-Ferré 3 (CAL ₃) (kJ g ⁻¹) → biomass [11] HHV = -2.057-0.092·Ash + 0.279·VM	Parikh (PAR) (kJ g ⁻¹) → solid fuels [13,16-18] HHV = 0.3536·FC + 0.1559·VM-0.0078·Ash
Chang 1 (CHA ₁) (kcal kg ⁻¹) → municipal solid wastes [8,12] particles > 100 mm HHV = 6295.7-64.05·M	Schuster (SCH) (kJ g ⁻¹) → coal [16] HHV = 4.183 × 10 ⁻³ ·(8000 + VM·(70-1.65·VM))
Chang 2 (CHA ₂) (kcal kg ⁻¹) → municipal solid wastes [8,12] particles 25-100 mm HHV = 5112.0-52.08·M	Sheng and Azevedo 1 (S&A ₁) (kJ g ⁻¹) → biomass [17] HHV = -3.0368 + 0.2218·VM + 0.2601·FC
Chung-Yang (CHU) (kJ g ⁻¹) → biomass [13] HHV = 0.1905·VM + 0.2521·FC	Sheng and Azevedo 2 (S&A ₂) (kJ g ⁻¹) → biomass [17] HHV = 19.914-0.2324·Ash
Cordero 1 (COR ₁) (kJ g ⁻¹) → biomass/coal [8,13-18] HHV = 0.3543·FC + 0.1708·VM	Thipkhunthod 1 (TH ₁) (kJ kg ⁻¹) → sewage sludge [8] HHV = 259.83·(VM + FC)-2454.76
Cordero 2 (COR ₂) (kJ g ⁻¹) → biomass/coal [8,13,14,18] HHV = 35.430-183.5·VM-354.3·Ash	Thipkhunthod 2 (TH ₂) (kJ kg ⁻¹) → sewage sludge [8] HHV = 255.75·VM + 283.88·FC-2386.38
Demirbas 1 (DEM ₁) (kJ g ⁻¹) → biomass [6,8,15-17] HHV = 0.196·FC + 14.119	Thipkhunthod 3 (TH ₃) (kJ kg ⁻¹) → sewage sludge [8] HHV = 278.07·(VM + FC)-50.44·M -2875.52
Demirbas 2 (DEM ₂) (kJ g ⁻¹) → biomass [6,8,17,18] HHV = 0.312·FC + 0.1534·VM	Thipkhunthod 4 (TH ₄) (kJ kg ⁻¹) → sewage sludge [8] HHV = 219.98·VM + 327.44·FC-68.39·M
Goutal (GOU) (kcal kg ⁻¹) → coal [8,9,16,19] HHV = 82·FC + a VM	Thipkhunthod 5 (TH ₅) (kJ kg ⁻¹) → sewage sludge [8] HHV = 276.04·VM + 289.70·FC-51.45·M-2847.53
Jimenez and Gonzalez (J&G) (kJ g ⁻¹) → biomass [8,13-18,20] HHV = -10.81408 + 0.3133·(VM + FC)	Traditional method (TRA) (kcal kg ⁻¹) → wastes [9,10] HHV = 45·MV-6·M

N and S are precursors for environmentally non-friendly gaseous emissions such as NO_x and SO₂. On the other hand, significant quantities of N are linked to the ashes [4,6]. There some equations were introduced relating higher heating value with ultimate analysis data of a hundred Spanish-based biomass samples.

This paper, and the data shown here, deals with the second part of a global work. In this part, new empirical equations have been proposed relating HHV only with proximate analysis data, and some hybrid equations relating HHV with both proximate and ultimate analysis data, making a comparative study of them with

Table 1.2

Further empirical equations based on proximate analysis data selected from the cited literature (original units).

Boie (BOI) (kJ g ⁻¹) → hydrocarbon fuels [22] HHV = (1-M/100)·(-0.3517·C-1.1625·H + 0.1109·O-0.0628·N-0.1109·S)	Graboski and Bain (G&B) (kJ kg ⁻¹) → biomass [17,23,24] HHV = 0.328·C + 1.4306·H-0.0237·N + 0.0929·S-(1-Ash/100)·(40.11·H/C) + 0.3466
Callejón-Ferré 4 (CAL ₄) (kJ g ⁻¹) → biomass [11] HHV = -1.563-0.0251·Ash + 0.475·C-0.385·H + 0.102·N	Grummel and Davis (G&D) (Btu lb ⁻¹) → coal [25] HHV=[654.3·H/100-Ash]·[C/3 + H-O/8 - S/8]
Callejón-Ferré 5 (CAL ₅) (kJ g ⁻¹) → biomass [11] HHV = -0.465-0.0342·Ash-0.019·VM + 0.483·C-0.388·H + 0.124·N	International Energy Agency (IEA) (kJ g ⁻¹) → coal [6,24-26] HHV = 0.3491·C + 1.1783·H-0.0151·N + 0.1005·S-0.1034·O-0.0211·Ash
Callejón-Ferré 6 (CAL ₆) (kJ g ⁻¹) → biomass [11] HHV = -0.603-0.033·Ash-0.019·VM + 0.485·C-0.380·H + 0.124·N + 0.030·S	Institute Gas Technology (IGT) (kJ kg ⁻¹) → coals O > 15% [Milne 1978, 3, 9, 17, 26] HHV = 0.341·C + 1.322·H-0.12·O-0.12·N + 0.0686·S-0.0153·Ash
Callejón-Ferré 7 (CAL ₇) (kJ g ⁻¹) → biomass [11] HHV = -1.642-0.024·Ash + 0.475·(C + N)-0.376·(H + N)	Lloyd-Davenport (L&D) (kJ g ⁻¹) → liquid fossil fuels [22] HHV = (1-M/100)·(-0.3578·C-1.1357·H + 0.0845·O-0.0594·N-0.1119·S)
Callejón-Ferré 8 (CAL ₈) (kJ g ⁻¹) → biomass [11] HHV = -0.417-0.012·VM-0.035·(Ash + C)+0.518·(C + N)-0.393·(H + N)	Mason and Gandhi 1 (M&G ₁) (Btu lb ⁻¹) → coal/coal char [25] HHV = 146.58·C + 568.78·H + 29.4·S-6.58·Ash-51.53·(O + N)
Callejón-Ferré 9 (CAL ₉) (kJ g ⁻¹) → biomass [11] HHV = 9.756-309.454·VM ⁻¹ + 6.164·H ⁻¹ + 0.006·C ²	Mason and Gandhi 2 (M&G ₂) (Btu lb ⁻¹) → coal/coal char [27] HHV = 198.11·C + 620.31·H + 80.93·S + 44.95·Ash-5153
Callejón-Ferré 10 (CAL ₁₀) (kJ g ⁻¹) → biomass [11] HHV = 4.622 + 7.912·H ⁻¹ -0.001·Ash ² + 0.006·C ² + 0.018·N ²	Meraz (MER) (kJ g ⁻¹) → wastes [22] HHV = (1-M/100)·(-0.3708·C-1.1124·H + 0.1391·O-0.3178·N-0.1391·S)
Callejón-Ferré 11 (CAL ₁₁) (kJ g ⁻¹) → biomass [11] HHV = 23.668-7.032·H-0.002·Ash ² + 0.005·C ² + 0.771·H ² + 0.019·N ²	Mott and Spooner (M&S) (Btu lb ⁻¹) → coal/wastes [25]. For O > 15% HHV = 144.54 C + 610.2 H + 40.5 S-[65.8-30.96·O/100 -Ash] O
Callejón-Ferré 12 (CAL ₁₂) (kJ g ⁻¹) → biomass [11] HHV = 8.725 + 0.0007·(Ash ² ·H)+0.0004·(VM ² ·H)+0.0002·(C ² ·N)-0.014·(H ² ·Ash)+0.626·(S ² ·A)-3.692·(S ² ·N)	Scheuer-Kestner (S&K) (kcal kg ⁻¹) → coal [9,10] HHV = 81·(C-3·O/4) + 342.5·H + 22.5·S-57.3·O/4 - 6 (9·H + M)
Callejón-Ferré 13 (CAL ₁₃) (kJ g ⁻¹) → biomass [11] HHV = 86.191-2.051·Ash-1.781·C-237.722·Ash ⁻¹ + 0.030·Ash ² + 0.025·C ² + 0.026·N ²	Sheng and Azevedo 3 (S&A ₃) (kJ g ⁻¹) → biomass [17] HHV = -1.3675 + 0.3137·C + 0.7009·H + 0.0318·O! (where O! = 100·C-H-Ash)
Callejón-Ferré 14 (CAL ₁₄) (kJ g ⁻¹) → biomass [11] HHV = 101.450-2.197·Ash + 0.0282·C ² + 0.172·(A + N)-2.156·(VM + N)-230.927·(C + N)+0.029·(C + S)	Steuer (STE) (kcal kg ⁻¹) → municipal solid waste [9,10] HHV = 81·(C-3·O/8) + 57.3·O/8 + 345·(H-O/10) + 25·S - 6 (9·H + M)
Channiwala-Parikh (C&P) (kJ g ⁻¹) → general [13,17,23] HHV = 0.3491·C + 1.1783·H + 0.1005·S-0.1034·O-0.0151·N-0.0211·Ash	Wilson (WIL) (kJ g ⁻¹) → Municipal solid waste [22] HHV=(1-M/100)·(-0.3279·C-1.5330·H + 0.1668·O + 0.0242·N-0.0928·S)
Dulong (DUL) (kcal kg ⁻¹) → coal [9,10] HHV = 81·C + 342.5·(H-O/8) + 22.5·S - 6 (9·H-M)	

respect to others previously mentioned in the bibliography, as compiled in Tables 1.1 and 1.2.

When considering some of the most well known biomass free databases, such as BFIN [28], BIOBIB [29], Phyllis database [30] or Biodat [31], an observed common characteristic is that they are complete, with a large number of samples, but focused on biomasses characteristic of the geographical region where the database is developed, and as it is known, a same sample may have different characteristics depending on the place it is obtained from. Because of this the most innovative and useful contribution of this work is that it considers Spanish native samples, making the developed equations more accurate, reliable and specific for this country's biomass, and showing the sensitiveness of empirical adjustment parameters to these singularities.

2. Material and methods

2.1. Samples

A database of a hundred samples was used, shown in Tables 2.1 and 2.2, and taken from previous articles by this group [2], trying to cover the wide range of biomass solid biofuels, such as commercial fuels (CF), industry wastes (IW), a group which includes both agricultural herbaceous and woody wastes, forest wastes (FW), which includes leaves (FW-L) and branches (FW-B), energy crops (EC) and cereals (CER), obtained from a number of suppliers for commercial fuels, some agro-industries or agricultural cooperatives all around Spain. Complete data, with standard deviations to assure reproducibility are given in a wider database in previous works [2].

Table 2.1

1. Raw data used to develop the proposed empirical equations.

Ref	Sample	Latin name	M	A	VM	FC	HHV
<i>Commercial fuels</i>							
1	Almond shell	<i>Prunus dulcis</i>	8.68	2.2	82	15.8	18275
2	Beetroot pellets	<i>Beta vulgaris</i>	12.5	9	76	15.0	15095
3	Briquette		5.84	0.8	85	14.2	18498
4	Holm oak branch chips	<i>Quercus ilex</i>	11.1	7.4	74.9	17.7	17181
5	Olive stone	<i>Olea europaea</i>	11	1.4	78.3	20.4	17884
6	Pine and pine apple leaf pellets		8.2	3.2	75	21.8	18147
7	Pine chips	<i>Pinus pinea</i>	10.25	0.6	81.6	17.8	19427
8	Pine cone leaf	<i>Pinus pinea</i>	9.14	1.3	80	18.7	18633
9	Pine kernel shell	<i>Pinus pinea</i>	8.33	2.7	77.6	19.7	18893
10	Pine pellets	<i>Pinus pinea</i>	6.75	1.3	83.5	15.2	18840
11	Pinne cone heart	<i>Pinus pinea</i>	23.1	3.5	66	30.5	16440
12	Sawdust		11.3	1.6	81	17.4	18016
13	Straw pellets (grass)		7.3	9.8	79	11.2	16584
14	Vegetal coal		5.29	5.9	26	68.1	29712
15	Vine shoot chips	<i>Vitis</i>	22	9.7	66	24.3	14631
16	Wood chips		25.6	1.5	68.6	29.9	15162
17	Wood pellets		7.7	1.3	82	17.1	18218
<i>Industrial wastes</i>							
18	Barley straw	<i>Hordeum vulgare</i>	9.8	6.1	77.9	16.0	17369
19	Bean husk	<i>Vicia faba</i>	9.99	8.0	74	18.2	15114
20	Building wastes chips		7.9	0.8	86	13.2	18279
21	Cherry stone	<i>Prunus avium</i>	7.57	0.87	85	14.1	19069
22	Chestnut shell	<i>Castanea sativa</i>	24.4	3.9	67	29.1	14310
23	Cocoa beans husk	<i>Theobroma cacao</i>	8.8	9.96	69	21.0	17313
24	Coconut shell	<i>Areccae/palmae</i>	8.6	1.4	79.2	19.4	18875
25	Coffee husk	<i>Coffea</i>	9.6	5.8	76.2	18.0	18326
26	Corn cob	<i>Zea mays</i>	7	2.4	83	14.6	17692
27	Date stone	<i>Phoenix dactylif</i>	9.4	1.4	82	16.6	18150
28	Grapevine waste	<i>Vitis</i>	11.16	13.3	73	13.7	16467
29	Hazelnut shell	<i>Corylus avellana</i>	8.74	2.2	77	20.8	18872
30	Lemon rind	<i>Citrus limon</i>	10.4	9.7	73.2	17.1	17184
31	Nectarine stone	<i>Prunus persica</i>	8.2	1.1	76	22.9	19560
32	Pea husk	<i>Pisum sativum</i>	11.8	4.5	83	12.5	15464
33	Pea plant waste	<i>Pisum sativum</i>	8.7	5.8	78	15.9	17351
34	Peach stone	<i>Prunus persica</i>	8.55	0.5	75.6	23.9	19590
35	Peanut shell	<i>Arachis hypogaea</i>	5.1	2.5	81	16.5	20088
36	Pepper plant waste	<i>Capsicum</i>	7.94	22.9	73.1	4.0	13656
37	Pistachio shell	<i>Pistacia vera</i>	8.75	1.3	82.5	16.2	17348
38	Plum stone	<i>Prunus prunus</i>	9.13	1.8	77	21.2	19136
39	Pomegranate peel	<i>Punica granatum</i>	14	6.8	68	25.2	15173
40	Potatoe plant waste	<i>Solanum tuberosum</i>	9.9	15.8	69	14.7	15070
41	Rice husk	<i>Oryza sativa</i>	7.27	13.7	73	13.3	15899
42	Rye straw	<i>Secale cereale</i>	8.7	3.2	79.9	16.9	17113
43	Sunflower Seed husk	<i>Helianthus annuus</i>	8.2	1.9	80	18.1	17998
44	Tomato plant waste	<i>Solanum lycopersicum</i>	10.2	16.2	78	6.0	14154
45	Vine orujillo	<i>Vitis</i>	9.5	12.7	79	8.3	17742
46	Vine shoot waste	<i>Vitis</i>	31.4	4.1	64	31.9	13292
47	Walnut shell	<i>Juglans regia</i>	8.7	2.30	79.0	18.7	18378
48	Wheat straw	<i>Triticum</i>	7.7	5.3	76	18.2	17344
49	Wood sawdust		9.2	0.6	83	16.4	18207
<i>Forest wastes</i>							
50	American oak acorn	<i>Quercus rubra</i>	8.92	3.2	74	22.8	17372
51	Black poplar bark	<i>Populus nigra</i>	9.8	8.0	71	20.8	17406
52	Black poplar wood	<i>Populus nigra</i>	7.18	1.5	86	12.3	18392

Table 2.2

2. Further raw data used to develop the proposed empirical equations.

Ref	Sample	Latin name	M	A	VM	FC	HHV
<i>Forest wastes</i>							
53	Chestnut tree chips	<i>Castanea sativa</i>	9.83	1.3	78.2	20.5	17485
54	Chestnut tree shaving	<i>Castanea sativa</i>	8.35	0.4	79	20.6	17616
55	Cypress fruit	<i>Cupressus</i>	10.3	4.7	71.8	23.5	20172
56	Eucalyptus bark	<i>Eucalyptus</i>	8.6	6.2	77	16.8	16237
57	Eucalyptus chips	<i>Eucalyptus</i>	11	1.9	79	19.1	16494
58	Eucalyptus fruit	<i>Eucalyptus</i>	11.7	4.7	73.6	21.7	18522
59	Hazelnut and alder chips	<i>Alnus sorbus</i>	9.5	5	77	18.0	17555
60	Horse chestnut burr	<i>Aesculus hippocast.</i>	9.2	5.4	70	24.6	17165
61	Oak acorn	<i>Quercus robur</i>	11.9	2.6	75.1	22.3	16165
62	Oak tree pruning	<i>Quercus robur</i>	9.8	4.3	77	9.8	17592
63	Olive tree pruning	<i>Olea europaea</i>	8.7	13	78	9.0	17342
64	Pine and eucalyptus chips		13.4	3.6	71.6	24.8	16987
65	Pine shaving	<i>Pinus pinea</i>	9.2	0.8	85	14.2	19793
<i>Forest wastes-leaves</i>							
66	Almond tree leaves	<i>Prunus dulcis</i>	7.5	9.3	87.19	3.5	17560
67	Apple tree leaves	<i>Malus domestica</i>	9.3	12	71.9	16.1	17510
68	Black poplar leaves	<i>Populus nigra</i>	9.4	7.8	71.2	21.0	18165
69	Cherry tree leaves	<i>Prunus avium</i>	10.4	7.4	71	21.6	17734
70	Chestnut tree leaves	<i>Castanea sativa</i>	8.2	4.9	72.41	22.7	18757
71	Feijoa leaves	<i>Acca</i>	6.9	6.7	71.2	22.1	17805
72	Hazelnut tree leaves	<i>Corylus avellana</i>	9.1	8	79	13.4	17870
73	Oak tree leaves	<i>Quercus robur</i>	9.1	3.8	72	24.2	18312
74	Orange tree leaves	<i>Citrus sinensis</i>	9.2	15.4	73.2	11.4	16170
75	Peach tree leaves	<i>Prunus persica</i>	7.44	10.2	75	14.7	18336
76	Almond tree branches	<i>Prunus dulcis</i>	7.1	5.4	75.6	19.0	18351
<i>Forest wastes-branches</i>							
77	Apple tree branches	<i>Malus domestica</i>	7.7	5	74	21.0	17821
78	Black poplar branches	<i>Populus nigra</i>	8.4	4	89	18.4	18411
79	Cherry tree branches	<i>Prunus avium</i>	7.7	4.4	74	21.5	19361
80	Grapevine branches	<i>Vitis</i>	10.4	7.6	71.5	20.9	16818
81	Horse chestnut tree br.	<i>Aesculus hippocast.</i>	8.8	6.9	73.5	19.6	17469
82	Kiwi branches	<i>Actidina deliciosa</i>	8.2	4.5	74.0	21.5	17812
83	Lemon tree branches	<i>Citrus limon</i>	8.4	4.7	76.7	18.6	17564
84	Medlar tree branches	<i>Mespilus germ.</i>	9.9	8.4	74	17.6	17645
85	Mimosa branches	<i>Acacia dealbata</i>	8.28	4	75	21.0	17752
86	Oak tree branches	<i>Quercus robur</i>	8.2	4.2	78.4	17.4	17717
87	Orange tree branches	<i>Citrus sinensis</i>	8	4.5	79	16.9	16305
<i>Energy crops</i>							
88	Gorse	<i>Genista hirsuta</i>	43	5	45.2	50.2	18599
89	Miscanthus	<i>Miscanthus</i>	7.53	9.6	79	11.4	18072
90	Oats and vetch	<i>Cceratonis siliqua</i>	7.8	7.33	72	20.7	16661
91	Sorghum	<i>Sorghum</i>	6.1	17	62	21.0	11872
92	Triticale	<i>Triticosecale</i>	9.8	6.2	75	18.8	16645
<i>Cereals</i>							
93	Barley grain	<i>Hordeum vulgare</i>	9.9	3	76.9	20.1	16519
94	Maize grain	<i>Zea mays</i>	11.1	2.1	78.9	19.1	16429
95	Oats bran	<i>Avena sativa</i>	9.9	4.15	77	18.9	18058
96	Rye grain	<i>Secale cereale</i>	10.76	1.8	78.9	19.3	16141
97	Sainfoin	<i>Onobrychis viciif</i>	9.6	9.2	73	17.8	16412
98	Soya grain	<i>Glycine max</i>	10.9	4.8	77	18.2	16711
99	Wheat grain	<i>Triticum</i>	10.3	2.8	80	17.2	16325
100	Wheat bran	<i>Triticum</i>	9	3.5	78	18.5	17370

Table 3

P and R values for HHV selected from the Matlab® squared matrix.

HHV	M	Ash	VM	FC	C	N	H	O	S
R values									
1.000	−0.301	−0.412	−0.189	0.433	0.678	−0.083	0.027	−0.628	−0.146
P values									
1.000	0.002	0.000	0.060	0.000	0.000	0.409	0.791	0.000	0.147

Samples were used “as received” (a.r) after drying, at room temperature, to release extrinsic moisture, and thus compare samples in the same conditions of moisture, as well as (w.b.) or (d.b.) conditions. After that they were grinded as indicated by the adopted normative.

2.2. Developed analyses

Proximate analysis results were obtained following ASTM standards, this means ASTM E 871 for moisture, ASTM E 830 for ash and ASTM E 872 for volatile matter determination [32]. Finally

Table 4
Proposed combination of parameters and average errors obtained for each one.

Developed equations							
EQ.	AAD	AAE	ABE	EQ.	AAD	AAE	ABE
<i>Based on proximate analysis</i>							
$f(\text{ash})$	590	5.86	0.95	$f(\text{FC}^2, \text{FC})$	346	7.00	2.73
$f(\text{ash}^2)$	512	5.92	0.83	$f(\text{ash}, \text{FC})$	676	6.35	0.80
$f(\text{ash}^2, \text{ash})$	563	5.80	0.98	$f(\text{ash}, \text{FC}, \text{M})$	912	5.32	0.50
$f(\text{FC})$	173	6.86	1.77	$f(\text{ash}, \text{FC}, \text{VM})$	680	6.32	0.80
$f(\text{FC}^2)$	413	7.12	0.89	$f(\text{ash}, \text{FC}, \text{M}, \text{VM})$	915	5.30	0.51
<i>Based on combined proximate and ultimate analysis</i>							
$f(\text{ash}, \text{C})$	922	5.13	0.53	$f(\text{ash}, \text{FC}, \text{C}, \text{O})$	898	5.26	0.54
$f(\text{ash}, \text{O})$	893	5.33	0.55	$f(\text{ash}, \text{FC}, \text{M}, \text{C}, \text{O})$	959	4.79	0.44
$f(\text{ash}, \text{C}, \text{O})$	939	5.16	0.54	$f(\text{ash}, \text{FC}, \text{VM}, \text{C}, \text{O})$	882	5.36	-0.23
$f(\text{FC}, \text{C})$	739	5.68	0.62	$f(\text{ash}, \text{FC}, \text{M}, \text{VM}, \text{C}, \text{O})$	961	4.78	0.44
$f(\text{FC}, \text{O})$	712	6.13	0.66	$f(\text{every parameter})^*$	990	4.73	0.42
$f(\text{FC}, \text{C}, \text{O})$	752	5.64	0.62				

fixed carbon was obtained by difference as done by Telmo et al. [33], using the elementary expression:

$$\text{FC} = 100 - (\text{A} + \text{VM}) \quad (3)$$

where FC, A and VM, respectively, represent fixed carbon, inerts such as ash and volatile matter content expressed in mass percentage on dry base (See again Fig. 1).

Some works also propose thermogravimetry (TG) methods to develop proximate analysis [34].

As described before, ultimate analysis determination was carried out in a Perkin Elmer 2004 elementary analyzer, using C, H, N, S mode [2], to calculate carbon, hydrogen, nitrogen and sulphur values in mass percentage. The oxygen content is calculated by difference as done in Ghetti's work [35]:

$$\text{O} = 100 - (\text{C} + \text{H} + \text{N} + \text{S}) \quad (4)$$

where O, C, H, N and S represent the mass percentage of oxygen, carbon, hydrogen, nitrogen and sulphur, respectively.

Lastly, HHV determination was developed following ASTM E 711 standard, using a IKA Werke C 5000 control calorimetric bomb [2,36,37].

3. Theory and calculations

As said, the aim of this work was to develop a general predictive equation, that is to say an equation with acceptable accuracy, applicable for any sample of the wide range of Spanish-based biomass fuels, and dependent on as low number of parameters as possible, which makes the experimental procedure easier.

New proposed equations must relate HHV with just proximate and both proximate and ultimate analysis data. Relationships between HHV and only ultimate analysis data were developed in the first part of this work. To determine these equations some computer software (MATLAB, Tablecurve 2D) was used.

The first step was to establish which of the nine variables considered (moisture, volatile matter, ash, fixed carbon, carbon, hydrogen, nitrogen, sulphur and oxygen) have the greatest influence in the final HHV value, and once this is determined, developing the equations with the available data.

The variables used were chosen using the MATLAB command *corrcoef*, which gives *R* and *P* matrixes. The first one is the matrix of correlation coefficients and the second shows the *p*-values, which are the probability of getting a correlation by chance. In that way, if a *P*-value, *P* (*ij*) is lower than 0.05, *R* (*ij*) is significant, it means "i" and "j" are related. Those matrixes are shown in a reduced an integrated form in Table 3, referring to the binary correlation of most interest, where M, Ash, VM and FC are respectively

moisture, ash, volatile matter and fixed carbon in mass percentage. N, C, S, H and O are nitrogen, carbon, sulphur, hydrogen and oxygen represent the composition in mass percentage. HHV is the higher heating value in kJ/kg.

The first row of the matrix represents the relationship between HHV and the other parameters, as can be seen, the ones that fit the best are ash, fixed carbon, moisture, carbon and oxygen percentages. As can be determined in Table 3, the parameters with a better correlation from the four chosen are the ultimate analysis ones, C and O, followed by fixed carbon and ash. This fact is predictable, because other works [8,11–13,18], and our own experience, suggest that better results are expected when using ultimate analysis data, but these have the inconvenience of needing more specific (and expensive) equipment and more qualified personnel [17], which makes ultimate analysis data more difficult to obtain reliably. Moisture does not have a high *P*-value, but anyway its negative influence is quite high in correlations, considerably improving the ones it appears in, as can be seen in Table 4, where the tested developed equations and the obtained results are summarized. Some extra experiments to determine the direct influence of different moisture values on HHV have been carried out satisfactorily, but are not included here because they are in absolute agreement with respect to theoretical predictions in a linear dependence. After selecting these parameters, the most simple predictive equations must be found, under the form of linear and second order correlations with the help of different software programmes: the MATLAB *cftool* is used to obtain linear and second order equations type $y = ax^2 + bx + c$, both of them applying the Linear Least Square fitting method and the robust tool LAR. Tablecurve 2D is applied to obtain second order parabolic equations type $y = ax^2 + b$, and the MATLAB *regress* command is used to obtain multiple linear regression equations, aiming to get the one with lower errors, and comparing them with some others found in the bibliography and already mentioned in the Introduction.

4. Results and discussion

As known, solid biomass includes a great variety of raw materials and wastes, with different proximate and ultimate compositions and a wide range of HHVs. Thus it seems interesting to develop a simple and reliable method to determine higher heating value of a wide range of samples with a low number of parameters, making the experimental section easier, and specifically developed for a high number of Spanish-based biomass samples.

To prove the goodness of fit, three statistic criteria were used; the average absolute error (AAE), the average bias error (ABE) as

Table 5
Statistical criteria AAD, AAE and ABE for the evaluation of the tested equations selected from the bibliography.

Equations found in bibliography							
EQ.	AAD	AAE	ABE	EQ.	AAD	AAE	ABE
<i>Based on proximate analysis</i>							
AKK	15514	90.77	90.77	KAT ₁	3042	18.13	15.11
BEN	3557	19.55	-19.52	KAT ₁	4294	25.33	21.76
CAL ₁	1455	8.99	7.57	MAJ	12854	74.79	74.79
CAL ₂	2186	11.87	5.50	PAR	1567	9.06	6.48
CAL ₃	1856	10.85	6.93	SCH	3715	23.97	-8.33
CHU	18.53	11.51	10.74	S&A ₁	1471	9.09	7.74
COR ₁	2411	13.96	13.32	S&A ₂	1385	8.85	7.52
COR ₂	2046	14.04	-8.47	THI ₁	4659	28.20	27.68
DEM ₁	879	7.97	3.05	THI ₂	4880	29.33	28.92
DEM ₂	955	7.15	1.10	THI ₃	5450	32.63	32.18
GOU	3545	21.21	-15.24	THI ₄	4711	27.90	27.76
J&G	1715	10.09	8.55	THI ₅	5527	33.00	32.61
KUC	1513	10.27	-3.43	TRA	3574	19.64	-19.62
<i>Based on combined proximate and ultimate analysis</i>							
BOI	2707	14.16	-10.69	G&B	1926	9.26	5.71
CAL ₄	1657	6.53	-0.38	G&D	4496	25.39	-17.31
CAL ₅	1664	6.71	-0.55	IEA	2061	8.98	-0.48
CAL ₆	1698	6.97	-1.25	IGT	2145	9.70	-2.15
CAL ₇	1656	6.53	-0.49	L&D	2081	9.34	-3.52
CAL ₈	1738	7.02	2.60	M&G ₁	2141	9.70	-2.09
CAL ₉	4733	24.32	21.52	M&G ₂	2078	9.66	1.83
CAL ₁₀	5097	25.17	21.26	MER	3132	16.59	-13.45
CAL ₁₁	3619	18.42	16.64	M&S	2091	9.60	2.42
CAL ₁₂	4537	26.09	22.58	S&K	2278	10.65	5.65
CAL ₁₃	63291	347.67	-344.02	S&A ₃	1489	7.67	4.26
CAL ₁₄	28072	160.74	-160.74	STE	5479	30.70	-28.15
C&P	2067	8.98	0.19	WIL	4042	22.25	-19.35
DUL	4209	23.08	-20.33				

proposed by several authors [8,13,16,18,19]. And the average absolute deviation (AAD), whose definitions are:

$$AAE(\%) = \frac{1}{n} \left[\sum 100 \frac{|\text{HHV}_{\text{calc}} - \overline{\text{HHV}}|}{\text{HHV}_{\text{exp}}} \right] \quad (5)$$

$$ABE(\%) = \frac{1}{n} \left[\sum \frac{100(\text{HHV}_{\text{calc}} - \overline{\text{HHV}})}{\text{HHV}_{\text{exp}}} \right] \quad (6)$$

$$AAD = \frac{1}{n} \left[\sum (\text{HHV}_{\text{calc}} - \overline{\text{HHV}}) \right] \quad (7)$$

being “n” (a hundred, in this case) the number of experimental data.

In this work, more than twenty original equations were tested, depending on only proximate analysis and both proximate and ultimate analysis. Their experimental errors are shown in the Table 4.

After this, they are compared with 53 other equations (26 dependent on proximate analysis and 27 dependent on both proximate and ultimate analysis) obtained in the bibliography. Average experimental errors obtained for these equations are presented in Table 5.

As can be seen, according to the adopted statistical criterion (minimum AAE), most of the developed equations present lower errors than those mentioned in the bibliography.

Among these, four equations are finally selected, two being based on proximate analysis and a further two more being based on both of the proposed analyses, trying to combine two criteria in order to achieve to the highest possible accuracy and introduce the lowest possible number of adjustment parameters. The aim of the protocol is to simplify experimental procedure as much as possible in order to get simple and general correlations, obviously not only useful for the data adjustment, but for a wide range of biomass samples. As can be seen, considering Tables 1.1 and 1.2

and their accuracy in Table 5, the increase in the number of parameters does not necessarily improve a correlation, mainly when this is used for data different to the fit adjustment ones. In this way, if too many parameters are included, the fit for the considered values is really good, but the utility of the equation with other samples is limited, if not poor.

C and FC present quite homogeneous quantities for nearly every biomass sample, converting them into quite reliable data to use as a base for a general equation. Other parameters, such as moisture, play an important role, highly improving the correlations when considered as can be determined in Table 4. However, on the other hand it is a variable parameter, dependent on the conditions of the sample that may make a correlation inefficient when extrapolated to samples different from the adjusted ones, so at least one equation for each group will not depend on this parameter.

According to this criterion, the proposed developed equations are:

Proximate analysis-based ones:

$$f(A^2, A) \rightarrow \text{HHV} = 1.83 \times 10^4 - 3.98 \cdot A^2 - 112.10 \cdot A \quad (8)$$

$$f(A, \text{FC}, M) \rightarrow \text{HHV} = 1.73 \times 10^4 - 117.51 \cdot A + 165.551 \cdot \text{FC} - 232.69 \cdot M \quad (9)$$

Proximate analysis-based ones:

$$f(A, C) \rightarrow \text{HHV} = 9.09 \times 10^3 - 109.89 \cdot A + 200.79 \cdot C \quad (10)$$

$$f(A, \text{FC}, M, C, O) \rightarrow \text{HHV} = 1.08 \times 10^4 - 98.44 \cdot A + 113.28 \cdot \text{FC} - 165.26 \cdot M + 127.72 \cdot C + 19.56 \cdot O \quad (11)$$

where A, FC, M, C and O are ashes, fixed carbon, moisture, carbon and oxygen, contents expressed in weight percentage in dry base, and HHV is the higher heating value in kJ/kg, raw units supplied by the calorimetric bomb.

Fig. 3 shows the results obtained when comparing the predicted HHV values versus the experimental ones for the chosen relationships. As can be seen the obtained results are acceptable, with most of the data approaching the diagonal line that would mean a perfect fit between experimental data and the data theoretically calculated by correlations. Some samples' fit, such as vegetable coal, cypress fruit, rice husk, sorghum or vine shoot waste present much more discordance, mainly for $f(A^2, A)$ and $f(A, C)$ equations. It must be noted that those samples present quite high errors when predicting their HHV values with ultimate analysis-based equations, as stated in the first part of this work.

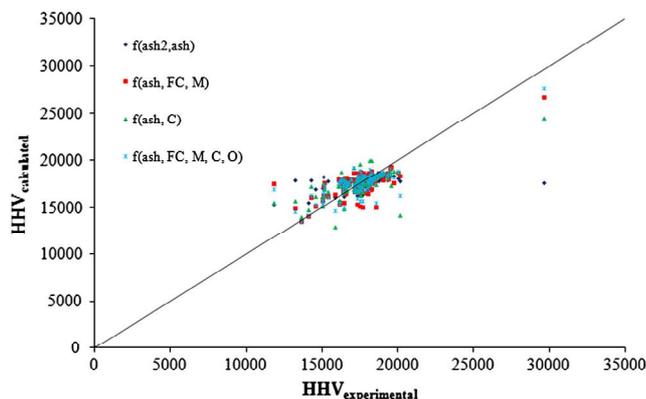


Fig. 3. Experimental HHV versus calculated HHV for the proposed equations.

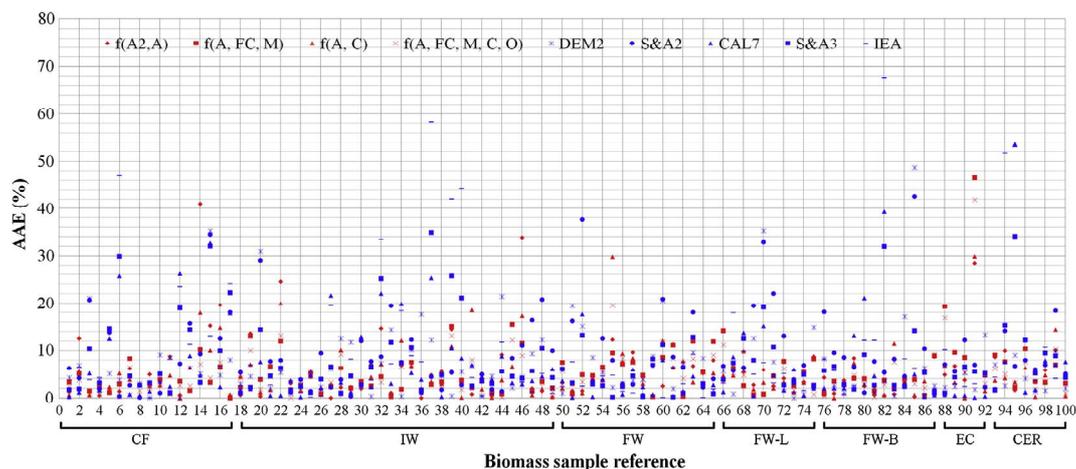


Fig. 4. Percentage AAE values corresponding to the application of the proposed equations to the studied potential solid fuel biomasses (numerical references taken from Tables 2.1 and 2.2).

Fig. 4 shows the expected AAEs for our four proposed equations and five more selected from the bibliography-obtained database, which presented the lowest AAE, two of them depending on proximate analysis (DEM₂ and S&A₂) and the other three dependent on both proximate and ultimate analyses (CAL₇, S&A₃ and IEA). From Table 5 it can be noticed that DEM₁ and DEM₂ present the best results relating AAE, but only the best one (DEM₂) was selected to make a wider comparison with other studied authors. This criterion was followed for every contrast carried out in this work. We wish to point out the contributions of Demirbas [1] and Callejón-Ferré [15] whose proposed equations give quite good results for our samples. As can be seen in Fig. 4, most of the experimental values are predicted in the range below 10% error for the nine tested equations, but there are some samples such as chestnut tree leaves, kiwi branches, maize, oats bran or pistachio shell that present high dispersion. On the contrary, for all of these materials, the results obtained with our equations are much more precise than those ones obtained in the bibliography, but equations, especially $f(A^2, A)$ are not recommended to predict the HHVs of sorghum, vegetable coal and vine shoot waste.

The ABE criterion entails the problem that it considers positive and negative values, giving non-realistic goodness, clearly stating the difference between accuracy and precision. This happens specially with IEA and C&P equations, that for some samples show errors approaching $\pm 60\%$. This can be seen again to a larger extent at KUC expression, with plenty of values in the range $\pm 20\%$, giving an average compensated error value under

4% in three cases. The other tested equations present the greatest amount of results in a much more assumable $\pm 10\%$. For the vast majority of tested samples, except sorghum, vegetable coal and vine shoot waste our equations seem to be more accurate than the best ones obtained in the bibliography. For these three samples that do not follow the general tendency, ABE data are especially bad for equations that consider the ash quantity of the samples.

It must be noticed that Goutal's equation is a variation of the original one, because this is a linear correlation, dependent on a parameter called a , measured in calories, depending at the same time on the volatile matter content. Goutal developed this expression for coals, and volatiles under 40% in mass, as these values are much higher for biomass, the tendency detected for the points between 30% and 40% of the original Goutal's correlation was extrapolated to 100 allowing us to use this correlation for higher values. The new correlation is shown in the Fig. 5.

5. Conclusions

As said in the first part of this work, the objective is not to obtain the most accurate phenomenological equation, based on rigorous chemical-physical analysis of each species, but to obtain the best results from the simplest empirical equations based on the most simple proximate or ultimate analysis. A database of one hundred Spanish-based biomass samples was considered to test 21 linear and second order combinations of different parameters, only proximate, and both proximate and ultimate analyses ones. Four of these correlations were finally proposed, as a compromise between accuracy and experimental simplicity, and their errors compared with 53 equations found in the bibliography.

In general, our developed equations seem to give better results than those found in the literature, except for vegetable coal, sorghum and vine shoot waste. Particularly bad results in those cases are obtained by using ash-based equations.

Hybrid equations combining proximate and ultimate analyses are proved to give better results than those based only in proximate analyses data. Moisture takes an important role in these determinations, improving the developed equations.

Too complex mathematical models give good results for the adjustment parameters, but goodness of fit drastically decreases when using them for different data.

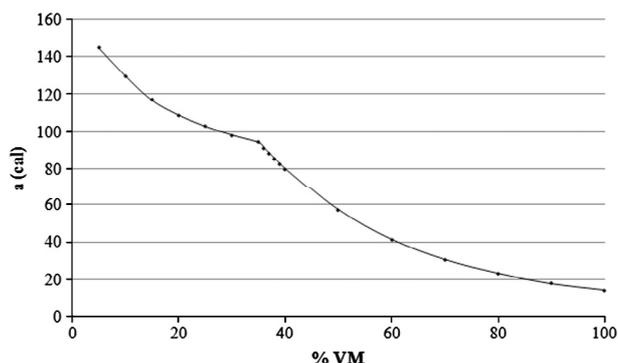


Fig. 5. Goutal's equation [19] parameter a .

Acknowledgements

PSE-ARFRISOL, Ref. PS-120000-2005-1, is a scientific-technological project qualified as Strategic by 2004-07 Spanish National Plan of Research, Development and Diffusion, co-financed by the European Regional Development Funds and the Spanish Science and Education Ministry. We must acknowledge all members of PSE-ARFRISOL partnership for their cooperation.

We also wish to thank many companies such as Pellets Asturias, Factor Verde, Molygrasa, Dibiosur, Enfosur, Acciona, Nutral Arrocerías Dorado, CarsanBio, Parque Verde, Viñadecanes Vinos, la Cooperativa Agrícola de Cangas del Narcea, Vino de la Tierra de Cangas, Gebio, Aragonesa Bioenergía and Cafés El Gallego for their disinterested collaboration supplying most of the necessary samples of the different biomasses.

References

- [1] García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. Study of main combustion characteristics for biomass fuels used in boilers. *Fuel Process Technol* 2012;103:16–26.
- [2] García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. *Bioresour Technol* 2012;103:249–58.
- [3] Van Loo S, Koppejan J. *The handbook of biomass combustion and co-firing*. London (Washington): Earthscan; 2010.
- [4] Obernberger I, Thek G. Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behaviour. *Biomass Bioenergy* 2004;27:653–69.
- [5] Nogués FS, García-Galindo D, Rezeau A. *Energías renovables-Energía de la biomasa (volumen I)*. Zaragoza: Prentice Hall; 2010.
- [6] Demirbas A. Calculation of higher heating values of biomass fuels. *Fuel* 1997;76(5):431–4.
- [7] Akkaya AV. Proximate analysis based multiple regression models for higher heating value estimation of low rank coals. *Fuel Process Technol* 2009;90:165–70.
- [8] Thipkhumthod P, Meeyoob V, Rangsunvigit P, Kitiyanana B, Siemanonda K, Rirksomboona T. Predicting the heating value of sewage sludges in Thailand from proximate and ultimate analyses. *Fuel* 2005;84:849–57.
- [9] Kathiravale S, Yunusa MNM, Sopian B, Samsuddin AH, Rahman RA. Modeling the heating value of Municipal Solid Waste. *Fuel* 2003;82:1119–25.
- [10] Abu-Qudaisa M, Abu-Qudaisa HA. Energy content of municipal solid waste in Jordan and its potential utilization. *Energy Convers Manag* 2000;41:983–91.
- [11] Callejón-Ferré AJ, Velázquez-Martín B, López-Martínez JA, Manzano-Agugliaro F. Greenhouse crop residues: energy potential and models for the prediction of their higher heating value. *Renew Sustain Energy Rev* 2011;15:948–55.
- [12] Chang YF, Lin CJ, Chen IM, Chang JE. Multiple regression models for the lower heating value of municipal solid waste in Taiwan. *J Environ Manag* 2007;85:891–9.
- [13] Yin CY. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. *Fuel* 2011;90:1128–32.
- [14] Cordero T, Márquez F, Rodríguez-Mirasol J, Rodríguez JJ. Predicting heating values of lignocellulosics and carbonaceous materials from proximate analysis. *Fuel* 2001;80:1567–71.
- [15] Parikh J, Channiwala SA, Ghosal GK. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. *Fuel* 2005;84:487–94.
- [16] Majumder AK, Jain R, Banerjee P, Barnwal JP. Development of a new proximate analysis based correlation to predict calorific value of coal. *Fuel* 2008;87:3077–81.
- [17] Sheng C, Azevedo JLT. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. *Bioresour Technol* 2005;28:499–507.
- [18] Ahmaruzzaman M. Proximate analyses and predicting HHV of chars obtained from cocracking of petroleum vacuum residue with coal, plastics and biomass. *Bioresour Technol* 2008;99:5043–50.
- [19] Goutal M. *Sur le pouvoir calorifique de la houille*. Paris: Academie des sciences; 1902. p. 477–9.
- [20] Jiménez L, González F. Study of the physical and chemical properties of lignocellulosic residues with a view to the production of fuels. *Fuel* 1991;70(8):947–50.
- [21] Kucukbayrak S, Durus B, Mericboyu AE, Kadioglu E. Estimation of calorific values of Turkish lignites. *Fuel* 1991;70:979–81.
- [22] Meraz L, Domínguez A, Kornhause I, Rojas F. A thermochemical concept-based equation to estimate waste combustion enthalpy from elemental composition. *Fuel* 2003;82:1499–507.
- [23] Channiwala SA, Parikh PP. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel* 2002;81(8):1051–63.
- [24] Graboski M, Bain R, Reed TB. *Properties of biomass relevant to gasification-Biomass gasification, principles and technology*. New Jersey: Noyes Data Corporation; 1981.
- [25] Mason DM, Gandhi K. Formulas for calculating the heating value of coal and coal char: development, tests and use. *Fuel Process Technol* 1983;7:11–22.
- [26] Adapa PK, Schoenau GJ, Tabil LG, Sokhansanj S, Crerar B. Pelletizing of fractions alfalfa products. In: *ASAE Annual Meeting*. Paper number 036069; 2003.
- [27] Gañán J, Al-Kassir Abdullá A, Cuerda Correa EM, Macías-García A. Energetic exploitation of vine shoot by gasification processes a preliminary study. *Fuel Process Technol* 2006;87:891–7.
- [28] BFIN biomass database: <<https://bioenergy.ornl.gov/main.aspx>>.
- [29] BIOBIB biomass database: <<http://www.vt.tuwien.ac.at/biobib/>>.
- [30] Phyllis biomass database: <<http://www.ecn.nl/phyllis/single.html>>.
- [31] Biodat biomass database: <<http://www.biodat.eu/pages/Home.aspx>>.
- [32] Demirbas A. Combustion characteristics of different biomass fuels. *Prog Energy Combust Sci* 2004;30:219–30.
- [33] Telmo C, Lousada J, Moreira N. Proximate analysis, backwards stepwise regression between gross calorific value, ultimate and chemical analysis of wood. *Bioresour Technol* 2010;101:3808–15.
- [34] García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. Biomass proximate analysis using thermogravimetry. *Bioresour Technol* 2013;139:1–4.
- [35] Ghetti O, Ricca L, Angelini L. Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. *Fuel* 1996;75(5):565–73.
- [36] Marcos, F. Caracterización energética de la biomasa de chopo (*Populus xeuramericana I-214*) en turnos muy cortos. Dpto. de ingeniería forestal, ETSIM, Universidad Politécnica de Madrid; 2006.
- [37] Soler A, Gómez D, Rubio M. Caracterización de residuos agrícolas del sureste español como biomasa energética. *Ingeniería Química* 1981;45:73–8.

Contents lists available at [SciVerse ScienceDirect](http://www.sciencedirect.com)

Bioresource Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/biortech

Biomass proximate analysis using thermogravimetry



Roberto García, Consuelo Pizarro*, Antonio G. Lavín, Julio L. Bueno

Department of Chemical Engineering and Environmental Technology, Faculty of Chemistry, University of Oviedo, Julián Clavería 8, 33006 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 July 2012

Received in revised form 27 March 2013

Accepted 29 March 2013

Available online 12 April 2013

Keywords:

Biomass

Proximate analysis

Thermogravimetry

ABSTRACT

This work proposes a 25 min-last thermogravimetric method as a tool to determine biomass sample's proximate analysis data (moisture, ash, volatile matter and fixed carbon contents) just by direct measure of weight changes on each sample's TG chart. Compared with international standards commonly used to that aim, TG is a faster and easier to develop technique. Obtained results were satisfactory, with AEE under 6% for moisture and volatile matter, close to 10% for fixed carbon determination and AAD of 1.6 points for ash content.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

As widely reported, biomass constitutes an important feedstock in the current world energetic scenario (McKendry, 2002; Muthuraman et al., 2010; Jorquera et al., 2010). It presents some environmental advantages, such as gaseous CO₂ emissions neutrality (Gil et al., 2010; Munir et al., 2009), or low NO_x and SO₂ emissions (Li et al., 2009; Qian et al., 2011). In addition to this, it has social advantages too, providing a source of wealth in rural areas, avoiding its depopulation (Bahng et al., 2009). Finally it is cheap and easy to produce. In that way, biomass is an autonomous resource, which partly avoids dependence on fossil fuels, which are produced in only a limited number of countries. In addition to this, the low price of raw materials and the development of biomass-consuming energy systems have made them economically competitive with traditional fossil fuels.

Because of that, biomass appears as an important role-playing fuel in several national and international policies (Gaska and Wandrasz, 2008; Rosendahl et al., 2007), such as the European Union White Papers on energy saving, or the PER (Renewable Energy Plan) in Spain (Lapuerta et al., 2004).

As can be seen, the future of biomass energy conversion appears to be quite optimistic, but its energetic use also presents some problems, the most important one being related to its own nature, even though it is a highly heterogeneous fuel, with plenty of different origins, from a huge variety of industrial wastes to wood transformation industry-residues or energy crops. Taking this into account, biomass characterization is required, to reliably predict

its behavior as a fuel. When considering biomass thermal conversion, proximate analysis is one of the most important characterization methods. This consists in determining moisture, ash, volatile matter and fixed carbon contents of the raw biofuel. These values are essential to ascertain moisture, volatile matter and fixed carbon affect both on the combustion behavior and the plant design. In that way, high moisture values decrease the combustion yield, while high volatile matter/fixed carbon ratios are related with the fuel's reactivity. On the other hand, ash deeply influences the transport, handling and management costs of the process. It is also influential in corrosion and slag formation. Traditionally, these measures are developed following different national and international normative, such as ASTM E-871 for moisture, ASTM E-830, D-1102 or UNE-EN 14775 for ash or ASTM E-872 and ASTM E-1755 for volatile matter determination (Demirbas, 2004; Khalil et al., 2008). Fixed carbon is usually determined by difference. All those methods are time-consuming and tedious (Karatepe and Küçükbayrak, 1993), and the success of the operation is highly influenced by the operator's skills. In that way, a fast, simple, reliable and highly accurate method for routine tests would be desirable. Since all the above mentioned standards basically establish heating a sample under different specific conditions (Mayoral et al., 2001), and a weight difference determination, then a thermobalance and a conveniently adapted thermogravimetric study appears as an effective tool (Warne, 1991), resulting in both time-saving, from several hours to just a few minutes in each experiment (Sadek and Herrell, 1984) and sample quantity reduction, as it requires matter weight in the range of milligrams (Beamish, 1994).

As is well known, thermal analysis can be defined as a group of methods for measuring the property of a substance when subjected to a controlled temperature program. It is a highly

* Corresponding author. Tel.: +34 985 103438; fax: +34 985 103434.

E-mail addresses: garciafroberto@uniovi.es (R. García), pizarroconsuelo@uniovi.es (C. Pizarro), agl@uniovi.es (A.G. Lavín), jlbueno@uniovi.es (J.L. Bueno).

Table 1
Summary of the studied analysis methods developed for coals and methods assayed for biomass.

Method	Inactive atmosphere						Oxidative atmosphere					
	TR1	SP1	DT1	TR2	SP2	DT2	CT	TR3	SP3	DT3		
MAY 1	20	105	5	20	900	–	20	–	–	–		
MAY 2	20	900	5	–25	450	–	–	20	700	–		
MAY 3	80	1020	10	–	–	–	–	–	–	–		
MAY 4	20	105	3	80	850	–	–	–	–	–		
OTT	250	110	1–5	250	900	1–5	1	–	–	–		
SDK 1	100	1000	3	–	–	–	–	–	–	–		
SDK 2	100	135	2	100	1000	3	3	–	–	–		
KAR	20	110	30	40	950	7	–	–20	750	5		
WAR	100	110	2	100	950	3	3	–	–	–		
BEA	50	110	5	50	950	7	42	–	–	–		
LAP	TR1	SP1	DT1	TR2	SP2	DT2	CT	TR1	SP1	DT1		
	–	–	–	–	–	–	18–108	10–60	1100	–		

Where: TR 1, 2 and 3 are the first, second and third temperature ramps respectively, measured in °C/min. SP is the set-point for each temperature ramp, measured in °C and DT is the dwelling time after each ramp, measured in minutes. CT is the combustion time in oxidative atmosphere when set-point is reached.

developed technique with many different uses when applied to biomass. Some authors have used it to study the thermal behavior of biomass and fuel blends in both oxidative and inactive atmospheres (Ghetti et al., 1996; Varol et al., 2010; Wilson et al., 2010). Others used this technique as a tool to thermally characterize fuels and ashes, by studying its melting behavior or structural changes (Biswas et al., 2011; Miranda et al., 2011; Ross et al., 2008) while others used TG as a tool to develop kinetic modelization (Ramajo-Escalera et al., 2006; Wilson et al., 2011). However, but not so many works have been developed for biomass proximate analysis, whilst, on the other hand, thermogravimetry is often used in that way for coals (Ottaway, 1982; Slaghuys and Raijmakers, 2004).

In this context, the aim of this work is to determinate if TG analysis can be used as an effective tool to approach ultimate analysis data of biomass fuels and propose a method, based on modified-coal methods to reliably and accurately obtain these data.

2. Methods

Firstly, 13 biomass samples were grinded and sieved to 500 µm to guarantee its homogeneity in a proximate analysis routine by using ASTM standards E 871, E 1755 and E872; for moisture, ash and volatile matter, respectively. In addition to this, fixed carbon content was calculated by difference using the balance:

$$\%FC = 100 - (\%Ash + \%VM) \quad (1)$$

where %FC, %Ash and %VM, respectively mean the mass percentages of fixed carbon, ash and volatile matter of the raw sample.

All these procedures were detailed and referenced in our previous works (García et al., 2012). After this routine every sample was tested using a Perkin Elmer STA 6000 thermobalance, using 10 and 20 mg of sample, and 40 ml/min flow of flue gas, for both nitrogen and air. Samples were selected all around Spain trying to track every possible biomass origin, commercial fuels, agri-food industry wastes, forest wastes, energy crops and cereals (Fernández et al., 2012) with the aim of obtaining a general method, suitable for a wide range of biomass fuels, with different characteristics and compositions.

The bibliographical review search for methods developed for coals showed two basic groups, some simpler ones, which consist in a chosen continuous temperature ramp path between room temperature and the final set-point (TR1 and SP1, as detailed in Ta-

ble 1). In this group we may include works proposed by Mayoral et al., 2001 (**MAY3**), Sadek and Herrell, 1984 (**SDK1**) or (Lapuerta et al., 2004) (**LAP**). On the other hand, there are some other proceedings consisting in continuous heating (TR1, 2 or 3 depending on the number of this steps) combined with intermediate dwellings (DT1, 2 and 3) to reach different intermediate or final set-point (SP1, 2 or 3). In this group we can include some other Mayoral proposed methods (**MAY1**, **MAY2** and **MAY4**), Ottaway–(OTT)– (Ottaway, 1982), Sadek and Herrel (**SDK2**), Karatepe and Küçükbayrak, 1993 (**KAR**), Warne (**WAR**) (Warne, 1991), and Beamish (**BEA**) (Beamish, 1994). Table 1 summarizes the conditions required in each of these works, with each temperature ramp (TR), intermediate and final setpoints (SP) and dwelling times (DT) required when each set-point is reached. Most of them are conducted in inactive atmosphere (using argon, helium or nitrogen depending on the author) to measure moisture, volatile matter and fixed carbon and with a final combustion time in oxidative environment (oxygen or air), when set-point is reached, to measure ashes. On the other hand, Lapuerta's work is completely carried out in oxidative atmosphere. Some of these works explain how relevant data must be obtained from thermogravimetry. TG diagrams commonly present a number of slopes, each kinetics showing different phase changes. A first, normally, small one represents moisture release due to drying, occurring at a temperature under 150 °C (Zheng and Kozinski, 2000). In the range between 200 and 900 °C, a huge mass loss is seen. In the context of different phenomena that can be observed. Thus, between 200 and 600 °C the biggest mass loss occurs due to the release of CO₂ and CH₄, these gasses coming from hemicelluloses (190–320 °C), cellulose (280–400 °C) and lignin (320–450 °C) decomposition (Strezov et al., 2004), and a later chemically bonded CO₂ and chemically formed water release (450–600 °C). Finally, from 600 to proximately 900 °C mass loss rate decreases, due to the evolution of carbon-containing species (CO_x, C_xH_y and tars) and char oxidation until constant weight is reached (Haykiri-Açma, 2003).

Five methods originally developed, and described in the literature, for coals and cokes proximate analysis determination, were tested. In this work once observed which of them presents the best results, they were slightly adapted to biomass samples, aiming to reduce the experimental time without impoverishing the obtained results. The tested methods were LAP, MAY1, SDK and KAR. In addition to this a variation of OTT, called OTT* consisting in a second dwelling of five minutes at 550 °C, was used. Obtained results are compared with proximate analysis data determined using international standards, provided in Table 2 (García et al., 2012), experimental errors are calculated and average absolute error values shown in Fig. 1.

The error criteria used are the average experimental error (AEE) and the average bias error (ABE) commonly used by several

Table 2

Data obtained for moisture (M), ash (A), volatile matter (VM) and fixed carbon (FC) content of biomass samples using ASTM normative, measured in mass percentage.

Sample	% M	% A	% VM	% FC
Apple tree leaves	9.3	12	71.9	16.1
Beetroot pellets	12.5	9	76	15
Chestnut tree leaves	8.2	4.9	72.41	22.69
Hazelnut shell	8.74	2.2	77	20.8
Miscanthus	7.53	9.6	79	11.4
Nectarine stone	8.2	1.1	76	22.9
Peach stone	8.55	0.5	75.6	23.9
Pine and pine apple leaf pellets	8.25	3.2	74.5	22.3
Pistachio shell	8.75	1.3	82.5	16.2
Soya grain	10.4	4.8	77	18.2
Wheat grain	10.3	2.8	80	17.2
Wood pellets 1	7.96	1.3	82	16.7
Wood pellets 2	7.53	0.66	84	15.34

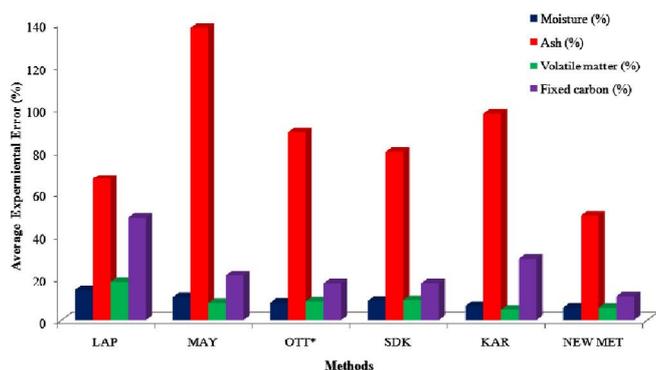


Fig. 1. Average experimental errors observed for the tested methods.

authors in this field (Ahmaruzzaman, 2008; Majumder et al., 2008). In addition to this, the average absolute deviation (AAD) is also used. Those criteria are defined as follows:

$$AEE (\%) = \frac{1}{13} \cdot \left[\sum \left(\frac{100 \cdot |HHV_{calc.} - HHV_{exp.}|}{HHV_{exp.}} \right) \right] \quad (2)$$

$$ABE (\%) = \frac{1}{13} \cdot \left[\sum \left(\frac{100 \cdot (HHV_{calc.} - HHV_{exp.})}{HHV_{exp.}} \right) \right] \quad (3)$$

$$AAD (\%) = \frac{1}{100} \cdot \left[\sum (HHV_{calc.} - \overline{HHV}) \right] \quad (4)$$

As can be seen in Fig. 1, the KAR method presents the best results for both moisture and volatile matter determination, and so, because of this will be considered as a base method to develop future variations, trying to improve accuracy in both of this parameters and ash and fixed carbon contents.

3. Results and discussion

Once KAR's method has been chosen and carried out as the base one, some changes are developed therein, aiming to obtain a more suitable method for biomass proximate analysis data determination. In that way, biomass is reportedly far more reactive than coal, and so, faster heating ramps can be used without losing complete conversion during combustion. In that way, some new methods are tested, proving that the best results were found when beginning with a heating ramp of 50 °C/min, from room temperature until obtaining an isothermal 120 °C for 3 min, then a new 100 °C/min

heating ramp is programmed until 950 °C. When this point is reached, a cooling process with –100 °C/min ramp starts until reaching 450 °C. Until this set-point, the process is developed using nitrogen, to guarantee a non oxidative environment, but, when 450 °C is reached, flue gas is changed for air. Then, a new 100 °C/min heating ramp begins until 800 °C, which provides better results than previous methods, and is isothermally maintained for 3 min, when the program is finished, totalling 25 min per experiment, enabling two experiments per hour, including cooling and stabilization of the experimental equipment, which entails a great time saving compared to several hours taken for the moisture and ash determination. This method is also more convenient than ASTM standard, and so, volatile matter determination implies working with a furnace at 950 °C, involving physical risk for the operator when introducing and withdrawing samples. This proposed method requires direct measure of moisture, volatile matter, fixed carbon and ash by difference from slope to slope. Volatile matter and fixed carbon values are thus obtained by applying Beamish's correction which means adding values obtained with the next formulae to the measured value.

$$VM = VM_{TG} \frac{(Sample\ Weight - M - A)}{VM_{TG} + FC_{TG}} \quad (5)$$

$$FC = FC_{TG} \frac{(Sample\ Weight - M - A)}{VM_{TG} + FC_{TG}} \quad (6)$$

where VM, FC, VM_{TG} and FC_{TG} are, respectively, the obtained volatile matter and fixed carbon and those measured in TG, and M and A, moisture and ash content read on the TG profile. These corrections are proven to slightly improve the results.

Finally, results obtained for each of the samples are detailed in Table 3, and the average values are compared (named as NEW MET) with the coal-developed methods in Fig. 1. As can be seen, moisture and volatile matter experimental errors are satisfactory, with AEE under 6%, resulting in AAD of 0.5 and 4.4 points, respectively. On the other hand, fixed carbon and especially ash results highly improve the values obtained using coal-developed methods, offering values close to 10 and 50%, respectively. Taking into account that fixed carbon determination is obtained empirically by difference, with the entailing precision and accuracy limits, an 11% average error and 2.0 average absolute deviation points, can be considered as quite acceptable result. Regarding ash determination, this involves a problem already referred to by other authors (Mayoral et al., 2001). As can be seen in Table 3, there exists a big difference in measured EE depending on the considered sam-

Table 3
Values obtained for each of the chosen samples.

	Moisture					Ash				Volatile matter				Fixed carbon			
	M	M _v	EE	BE	AD	M _v	EE	BE	AD	M _v	EE	BE	AD	M _v	EE	BE	AD
Apple tree leaves	13.3	8.3	11.0	-11.0	1.0	6.45	46.2	-46.2	5.5	67.3	6.4	-6.4	4.6	16.6	3.1	3.1	0.5
Beetroot pellets	12.1	11.0	11.8	-11.8	1.5	8.43	6.3	-6.3	0.6	62.5	17.8	-17.8	13.5	10.7	28.8	-28.8	4.3
Chestnut tree leaves	13.0	8.1	1.4	-1.4	0.1	2.90	40.9	-40.9	2.0	70.8	2.2	-2.2	1.6	20.2	10.8	-10.8	2.5
Hazelnut shell	14.1	8.5	2.5	-2.5	0.2	0.15	93.4	-93.4	2.1	73.5	4.5	-4.5	3.5	23.3	11.8	11.8	2.5
Miscanthus	11.8	7.9	5.5	5.5	0.4	6.37	33.7	-33.7	3.2	69.6	11.8	-11.8	9.4	13.5	18.6	18.6	2.1
Nectarine stone	18.6	7.9	4.1	-4.1	0.3	0.52	53.1	-53.1	0.6	80.7	6.2	6.2	4.7	21.1	7.7	-7.7	1.8
Peach stone	19.5	7.9	7.4	-7.4	0.6	0.73	46.8	46.8	0.2	81.8	8.1	8.1	6.2	20.4	14.7	-14.7	3.5
Pine and pine apple leaf pellets	13.0	8.8	6.8	6.8	0.6	1.81	43.3	-43.3	1.4	70.5	5.4	-5.4	4.0	21.3	4.6	-4.6	1.0
Pistachio shell	14.7	8.2	6.1	-6.1	0.5	0.53	59.1	-59.1	0.8	79.7	3.4	-3.4	2.8	17.5	7.8	7.8	1.3
Soya grain	19.1	9.4	9.3	-9.3	1.0	2.78	42.0	-42.0	2.0	76.6	0.5	-0.5	0.4	18.1	0.7	-0.7	0.1
Wheat grain	17.0	10.2	0.7	-0.7	0.1	2.95	5.3	5.3	0.1	77.6	3.0	-3.0	2.4	13.0	24.3	-24.3	4.2
Wood pellets 1	14.1	7.8	2.5	-2.5	0.2	0.21	84.0	-84.0	1.1	79.8	2.7	-2.7	2.2	18.4	10.1	10.1	1.7
Wood pellets 2	13.4	8.0	5.7	5.7	0.4	0.08	88.3	-88.3	0.6	81.9	2.5	-2.5	2.1	15.4	0.4	0.4	0.1
Average values			5.8	-3.0	0.5		49.4	-41.4	1.6		5.7	-3.5	4.4		11.0	-3.1	2.0

Where M is the mass of sample (mg), M_v the measured value (%), EE, BE and AD are respectively experimental error (%), the BIAS error and the absolute deviation for each individual sample. The average values are presented in the last row.

ple. In that way, beetroot pellets or wheat grain present accurate results, with an experimental error close to 5%, while the same error in some other samples such as hazelnut shell or both brands of wood pellets approaches 90%. As can be observed with the absolute deviation, those values are not high at all; in fact the AAD is just over that of the moisture, presenting a 1.6% value. However, as expected, ash values are really low in biomass, mainly in woody samples. Low absolute errors imply really high deviations, in relative bases, like AEE, may be due to the formation of highly specific weight oxides when the oxidative environment is reached.

4. Conclusions

This work proposes a suitable method to determine proximate analysis data of biomass. Obtained results, with average experimental errors under 6% for moisture and volatile matter and close to 10% for fixed carbon greatly improve coal-developed methods, for the same tested samples. Ash determination entails average absolute deviation of 1.6 points, but the low expected values imply higher experimental errors. Other important advantages are time saving and simplicity, as this method requires 25 min to obtain all four data sets while only moisture or ash determination take several hours each, using the standard normative.

Acknowledgements

PSE-ARFRISOL, Ref. PS-120000-2005-1, is a science-technology project qualified as Strategic by 2004-07 Spanish National Research Plan, Development and Diffusion, co-financed by European Regional Development Funds and the Spanish Ministry of Science and Education. We wish to acknowledge all members of the PSE-ARFRISOL partnership for their cooperation.

We would also like to thank a number of companies such as Pellets Asturias, Factor Verde, Molygrasa, Dibiosur, Enfosur, Acciona, Nutral Arrocerías Dorado, CarsanBio, Parque Verde, Vinos Viñadecanes, Cooperativa Agrícola de Cangas del Narcea, Vino de la Tierra de Cangas, Gebio, Bioenergía Aragonesa, Cafés el Gallego, Biomassas Herrero, Ecowarm and Carbones Lamuña for their generous collaboration in supplying most of the required samples.

References

- Ahmaruzzaman, M., 2008. Proximate analyses and predicting HHV of chars obtained from cocracking of petroleum vacuum residue with coal, plastics and biomass. *Bioresour. Technol.* 99, 5043–5050.
- Bahng, M.K., Mukarakate, C., Robichaud, D.J., Nimlos, M.R., 2009. Current technologies for analysis of biomass thermo-chemical processing: a review. *Anal. Chim. Acta* 651, 117–138.
- Beamish, B.B., 1994. Proximate analysis of New Zealand and Australian coals by thermogravimetry. *NZ J. Geol. Geophys.* 37, 387–392.
- Biswas, A.K., Umeki, K., Yang, W., Blasiak, W., 2011. Change of pyrolysis characteristics and structure of woody biomass due to steam explosion pretreatment. *Fuel Process. Technol.* 92, 1849–1854.
- Demirbas, A., 2004. Combustion characteristics of different biomass fuels. *Prog. Energy Comb. Sci.* 30, 219–230.
- Fernández, R.G., García, C.P., Lavín, A.G., Bueno, J.L., 2012. Study of main combustion characteristics for biomass fuels used in boilers. *Fuel Process. Technol.* 103, 16–26.
- García, R., Pizarro, C., Lavín, A.G., Bueno, J.L., 2012. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. *Bioresour. Technol.* 103, 249–258.
- Gaska, K., Wandrasz, A.J., 2008. Mathematical modeling of biomass fuels formation process. *Waste Manag.* 28, 973–985.
- Ghetti, P., Ricca, L., Angelini, L., 1996. Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. *Fuel* 75 (5), 565–573.
- Gil, M.V., Oulego, P., Casal, M.D., Pevida, C., Pis, J.J., Rubiera, F., 2010. Mechanical durability and combustion characteristics of pellets from biomass blends. *Bioresour. Technol.* 101, 8859–8867.
- Haykiri-Açma, H., 2003. Combustion characteristics of different biomass materials. *Energy Convers. Manag.* 44, 155–162.
- Jorquera, O., Kiperstok, A., Sales, E.A., Embiruçu, M., Ghirardi, M.L., 2010. Comparative energy life-cycle analyses of microalgae biomass production in open ponds and photobioreactors. *Bioresour. Technol.* 101, 1406–1413.
- Karatepe, N., Küçükbayrak, S., 1993. Proximate analysis of Turkish lignites by thermogravimetry. *Thermochim. Acta* 213, 147–150.
- Khalil, R.A., Meszaros, E., Grønli, M.G., Várhegyi, G., Mohai, I., Marosvolgyi, B., Hustad, J.E., 2008. Thermal analysis of energy crops Part I: the applicability of a macro-thermobalance for biomass studies. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 81, 52–59.
- Lapuerta, M., Hernández, J.J., Rodríguez, J., 2004. Kinetics of devolatilisation of forestry wastes from thermogravimetric analysis. *Biomass Bioenergy* 27, 385–391.
- Li, Z., Zhao, W., Li, R., Wang, Z., Li, Y., Zhao, G., 2009. Combustion characteristics and NO formation for biomass blends in a 35-ton-per-hour travelling grate utility boiler. *Bioresour. Technol.* 100, 2278–2283.
- Majumder, A.K., Jain, R., Banerjee, P., Barnwal, J.P., 2008. Development of a new proximate analysis-based correlation to predict calorific value of coal. *Fuel* 87, 3077–3081.
- Mayoral, M.C., Izquierdo, M.T., Andrés, J.M., Rubio, B., 2001. Different approaches to proximate analysis by thermogravimetry analysis. *Thermochim. Acta* 370, 91–97.
- McKendry, P., 2002. Energy production from biomass (Part 1): overview of biomass. *Bioresour. Technol.* 83, 37–46.
- Miranda, M.T., Arranz, J.L., Román, S., Rojas, S., Montero, I., López, M., Cruz, J.A., 2011. Characterization of grape pomace and Pyrenean oak pellets. *Fuel Process. Technol.* 92, 278–283.
- Munir, S., Daood, S.S., Nimmo, W., Cunliffe, A.M., Bibbs, B.M., 2009. Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. *Bioresour. Technol.* 100, 1413–1418.
- Muthuraman, M., Namioka, T., Yoshikawa, K., 2010. A comparison of co-combustion characteristics of coal with wood and hydrothermally treated municipal solid waste. *Bioresour. Technol.* 101, 2477–2482.
- Ottaway, M., 1982. Use of thermogravimetry for proximate analysis of coals and cokes. *Fuel* 61, 713–716.
- Qian, F.P., Chyang, C.S., Huang, K.S., Tso, J., 2011. Combustion and NO emission of high nitrogen content biomass in a pilot-scale vortexing fluidized bed combustor. *Bioresour. Technol.* 102, 1892–1898.
- Ramajo-Escalera, B., Espina, A., García, J.R., Sosa-Arnao, J.H., Nebra, S.A., 2006. Model-free kinetics applied to sugarcane bagasse combustion. *Thermochim. Acta* 448, 111–116.
- Ross, A.B., Jones, J.M., Kubacki, M.L., Bridgeman, T., 2008. Classification of macroalgae as fuel and its thermochemical behaviour. *Bioresour. Technol.* 99, 6494–6504.
- Rosendahl, L.A., Yin, C., Kaer, S.K., Friborg, K., Overgaard, P., 2007. Physical characterization of biomass fuels prepared for suspension firing in utility boilers. *Biomass Bioenergy* 31, 318–325.
- Sadek, F.S., Herrell, A.Y., 1984. Methods of proximate analysis by thermogravimetry. *Thermochim. Acta* 81, 297–303.
- Slaghuis, J.H., Rajmakers, N., 2004. The use of thermogravimetry in establishing the Fischer tar of a series of South African coal types. *Fuel* 83, 533–536.
- Strezov, V., Moghtaderi, B., Lucas, J.A., 2004. Computational calorimetric investigation of the reactions during thermal conversion of wood biomass. *Biomass Bioenergy* 27, 459–465.
- Varol, M., Atimtay, A.T., Bay, B., Olgun, H., 2010. Investigation of co-combustion characteristics of low quality lignite coals and biomass with thermogravimetry analysis. *Thermochim. Acta* 510, 195–201.
- Warne, S.S.J., 1991. Proximate analysis of coal, oil shale, low quality fossil fuels and related materials by thermogravimetry. *Trends Anal. Chem.* 10 (6), 195–199.
- Wilson, L., John, G.R., Mhilo, C.F., Yang, W., Blasiak, W., 2010. Coffee husks gasification using high temperature air/steam agent. *Fuel Process. Technol.* 91, 1330–1337.
- Wilson, L., Yang, W., Blasiak, W., John, G.R., Mhilo, C.F., 2011. Thermal characterization of tropical biomass feedstocks. *Energy Conserv. Manag.* 52, 191–198.
- Zheng, G., Kozinski, J.A., 2000. Thermal events occurring during the combustion of biomass residue. *Fuel* 79, 181–192.

3. ALMACENAMIENTO DE BIOMASA COMBUSTIBLE

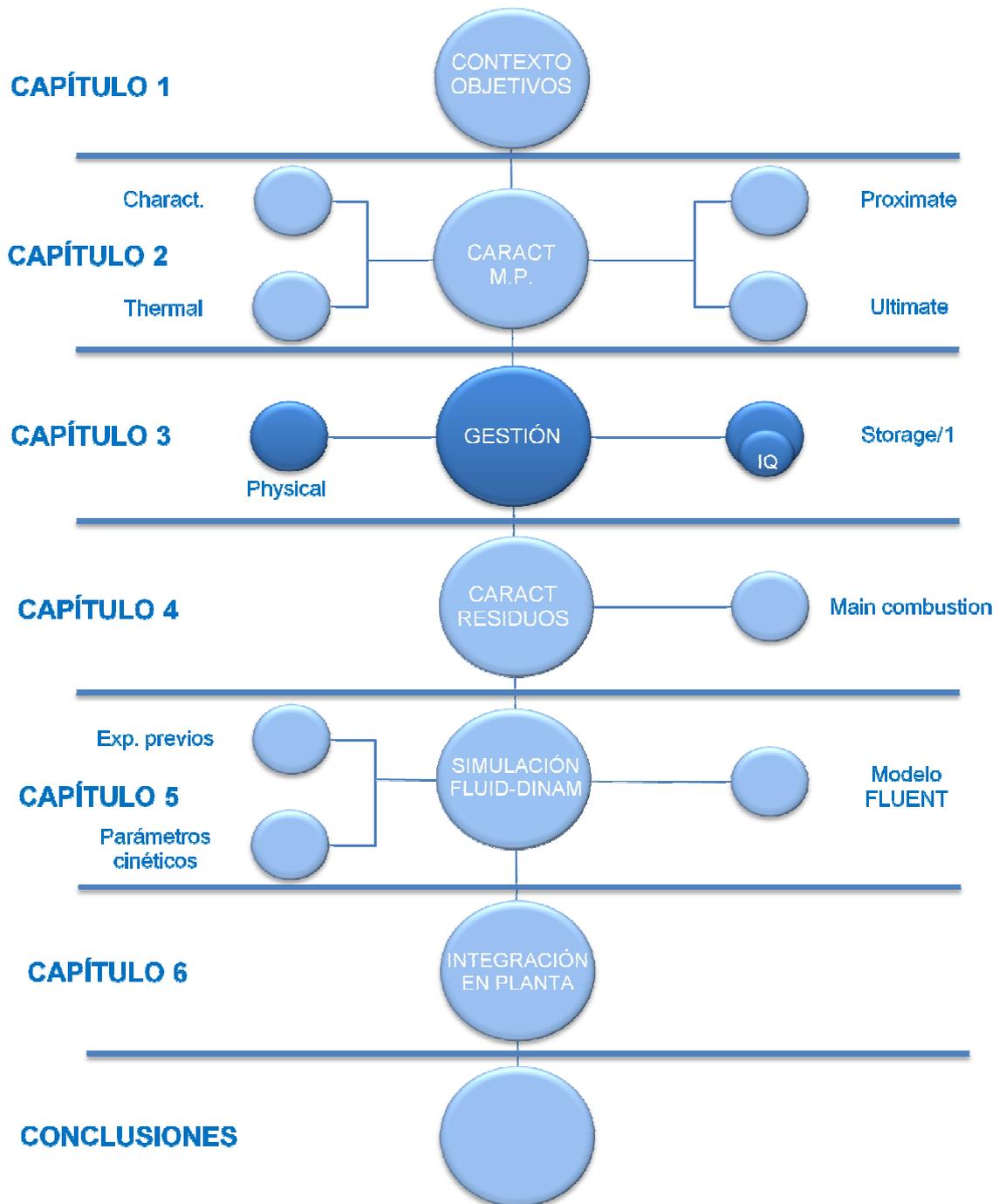


Figura 20. Situación general en el contexto de la tesis (III)

3.0. ESTRUCTURA Y RESUMEN DEL CAPÍTULO



Figura 21. Artículos desarrollados en el capítulo 3 (I)

Almacenamiento de la biomasa

1. Ubicación
2. Recarga de silos
3. Transporte silo-caldera
4. Tipos de silos
 - 4.1 Flexibles
 - 4.2 Hinchables
 - 4.3 Enterrados
 - 4.4 De obra civil
5. Forma de silos
 - 5.1 Inclinación
 - 5.2 Con rascadores
 - 5.3 Pozos
6. Problemática

En este artículo divulgativo, publicado en lengua castellana, tratan de resumirse los principales aspectos a considerar en el transporte y almacenamiento de biomasa. Para ello se describen los principales tipos de silos presentes en el mercado, exponiendo sus ventajas, inconvenientes y principales utilidades. Se facilitan numerosas ilustraciones desarrolladas por este grupo, para facilitar la comprensión descriptiva.



Figura 22. Artículos desarrollados en el capítulo 3 (II)

Influencia de las propiedades físicas de biomasa sólida en el diseño y coste de instalaciones para su almacenamienmtto

1. Introducción

1.1. Propiedades físicas de los pellets de biomasa

1.2. Manipulación y almacenamiento

2. Materiales y métodos

2.1. Muestras

2.2. Determinación de propiedades físicas.

2.3. Dimensionado de sistemas de almacenamiento y transporte

3. Resultados y discusión

3,1, Tamaño y densidad de partícula

3,2, Densidad de granel

3,3, Durabilidad

3.4. Almacenamiento y transporte

4, Conclusiones

5, Agradecimientos

Referencias Bibliográficas

Almacenamiento de la biomasa. 2010. Pizarro C, **García R**, lavín AG, Bueno JL. Ingeniería química. 481, 80-86.

Influence of Physical properties of solid biomass fuels on the design and cost of storage installations. 2013. **R. García, C. Pizarro, A.G. Lavín, J. L. Bueno, Waste Management** 33, 1151-1157, (2013)

En este artículo se abordan aspectos prácticos de la determinación de propiedades físicas de las **materias primas** habituales, implicadas en la elección y dimensionado de sistemas de almacenamiento.

El capítulo se complementa con consideraciones previas realizadas por este grupo de forma previa a la definición de la tesis. Además, como apéndice 3.2 se aportan aspectos de diseño y construcción del silo del sistema dimensionado para la Fundación Barredo, participó directamente en el control de operación de la caldera de biomasa.

3.1. FUNDAMENTOS

El problema del almacenamiento de biomasa, radica en trasponer los principio de una operación básica de gestión de sólidos particulados al caso específico de una materia prima como la biomasa, cuyas características morfológicas y texturales pueden ser muy variadas, desde lodos de depuradora hasta sínteres extruídos cilíndricos más o menos homogéneos pasando por graneles en bruto, como ramas, orujillo, astillas, serrín u otros.

El almacenamiento de graneles sólidos se basa en principios de estática y dinámica, como la distribución de presiones y esfuerzos de cizalladura, con analogías y diferencias a los de fluidos bien conocidos. Los graneles sólidos particulados (macrofluidos particulados) ejercen un rozamiento estático que determina el progresivo decrecimiento de presiones con la profundidad, en forma similar a la que experimentan las fases continuas fluyentes. Esta derivación estática de esfuerzos se traduce en alivios de cargas que dificultan el desplazamiento gravitacional de los materiales almacenados y en agarres laterales que sobrecargan de esfuerzos las paredes de los recipientes propiciando la aparición de abovedamientos.

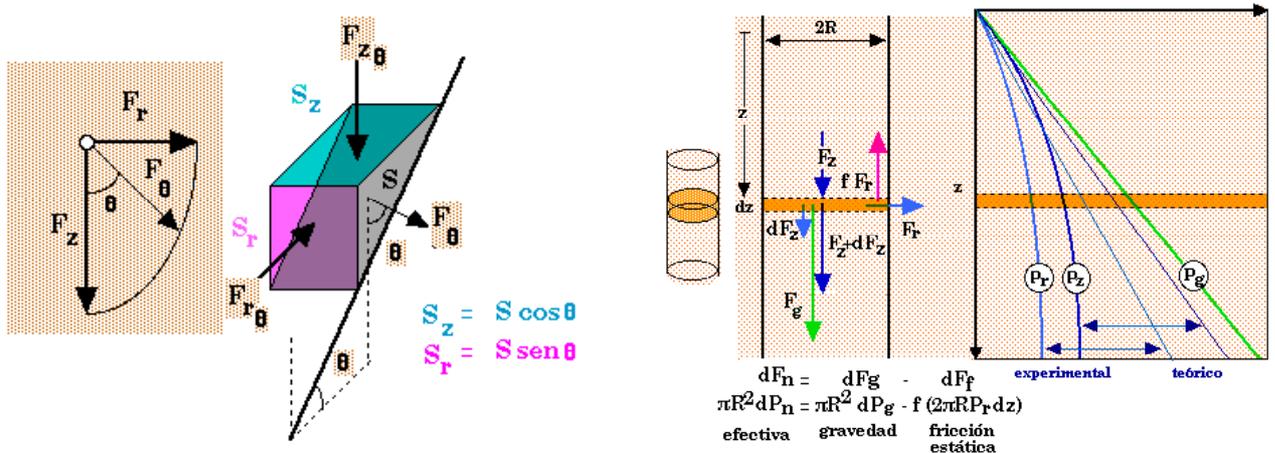


Figura 23. Distribución direccional de fuerzas en diferentes sistemas confinados

La fuerza medida se corresponde con una presión que varía con la dirección. En se la figura 23a se representa la composición de fuerzas sobre una superficie cualquiera orientada un ángulo Θ . La fuerza F_q que actúa sobre esta superficie S es la resultante de sendas fuerzas $F_{r\theta}$, horizontal, y F_z , vertical, que surgen de las presiones que actúan sobre las correspondientes componentes de la superficie, $S_r = S \cdot \sin \Theta$ en horizontal y $S_z = S \cdot \cos \Theta$ en vertical.

Esta distribución de presiones da lugar a una resultante con componentes normales y tangenciales a la superficie, semejante al caso de líquidos fluyendo (figura 23b), donde se resumen las componentes normales y tangenciales de una fuerza en la dirección descrita por el ángulo Θ .

En la imagen de la derecha de la figura 23b se resumen los parámetros d modelo de Janssen que describe la distribución vertical de la presión con respecto a la del fluido estático continuo de igual densidad.

En la figura 24 se resume el equilibrio de fuerzas estáticas que da lugar al círculo de tensiones de Jenike-Mohr (Mohr stress circle) característico de cada material en equilibrio, Las situaciones de inequilibrio, que corresponden a puntos situados fuera, suelen saldarse con desplazamientos de material apilado. Los materiales no cohesivos, como la biomasa, presentan un valor constante para cualquier dirección del coeficiente K. El ángulo α , característico de cada material, se denomina ángulo de tensión interna, y es un valor muy similar al ángulo de talud obtenido experimentalmente cuyo conocimiento es imprescindible para el dimensionado de la capacidad de almacenes estáticos

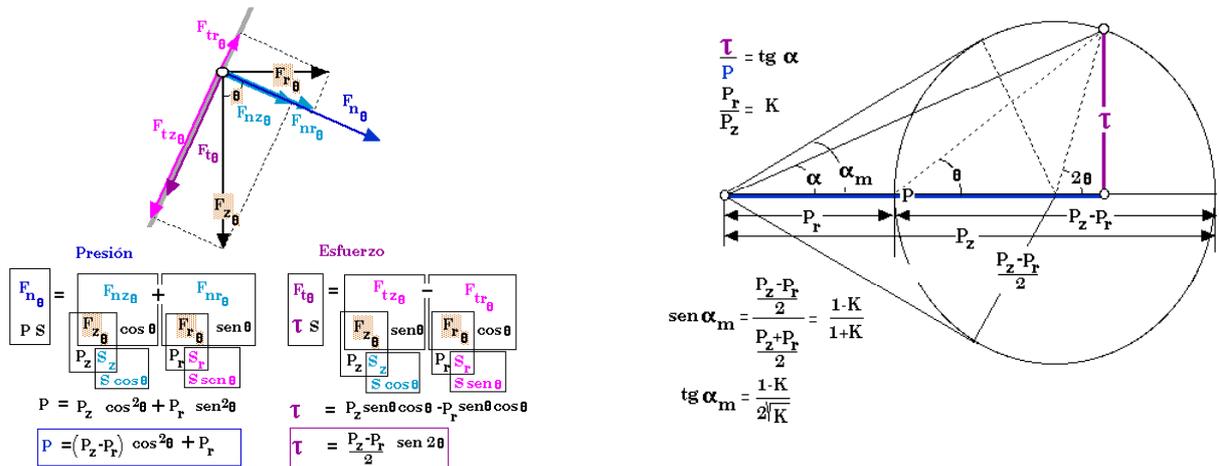


Figura 24. Composición de fuerzas sobre una superficie en el seno de una masa sólida granular y el correspondiente “círculo de Mohr”

En la figura 25 se representa la distribución radial puntual y extendida a una superficie esférica de presiones y esfuerzos, esta última comparativamente en el seno de fluidos y de masas granulares.

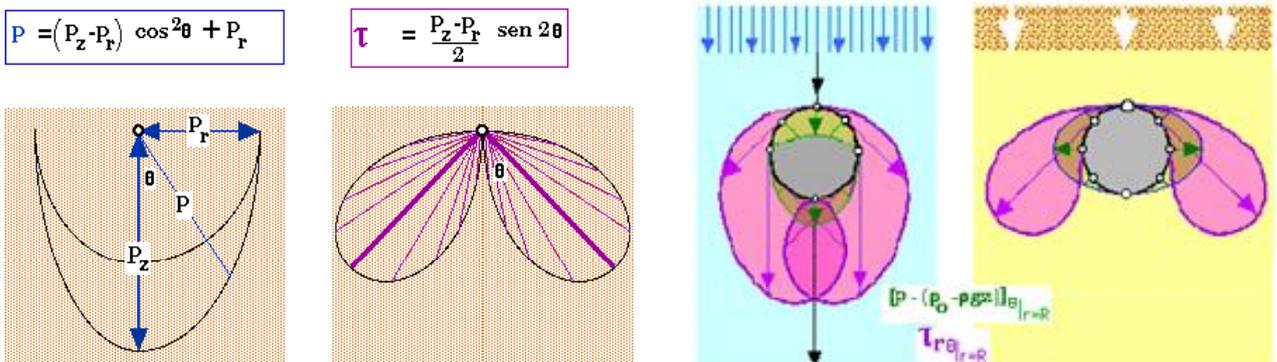


Figura 25. Distribución de presiones y tensiones en el seno de graneles particulados y comparación entre su distribución sobre la superficie de un recinto esférico sumergido en un fluido y en un granel.

3.2. PROPIEDADES INVOLUCRADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE AGLOMERADOS DE BIOMASA

El estado sólido es más un inconveniente que una ventaja en la mayor parte de los procesos químicos. Salvo en operaciones en las que el sólido mantenga la morfología y tamaño, el estado sólido representa una limitación de la velocidad molecular implicada en la cinética de transporte y reacción química.

Buena parte de las sustancias empleadas como combustible son sólidas, en estos casos su forma y tamaño son dos grados de libertad que deben ser adecuados, bien para evitar heterogeneidad que dificulte su gestión y operación o para mejorar sus propiedades combustibles. Así si se desea ir hacia condiciones próximas a las de un combustible líquido, por ejemplo para proyectarlo desde un inyector, se buscará una máxima reducción de tamaño. Si en cambio, lo que se requiere es mejorar el rendimiento de lechos porosos, para desarrollar una combustión más lenta y estable, el diseño de alimentadores y los quemadores será radicalmente distinto, con un tamaño óptimo adecuado al del hogar y a las condiciones fluido-dinámicas de la combustión.

En el caso de combustibles biomásicos su habitual conformación en pastillas o briquetas confiere ciertas propiedades, como homogeneidad, uniformidad y mayor densidad energética, que les permiten cumplir unos estándares de calidad térmica y normalización morfológica. Resulta también importante conseguir un material de distribución estable y adecuada resistencia frente a requerimientos de transporte y almacenamiento.

Esta homogeneización puede llevarse a cabo por diversas tecnologías de aglomeración y densificación empleadas en la industria, como la *extrusión a presión*, con o sin aditivos empleados como apelmazante (resinas vegetales, ceras y grasas, colas...), la *torrefacción*, o pirólisis superficial, que estabiliza la materia reduciendo la erosión y la humectación desde el ambiente.

La extrusión permite cierta variabilidad morfológica, aunque la sección cilíndrica es la más habitual, ya que la reducción de superficie específica viene compensada por una mayor resistencia a la abrasión, con relaciones de calibre longitud/diámetro (L/D) entre 2 y 4, que es la que procura una mayor resistencia a la rotura por cizalla. Cuanto mayor sea la relación de calibre menor es el área específica, que para una relación 1 es similar a la de una esfera de esas dimensiones. Además los pellets cilíndricos apilados al azar dan relaciones de porosidad en torno a 0,5-0,6 adecuadas para bajas cargas de aire comburente, con tiros inducidos del orden de 0.1 pa.

La figura 26 propone un resumen de los conceptos aplicables a cada requerimiento de este tipo de materiales. En el artículo posterior se expone nuestra contribución en la caracterización morfológica

de pellets de biomasa y su influencia en algunos aspectos económicos del desarrollo de instalaciones. Las características que más influyen son la densidad y densidad a granel, la granulometría, la friabilidad y el grado de humedad.

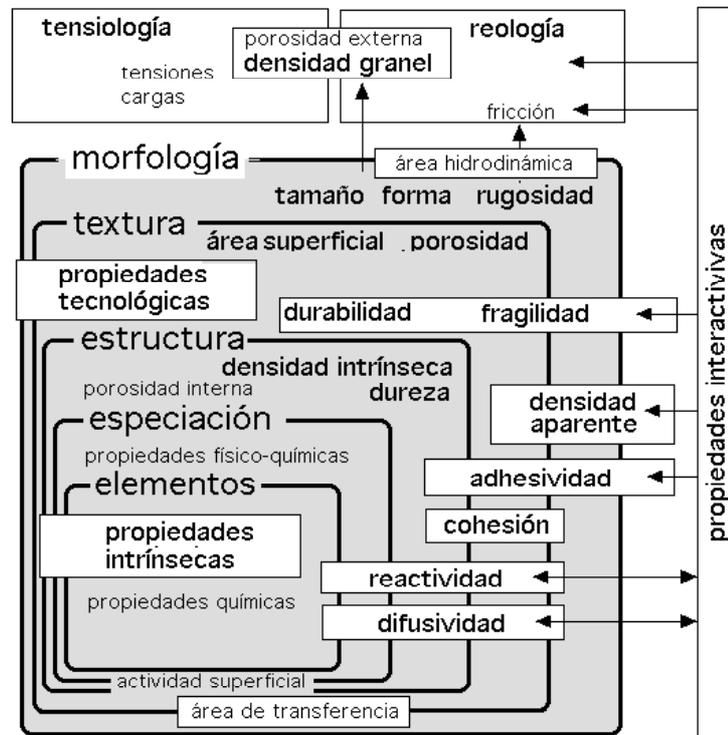


Figura 26. Propiedades de sólidos particulados en sus diferentes niveles de descripción

Así la *densidad a granel* particularmente la densidad de granel, determina el tamaño de los sistemas de almacenamiento, el tipo de tratamiento a realizar con el combustible y la elección del equipo a utilizar para la combustión. La *densidad intrínseca* condiciona el rendimiento volumétrico del horno ($\text{Kcal/m}^3\text{h}$). La *morfología del combustible* y su *tamaño* repercuten en la cinética de la combustión, siendo más rápida a medida que disminuye el tamaño de partícula por efecto del incremento del área específica. También condiciona, por su vinculación a tensiones y resistencias, el procedimiento para introducir el reactor de combustión. La consistencia del material, medida como *friabilidad*, indica la facilidad con la que una partícula se desmenuza por abrasión. El *grado de humedad* repercute directamente en la cantidad de energía aprovechable en el proceso de combustión, ya que para evaporar el agua es necesario consumir como calor latente una parte de la energía liberada, disminuyendo la temperatura del horno, que puede originar inquemados y condensaciones a la salida de la caldera. Por este motivo es aconsejable utilizar una biomasa con un grado de humedad inferior al 20%.

3.3. DISEÑO DE ALMACENES

El almacenamiento es una operación básica con varios objetivos simultáneos. Así el diseño del equipo ha de garantizar una operación segura e insensible a fluctuaciones externas e internas, conciliada con los costes del espacio ocupado y del material inmovilizado. Desde el punto de vista técnico, el almacén y sus conexiones con el proceso han de adecuarse a las condiciones de operación y naturaleza del material gestionado. El diseño de los elementos de almacenamiento es por tanto un ejercicio de gestión de sólidos particulados que se apoya en los fundamentos físicos de estática y dinámica resumidos en el apartado 3.1. En la tabla 4 se exponen a modo de resumen los diferentes tipos de depósitos que pueden existir para el almacenamiento de biomasa, tema que se amplía en el artículo escrito por este grupo de investigación y adjunto como epígrafe 3.3 (“Diseño de almacenes”). La influencia de algunas propiedades físicas de los combustibles empleados en los costes de las instalaciones se trata en el artículo 3.4 “Influence of physical properties of solid biomass fuels on the design and cost of storage installations”. En el apéndice 3.5 se expone la experiencia de este grupo de investigación en el diseño de sistemas de almacenamiento de biomasa.

Tabla 4. Criterios de clasificación. Tipos de depósitos para biomasa

UBICACIÓN		MORFOLOGÍA	TIPO	MATERIAL	FUNCIONALIDAD			ALIMENTACIÓN Y DESCARGA																			
SUPERFICIE	SUBTERRÁNEOS	ABIERTOS Parques Apilamientos Fosos	Integrados en obra	Mampostería Hormigón Ladrillo	ESTÁTICOS	DINÁMICOS	Paredes móviles	Herramientas externa	Manuales (palas, carretillas) Móviles (palas camiones)																		
							Paredes vibrantes					EXTERIOR	INTERIOR	CERRADOS Silos Tolvas Sacos Depósitos	Exentos	Plástico y fibras Metal Madera Mixtos	ESTÁTICOS	DINÁMICOS	Rotatorios	Herramientas integradas	Elementos fijos	Tubos Canales Rampas	Elementos móviles	Inductores (vibrador) Transportadores (axiales, rotatorios) Acarreadores (bandas, rodillos, tornillos)	Conectores	Neumático	
EXTERIOR	INTERIOR	CERRADOS Silos Tolvas Sacos Depósitos	Exentos	Plástico y fibras Metal Madera Mixtos			ESTÁTICOS	DINÁMICOS	Rotatorios	Herramientas integradas	Elementos fijos										Tubos Canales Rampas						
											Elementos móviles										Inductores (vibrador) Transportadores (axiales, rotatorios) Acarreadores (bandas, rodillos, tornillos)						
											Conectores	Neumático															
								Agitados																			

MS

MANEJO DE SÓLIDOS

ALMACENAMIENTO DE LA BIOMASA

Se expone la forma de almacenar la biomasa que se va a utilizar como combustible, abarcando desde la ubicación de los depósitos o silos destinados a albergarla hasta los tipos y forma de los mismos, pasando por los modos de realizar la recarga de estos depósitos y los métodos existentes para el transporte de la biomasa hasta la caldera. El artículo finaliza con unas líneas dedicadas a la principal problemática que presentan estas instalaciones y la forma de resolverla.



**C. Pizarro, R. García,
A. G. Lavín, J. L. Bueno**
Departamento de
Ingeniería Química y
Tecnología del Medio
Ambiente
Facultad de Química.
Universidad de Oviedo

EN ARTÍCULOS PREVIOS [1,2,3,4], nos hemos ocupado de compartir nuestra modesta experiencia en la utilización de distintos tipos de biomasa como combustible en el contexto de sus otras posibles aplicaciones térmicas, químicas y bioquímica como recurso alternativo, bien como materia prima bien como residuo o contaminante recuperado y puesto en valor.

En este trabajo queremos llevar la atención hacia el almacenamiento de biomasa. Se trata de trasponer adecuadamente los principios de una operación básica de gestión de sólidos, particulados al caso particular de una materia prima como la biomasa, que puede variar desde las características morfológicas y texturales de un lodo de depuradora a la de sínteres de extrusión de calidad normalizada, pasando por graneles en bruto, como ramas, orujillo, astillas, serrín o los más diversos molturados.

Los fundamentos del almacenamiento de graneles sólidos descansa en los principios de estática y dinámica de masas sólidas particuladas. Los modelos actualmente vigentes conciernen a la distribución espacial de presiones y esfuerzos de cizalladura por analogía y diferencia del comportamiento de fluidos. A diferencia de éstos, los graneles sólidos particulados ejercen un rozamiento estático que determina la liberación de presiones en forma similar a la que experimentan los fluidos circulantes. Esta derivación estática de esfuerzos se traduce en alivios de cargas que dificultan el desplazamiento gravitacional de los materiales almacenados y en agarres laterales que sobrecargan de esfuerzos las paredes de los recipientes. Por todo ello, el diseño de almacenes de sólidos (incluso sin contar con la complejidad de su comportamiento frente a la difusión y a la reactividad), cuyas variantes se tratan de sistematizar en la Tabla 1, exige una serie de peculiaridades con respecto al dimensionado de almacenes de fluidos que han de ser debidamente consideradas de acuerdo a sus fundamentos teóricos y al abundante recopilatorio de evidencias empíricas analizadas en la escasa bibliografía disponible, de entre la que la obra de Ravenet, a pesar de su discutible estructura [5], es, por el momento, imprescindible en lengua española.

TABLA 1

CRITERIOS DE CLASIFICACIÓN. TIPOS DE DEPÓSITOS PARA BIOMASA

UBICACIÓN		MORFOLOGÍA	TIPO	MATERIAL	FUNCIONALIDAD		ALIMENTACIÓN Y DESCARGA			
SUPERFICIE	SUBTERRÁNEOS	ABIERTOS Parques Apilamientos Fosos	Integrados en obra	Mampostería Hormigón Ladrillo	ESTÁTICOS	DINÁMICOS	Paredes móviles	Herramientas externas	Manuales (palas, carretillas) Móviles (palas camiones)	
							Paredes vibrantes			
EXTERIOR	INTERIOR	CERRADOS Silos Tolvas Sacos Depósitos	Exentos	Plástico y fibras Metal Madera Mixtos	ESTÁTICOS	DINÁMICOS	Rotatorios	Herramientas integradas	Elementos fijos	Tubos Canales Rampas
									Elementos móviles	Inductores (vibrador) Transportadores (axiales, rotatorios) Acarreadores (bandas, rodillos, tornillos)
							Agitados	Conectores	Neumático	

1. Ubicación

Lo primero que se debe de plantear al pretender instalar un depósito de biomasa es su ubicación. Existen varias opciones, una de las cuales consiste en situar el depósito dentro del edificio, en una habitación cercana a la caldera (Figura 1), o, si no hay espacio suficiente, en el exterior, adosado a la sala de calderas (Figura 2). En caso de optar por un habitáculo externo, se puede construir una caseta en superficie o contenedor enterrados cerca del edificio principal (Figura 3). La elección dependerá en gran medida del espacio del que se disponga, del tamaño del silo, del tipo de caldera y tipo de biocombustible sólido empleado, sin olvidar el peso que la componente estética puede tener en algunos casos, particularmente en edificios emblemáticos.

Aunque el término silos suele reservarse para almacenes a granel de mucha mayor altura que anchura, y tolvas a los depósitos de similar altura que anchura, con bases generalmente troncocónica, es frecuente emplear la denominación de silos para una amplia variedad de morfologías de almacenes a granel.

Los silos deben de ser lugares secos, ya que conviene evitar que la humedad hinche los pellets y dete-

Figura 1
Silo ubicado en una habitación contigua dentro del edificio



Figura 2
Silo ubicado en anexo exterior al edificio y contiguo

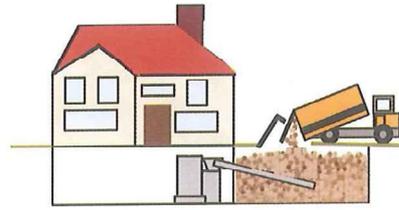
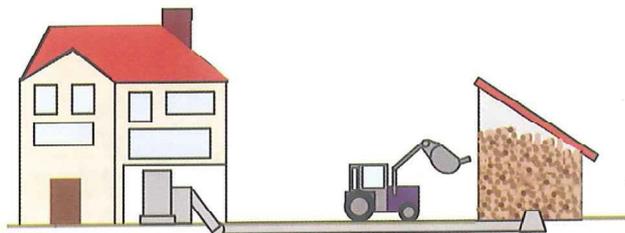


Figura 3
Silo fuera del edificio



riore el combustible. Este aislamiento se consigue bien mediante severas impermeabilizaciones, bien disponiendo recintos de doble cámara. En todo caso, no se sitúan en estos almacenes instalaciones de fontanería, para evitar los riesgos de fugas y condensaciones.

2. Recarga de los silos

Si están a nivel del suelo, para realizar la recarga de los silos, se utilizan camiones con volquetes, mientras que para la recarga de las casetas elevadas se utilizan vehículos con palas, cintas transportadoras y, cada vez más, la recarga neumática desde

cisternas. A continuación se analizará cada una de ellas y la forma más adecuada de realizar el llenado del silo.

• Camiones o volquetes

En el caso de utilizar un sistema de llenado del almacén mediante descarga directa a través de compuertas a nivel del suelo con camiones o volquetes, éstas deben de constar obviamente de los elementos accesorios necesarios de seguridad para evitar el arrastre de objetos y caídas dentro del almacén. Se puede utilizar una rejilla de acero de suficiente luz como para prevenir los posibles problemas de obstrucción con el combustible, con unas dimensiones mínimas de 20 x 20 cm. Al realizar

el suministro, se deben de considerar las emisiones de polvo, ya que se pueden crear atmósferas explosivas. La zona donde se realiza la recarga tendrá unas dimensiones adecuadas para que el camión pueda maniobrar, siendo el solado de resistencia adecuada.

• Recarga neumática

Si se quiere realizar una recarga neumática (sistema de bombeo mediante arrastre con aire a presión), es necesario que la tubería esté dotada de un sistema de acoplamiento rápido de la manguera. También debe haber una toma de tierra con el fin de prevenir chispas por descargas electrostáticas que se pudieran producir durante el llenado. Se recomienda no dejar que salga el polvo del de-

pósito de combustible, de forma que el aire de salida del silo se debe succionar para luego realizar su filtrado desde una segunda tubería con su correspondiente acoplamiento y toma de tierra, antes de ser expulsado al exterior.

En el silo (Figura 4) debe haber dos aberturas, una para la conexión a la manguera de llenado y otra para la salida de aire, evitando sobrepresiones y permitiendo la aspiración del polvo impulsado durante la operación de llenado. Por la tubería de retorno, el aire es succionado y se filtra para expulsarlo luego al exterior. Esta operación se realiza también para evitar la entrada de polvo en el edificio o su proyección al exterior.

Figura 4
Llenado de un silo mediante recarga neumática

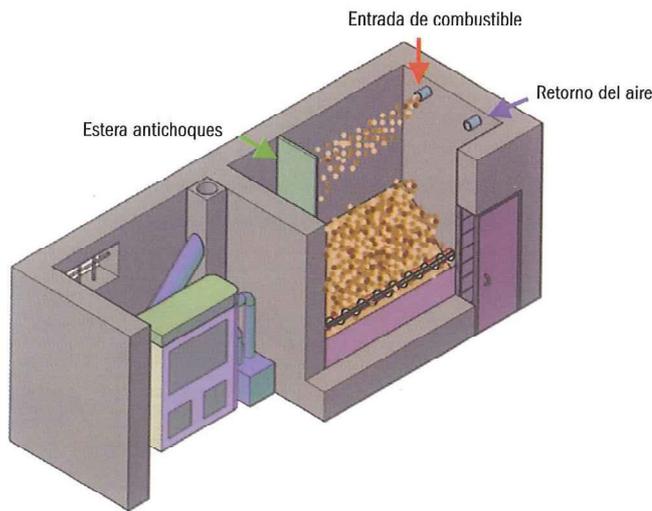


Figura 5
Transporte del combustible mediante un tornillo sinfín flexible

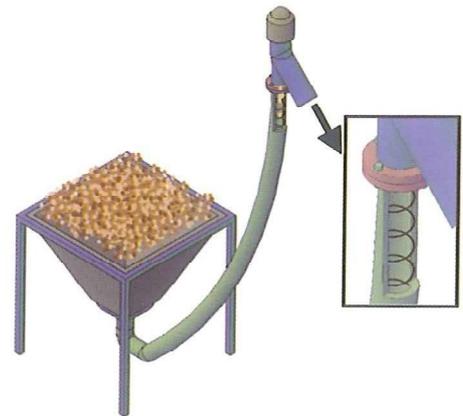


Figura 6
Silo flexible



Figura 7
Estructura con big bags para pellets

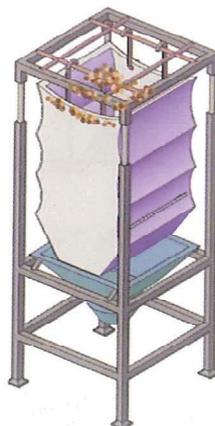
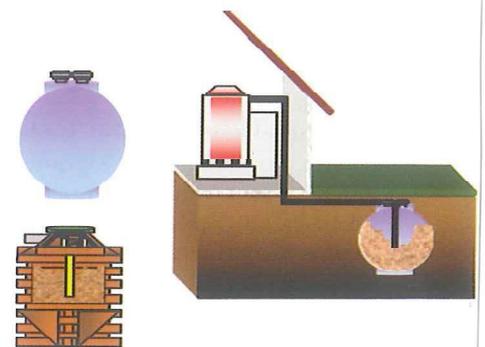


Figura 8
Silos subterráneos



EL MÁS FRECUENTE DE LOS ACARREADORES CONVECTIVOS ES EL TRANSPORTE NEUMÁTICO

Al utilizar este sistema y realizar la recarga, se debe tener en cuenta las siguientes precauciones:

- La caldera no debe estar operando, ya que la depresión producida en el silo podría provocar un reflujo de la llama de la caldera al almacén.

- Se debe controlar y limitar la presión de suministro para prevenir daños en el almacén y evitar la desintegración de los pellets.

Precisamente, para minimizar el efecto de abrasión debida al golpeo de los pellets, se colocan esteras deflectoras, que, además, contribuyen a que no se produzca la desintegración del combustible por impacto. Tanto las paredes como las ventanas y las puertas del silo deben de ser resistentes, ya que se ejerce una fuerte sobrepresión en el llenado.

En este tipo de almacén, no se debe de instalar ni cableado ni cuadros eléctricos, ya que existe peligro de explosión debido a exceso de polvo, por lo que, si fuera necesario, habría de diseñarlo a prueba de incendio.

3. Transporte desde el silo hasta la caldera

Los procedimientos más habituales de transporte son:

- Acarreadores de desplazamiento positivo

El más frecuente es el tornillo sinfín, muy apropiado para controlar adecuadamente el caudal de material. Tiene el inconveniente de precisar materiales muy homogéneos para evitar atascos o molturaciones.

- Acarreadores convectivos

El más frecuente es el transporte neumático. Se puede utilizar preferentemente con combustible de pequeñas dimensiones. Es más económico que los anteriores en cuanto a inversión, pero consume más energía.

Si la sala de calderas está situada contigua al silo, el mejor sistema es

un tornillo sin fin. Cuando sea preciso llevar a cabo el transporte a una gran distancia por encontrarse la sala en el exterior en una estancia no adyacente a la caldera, se recomienda el transporte neumático.

Los sistemas más empleados son los tornillos sinfín entubados, ya que permiten regular el flujo de combustible a introducir dentro del hogar salvando desniveles y cambios de dirección. Si lo que se pretende es que el flujo sea más homogéneo, las válvulas alveolares sirven para evitar atascos a la entrada y un posible retroceso de las llamas. En plantas pequeñas es corriente la utilización de pistones hidráulicos.

Para biocombustible de pequeño tamaño de partículas, como es el caso de los serrines o de la paja, se emplea un sistema combinado de transporte neumático con un sistema de válvula alveolar que realiza la descarga sobre un tornillo.

Existen también sinfines flexibles (Figura 5), que son unos dispositivos que constan de una espiral rotatoria situada dentro de un tubo flexible.

La espiral se mueve y gira accionada por un motor. El movimiento es lento, evitando que el combustible se disgregue.

4. Tipos de silos

4.1. Silo flexible

Estos silos están fabricados con un tejido especial (poliéster de alta densidad, prolipopileno o lonas) reforzado con hilos metálicos, montado sobre una estructura metálica (Figura 6). Está sellado para que el polvo no salga al exterior. El material del que están contruidos hace que sean resistentes a inundaciones y antiestáticos. Debido a que el montaje es sencillo y rápido, es

un tipo de almacenamiento que se utiliza mucho, sobre todo para pellets, y sólo es necesario tener la precaución de que, si se utiliza en una instalación externa, es preciso que esté protegido de la lluvia y los rayos UV. Por la zona de abajo se produce el suministro de la biomasa hacia el horno, mediante una lanza o un tornillo sin fin o utilizando un transporte neumático.

Una variante del silo descrito anteriormente consiste en la utilización de estructuras metálicas en las que se colocan directamente las *big bag* de combustible (Figura 7).

En el caso de que el edificio tenga problemas de humedad, lo más adecuado es utilizar almacenes de combustible de acero galvanizado, ya que este tipo de silos se pueden instalar tanto en habitaciones, como en espacios libres.

4.2. Depósitos hinchables

Para silos de pequeñas dimensiones (con capacidades de almacenamiento bajas), existe la posibilidad de que, al detectar que la cantidad de combustible que queda en el interior es tan pequeña que no pueda llegar el combustible al tornillo sinfín colocado en el centro, las paredes se llenen de aire, es decir, se hinchen y desplacen el combustible hacia la zona central.

4.3. Depósitos o almacenes enterrados

Cuando no hay ningún espacio disponible en el lugar donde se quiere hacer la instalación o también cuando lo aconsejen cuestiones de estética, se puede optar por un silo enterrado. Estos depósitos suelen estar fabricados en plástico (Figura 8) y, mediante transporte neumático, se lleva el combustible hasta la caldera.

Figura 9 Silo de obra con dos tornillos sinfín y ballesta

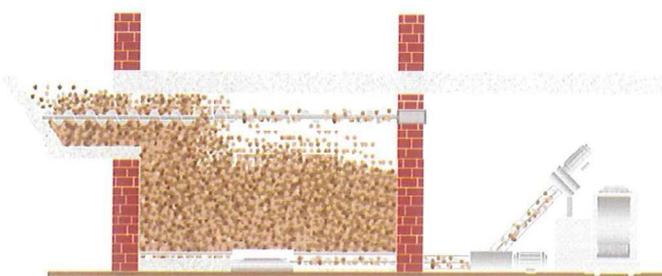


Figura 10 Alimentación de la caldera con un sinfín de péndula

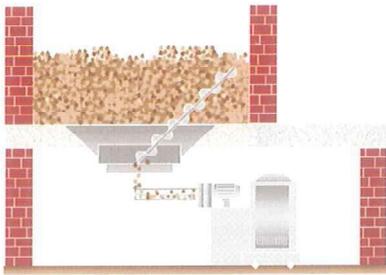


Figura 11 Suelo horizontal y utilización de sinfines articulados

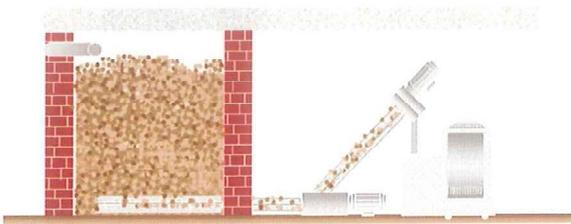


Figura 12 Suelo inclinado y tornillo sinfín en pendiente

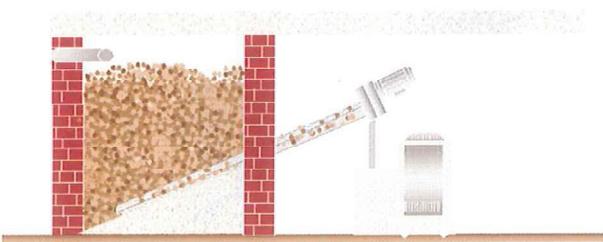


Figura 13 Suelo inclinado con agitador de lamas

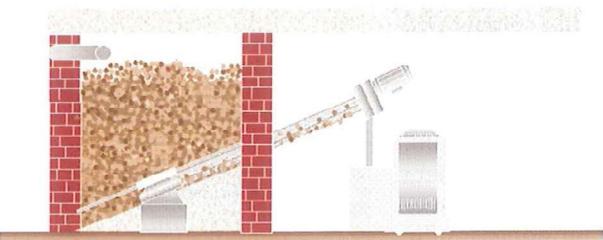
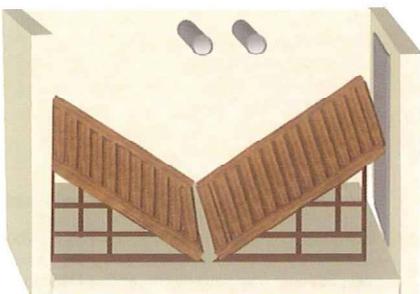


Figura 14 Silos inclinados



LOS SILOS DE OBRA PUEDEN SER DE SUELO HORIZONTAL Y EXTRACCIÓN CON TORNILLO SIN FIN O SUELO INCLINADO

4.4. Silo de obra

Se pueden también construir silos de obra. Se emplean en el caso de que se necesite almacenar grandes volúmenes de combustible y suelen ser de forma cuadrada, recargándose desde el exterior.

En la Figura 9 aparece una instalación de silo contiguo a la sala de la caldera. Para el llenado del silo se utiliza alimentación superior mediante tornillos sinfín.

En la Figura 10, el silo se encuentra ubicado encima de la sala de calderas y para la extracción utiliza un sinfín de péndula.

Es posible realizar una gran cantidad de combinaciones: pueden ser de suelo horizontal (Figura 11) y extracción con tornillo sinfín o suelo inclinado (Figura 12); otra variante es la utilización de agitadores de lamas de acero flexible (Figura 13) para tamaños de silo de hasta 4,50 m o de brazos articulados para silos de un máximo de 5,50 m. Estos tres silos tienen un sistema de recarga neumática.

5. Forma de los silos

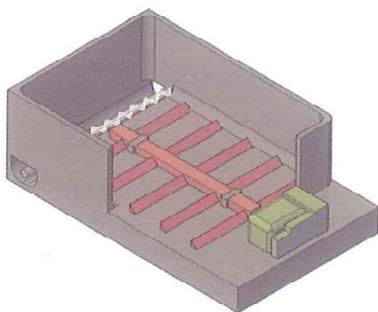
5.1. Silos inclinados

La inclinación del suelo sirve para que se produzca el vaciado completo del recinto al superarse el ángulo de fricción interna y externa del material. Este tipo de silos tiene una pendiente que oscila entre los 40° y 45° y el suelo puede ser de madera o metal (Figura 14).

Para realizar el transporte del combustible, se puede utilizar un tornillo sinfín o un transporte neumático mediante una sonda aspirante.

En aquellos sistemas de almacenamiento que no se encuentran enterrados, es preciso que dispongan de una puerta con apertura hacia el exterior y con una sección mínima de 1.80 m². Para evitar que al abrir dicha puerta el combustible salga, se crea en el interior una barrera de

Figura 15
Sistema de vaciado horizontal
por suelo transportador de
empuje



madera constituida por unos listones machihembrados que se pueden quitar y que para facilitar su retirada no deben de llegar hasta el techo.

5.2. Suelo llano con rascadores horizontales hidráulicos

El silo realiza la descarga mediante un suelo transportador de empuje que está accionado por un sistema hidráulico (Figura 15).

Resulta ser un sistema que optimiza el volumen de biomasa, aunque resulta caro y se suele aplicar generalmente con materiales muy cohesivos o estructurables, como fibras, láminas y astillas.

5.3. Almacenamientos en forma de pozo

Estos recintos, en general de planta cuadrada, suelen ser de dimensiones pequeñas. Como se puede ver reflejado en la Figura 16, se utiliza un tornillo sin fin de rotación fijado por un cable al techo, que se suelta de su fijación cuando el recinto se encuentra sólo a un tercio de su capacidad. Este tornillo sin fin puede combinar también con sondas de aspiración.

6. Problemática de los silos

Cuando se trabaja con materiales alargados fibrosos o con un alto grado de humedad, pueden aparecer bóvedas que evitan que el material llegue al fondo del silo donde se encuentra el sistema de extracción. Se soluciona utilizando vibradores y con sistemas de extracción que trabajen en el fondo.

Figura 16
Silo cuadrado y detalle del sistema de fijación del tornillo sin fin

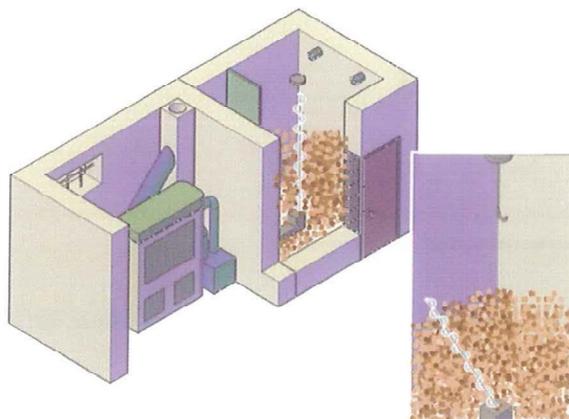
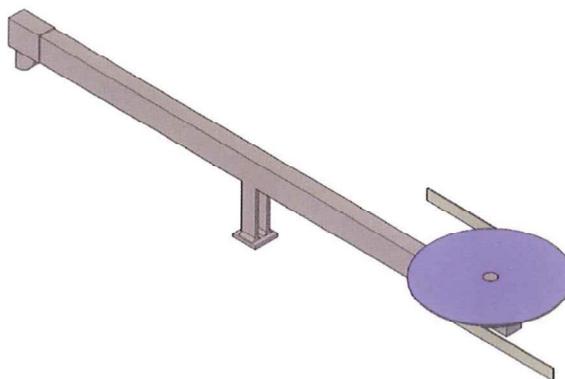


Figura 17
Agitador de lamas o ballesta



Los agitadores rotatorios de lamas (Figura 17) se utilizan para que exista un contacto uniforme y tienen como principal ventaja que abarca todo el diámetro del recinto.

En caso de utilizar agitadores combinados con tornillos sin fin situándolos en el centro del silo, deben de estar fijados a una solera de hormigón a través de bulones de anclaje. Si hay un doble fondo, conviene instalarlo al mismo nivel del borde superior del canal de alimentación.

Para silos de pequeñas dimensiones, cuadrados o rectangulares, se aconseja la utilización de cilindros hidráulicos con empujadores en el fondo del silo, que trasladan el material y lo descargan por un lado del silo para posteriormente ser recogido por una cinta transportadora o tornillo sin fin.

En silos grandes y de obra se emplean tornillos móviles apoyados en dos vigas, a lo largo de las cuales se

desplaza recorriendo todo el fondo del foso.

Referencias

- [1] C. Pizarro, J. L. Bueno, A. G. Lavín. "Diseño y selección de equipos para combustión de biomasa (I)".Energía 2008, 206:82-88.
- [2] C. Pizarro, J. L. Bueno, A. G. Lavín. "Diseño y selección de equipos para combustión de biomasa (II)".Energía 2008, 208: -96.
- [3] C. Pizarro, J. L. Bueno, A. G. Lavín. "Tecnología de las calderas de combustión (I)" Energía 2008, 211: 80-86.
- [4] C. Pizarro, J. L. Bueno, A. G. Lavín. "Tecnología de las calderas de combustión (II)" Energía 2009, 213: 90-66.
- [5] Ravenet J. "Silos". Imgesa 1992.
- [6] Direcciones de Internet
www.herz-feuerung.com
www.pelletstank.com
www.oekofen.com
www.pelletsworld.com

Agradecimientos

El presente trabajo ha sido realizado dentro del Proyecto Singular Estratégico ARFRISOL sobre arquitectura bioclimática y frío solar (Referencia: PS-120000-2005-1). Quisieramos agradecer también la subvención económica obtenida de la Consejería de Educación y Ciencia del Principado de Asturias.



Influence of physical properties of solid biomass fuels on the design and cost of storage installations

Roberto García Fernández^a, Consuelo Pizarro García^{a,*}, Antonio Gutiérrez Lavín^a, Julio L. Bueno de las Heras^a, José Juan Pis^b

^aChemical Engineering and Environment Technology Department, University of Oviedo, Chemistry Faculty, C/Julían Clavería 8, 33006 Oviedo, Asturias, Spain

^bInstituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 June 2012

Accepted 23 January 2013

Available online 7 March 2013

Keywords:

Biomass waste

Physical characterization

Stores design

Belt conveyor

ABSTRACT

The aim of this work consists on determining biomass fuels properties and studying their relation with fixed and variable costs of stores and handling systems. To do that, dimensions (length and diameter), bulk density, particle density and durability of several brands and batches of wood pellets and briquettes were tested, according to international standards. Obtained results were compared with those in literature. Bulk density tests were applied for several other biomass fuels too, and later used to determinate which ones of all the biomass-fuels tested are economically more profitable for a typical transport/store system made of a screw conveyor and a concrete bunker silo.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Recent decades have witnessed the emergence of new energy policies worldwide aiming to ease global warming. These are based on environmental sustainability, competitiveness and safety of the energy supply (Hoffmann et al., 2010). Because of this, renewable energy sources, like biomass, are a pillar to achieve a sustainable energetic model (Gaska and Wandrasz, 2008). Biomass is substantially available everywhere, whereas major fossil fuel reserves are concentrated in a small number of countries. Furthermore, it is CO₂-neutral when used in combustion (García Fernández et al., 2012). Biomass encompasses wood, industrial and forest wastes, energy crops, cereals and municipal solid wastes (MSWs), that includes municipal solid biomass (MSB) (Šulc et al., 2012).

The European framework for energy calls for the use of biomass in electricity, heat and transport, to reach 20% of all energy use from renewable sources by 2020. To achieve this, biomass fuels must reach quality standards, since logistic operations and side costs seem to constitute a huge bottleneck in the biomass use development. In this way, waste biomass supply chains (WBSCs) consist of four different steps: biomass harvesting and pre-treatment, storage, transport and energy conversion (Iakovou et al., 2010) (Fig. 1).

Usually raw biomass present high moisture content, irregular shapes and sizes and low bulk density, meaning low energy density and making it expensive and difficult to manage. Pellets making by

densification increase the bulk density from 40 to 250 kg/m³ of straw or raw wood to 600–800 kg/m³ (Kaliyan and Morey, 2009; Mani et al., 2003). It also decreases the moisture content increases product homogeneity and reduces transport costs and residues, improving wood wastes marketability (Carone et al., 2011). To optimize this process, both raw biomass properties and process parameters have deeply been studied (Relova et al., 2009). As wood wastes physical properties are influential in the installation design, an in depth physical characterization is highly recommended. The aim of this work is to relate these wood wastes properties with storage (silos and bunkers) and handling equipment and determine to what extent differences in the former influence the latter.

Major physical parameters to evaluate densified biomass are size and shape, bulk and particle density and durability (Gil et al., 2010; Lu et al., 2010). Some of these can be determined using some of the international standards shown in Table 1:

1.1. Physical properties of biomass pellets

- **Size and shape**, are related with moisture content, and measured using a gauge.
- **Bulk density** affects the combustion efficiency of the fuel, and depends on physical characteristics of the raw wood (Theeraratananoona et al., 2011).
- **Particle density** is defined as a sample's mass/volume ratio. Higher density means higher compression and energy density (Mani et al., 2006), but not higher durability (Oberberger and Thek, 2004). The volume can be approximated by using liquid displacing, stereometric or solid displacing methods (Temmer-

* Corresponding author. Tel.: +34 985106280; fax: +34 985103434.

E-mail address: pizarroconsuelo@uniovi.es (C. Pizarro García).

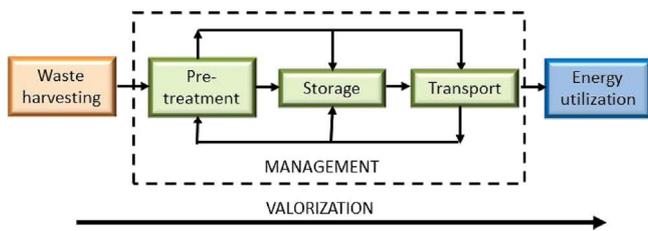


Fig. 1. Waste biomass supply chain (WBSC).

man et al., 2006). If sample is irregular, its volume is approximated to a regular figure's one. All these methods were reviewed in depth and their results compared by Rabier et al. (2006). Other options to obtain the particle's volume are by using a 3D image processing algorithm (Igathinathane et al., 2009) or by using a helium displacement pycnometer (Miao et al., 2011). Among all the available methods to develop these experiments, some widely reported and simple ones were selected for this work.

- As defined by Carone et al. (2011) **durability** represents the ability of densified fuels to remain intact during handling and delivery. It plays a key role during transport and storage. Poor durability values lead to dust emissions, entailing health problems, non-homogeneous combustions and explosive-atmosphere risks (Temmerman et al., 2006). It depends on the physical properties of the wood, process and densification equipment used (Fasina, 2008). It can be measured by using several methods such as the tumbling can method, comprehensively described at ASAE 269.4 standard (Serrano et al., 2011). The Holmen method (Kaliyan and Morey, 2009) or the Ligno-tester method (Oberberger and Thek, 2004) which is the one recommended by ÖNORM M 7135 standard. Mabrik tester device is described by Serrano et al. (2011). Temmerman's and Kaliyan's makes an in depth review of most of these methods. Kaliyan also proposes an impact resistance method (Kaliyan and Morey, 2009). There is no standard criteria for durability acceptance levels, but different options proposed in the literature are gathered by Kaliyan and Morey (2009). In this way, Adapa classified alfalfa pellets' durability as either high (over 80%), medium (between 70% and 80%) or low (below 70%). Waelti and Dobbie classified straw cubic pellets' durability as "good" (between 80% and 90%) or as "very good" (over 90%). Richards (1990) established a durability acceptance criterion for coal briquettes at 95%. Finally, ASAE standards determines that using Ligno-Tester durability must be over 97.7%.

1.2. Storage and handling of biomass pellets

- Storage** is required to assure fail-safe process as "just in time" (production of required elements, in required quantities in the moment they are required) is not always possible. Store design implies location, type, shape and size of a facility. An store can

be **located** in or out of a building depending on the size, available space or kind of solid. There are many structures available in the market, generic or designed for specific uses, depending on the **type, shape and size**. Selection depends on the fuel, structural characteristics or weather severity (Nogués et al., 2010). Some options are *silos and hoppers, flexible silos or textile-made big bags*, which are normally used for pellets; or *buried bunkers*, also called *civil work silos*, that are the most common nowadays. Other possibilities are *low-capacity air pumped silos or sloped silos*. In most type of stores densified wood or any other fuel must be unloaded by gravity, whilst in bunkers it must be complemented with mechanical systems, such as pushing hydraulic systems (moving floor) and screw conveyors (Pizarro et al., 2010).

- Transport and handling** from storage point to chamber requires a correct design to guarantee fuel flux and dose. It depends on physical properties of the fuel, distance, risk of dust explosions and costs (Van Loo and Koppejan, 2010). Some of the most widely used handling systems are *belt conveyors* that allow high fuel flow and long distances, but are expensive. *Augers or screw conveyors*, are the most common transport systems from pellet stores to chambers. They cover distances up to 45 m, and are a cheap, flexible and closed transport system, providing a good solution for powdery, homogeneous fuels under 50 mm, such as wood pellets. It also requires higher power supply than belt conveyors. Other chance is *pneumatic conveying*; that requires homogeneous, small-sized material that can flow easily, meaning a good option for pellet burners. If silo reloading is to be done using this system, walls must be protected by adding some deflectors to avoid abrasion due to solids tracking.
- The aim of this work is not to give construction solutions. Many interesting works such as that of Ravenet's (1992) or Dai and Grace (2011) does so. Rather, our aim is to obtain an approach to determine which of the studied biomass fuels is economically more profitable, taking in account design and construction costs

2. Material and methods

2.1. Samples

Physical characterization was tested on a sample of proximately 250 g for 12 different brands of commercial wood pellets, named as WP1–WP12. For brand WP1, three different batches were used, named as WP1B1–WP1B3 and a further six batches were studied for WP2, named as WP2B1–WP2B6. In addition to this, another four types of commercial pellets were studied, beetroot pellets (BPs), pine and pine apple leaf pellets (P&PLPs), pine pellets (PPs) and straw pellets (SPs) aiming to compare these physical parameters in a wide range of densified commercial densified fuels. Furthermore, one brand of commercial briquette was analyzed and the bulk density experiments were carried out on other 34 biomass fuels obtained from the Spanish market, in an attempt to compare

Table 1
Review of pellets analysis standards in different countries.

Parameter	Normative
Dimensions (size/shape)	PVA (Aut), ÖNORM M7135 (Aut), SS187120 (Swe), DIN 51731 (Ger), CTI-R 04/5 (Ita).
Bulk density	SS 187120 (Swe), ASTM E873-82 (USA), UNE-EN 15103 (Spa)
Particle density	PVA (Aut), ÖNORM M7135 (Aut), DIN 51731 (Ger), UNE-CEN/TS 15150 (Spa)
Durability	ASAE S269.4 (Aus), ONORM M7135 (Aut), ASTM E1288-89 (USA), UNE-EN15210 (Spa)
Impact resistance	ASTM D440-86 (USA)
Particle size distribution	ANSI/ASAE S319.4 (Aus), ASTM E828-81 (USA), UNE-EN 15149 (Spa).
Moisture	ASTM E871 (USA), UNE-EN 14774 (Spa), SS187170:3 (Swe)
Higher heating value (HHV)	ASTM E711 (USA), UNE-EN 14918 (Spa), SS ISO 1928:1 (Int)

PVA – Austrian standard (Austrian Pellets Association), ÖNORM – Austrian normative, SS – Swedish normative, ANSI/ASAE – Australian normative, ASTM – US normative, DIN – german normative, UNE-EN – Spanish (transposed from EU) normative.

these values and their marginal costs with those obtained for densified fuels. Some examples of these samples are shown at Fig. 2.

2.2. Physical properties determination

- The average **dimension** for each studied sample was determined following the ÖNORM M 7135 standard (Carone et al., 2011) by measuring the length and diameter of 20 randomized chosen pellets for each sample. For briquettes the same process was used, but only three length and diameter measurements were taken per sample.
- **Bulk density determination** is applied to both densified and non-densified fuels, and requires the exact weight and volume of a 50 g sample (Oberberger and Thek, 2004). Weight was obtained using Mettler-Toledo AG 204 scales, with four decimal point precision, and volume using a graduated glass. Bulk density and average deviation are provided from three measures per sample.
- **Particle density determination** is developed on pellets and briquettes by using a stereometric method, based on the measure of the diameter, length, mass and volume of a sample (Carone et al., 2011). Length and diameter measurements are developed twice and diameter six times, two at each end and twice more in the middle.
- **Durability determination** is evaluated following a procedure developed by Pis et al. (1988). Samples of around 40 pellets were introduced into a rotating drum equipped with two opposite inner baffles arranged perpendicularly to the cylinder wall. The rotation speed was set at 35 rpm. Each pellet sample was analyzed after 500, 1000, 1500, 2000, 2500 and 3000 revolutions. Following removal from the drum, the sample material was screened using a 2 mm sieve. Particles smaller than 2 mm were then weighed and the Abrasion Index (AI) was calculated using the following equation:

$$AI = \frac{M_0 - M_R}{M_0} \cdot 100 \quad (1)$$

where AI is the abrasion index, M_0 the initial mass and M_R is the retained mass. AI was obtained by the rotating drum test as the mean value of three replications. It is considered that the lower the AI, the

better the pellet quality. AI has the opposite meaning to durability (DU), which is obtained as follows:

$$DU = 1 - AI \quad (2)$$

Once the durability value has been determined, it can easily be related to the number of revolutions, and second-order fine tuning models were obtained. After this, by applying mathematical derivatives, the abrasion limits for each sample can be calculated.

2.3. Store and transport system design

- **Store design** costs depend on its size, and thus on the fuel's physical characteristics (main bulk density) and higher heating values. A general expression to determine the size of a silo was used:

$$S_c = \frac{P \cdot t}{HHV \cdot \mu \cdot BD} \cdot 3600 \quad (3)$$

where S_c is the store capacity measured in m^3 , P is the estimated energy requirement of the system in kW, t the storage time required in days, NCV is the net calorific value, or the one obtained if gaseous water is considered as a product, and energy required to evaporate water is not computed as heat. It can be considered as 85% of the HHV measured in kJ/kg, μ the combustion efficiency, considered as 85% for wood and BD the bulk density of the fuel, measured in kg/m^3 .

The price of the screw can be approximated as done by Walas (1990):

$$C = 0.40 \cdot L^{0.48} \quad (4)$$

where C is the screw conveyor price (in dollars) and L the length measured in feet. This equation is valid only for screws between 0.18 and 2.54 m (7–100 ft).

- The objective of the **transport system design** is to determine the economic viability of the considered fuels by comparing the energy consumptions of a screw conveyor designed to feed a domestic chamber of 1000 kW. Baquero (1985) presents different ways to estimate the dimensions and power consumption of the screw conveyor that best fits the required application.

Table 2
Results obtained for the dimensions determination.

Sample	Length (cm)	Diam. (cm)	L/D	Mass (g)	Density (g/cm ³)
BP	3.0 ± 0.8	1.10 ± 0.03	2.8 ± 0.7	3.4 ± 0.8	1.18 ± 0.06
BRI	31 ± 1	9.3 ± 0.1	3.33 ± 0.04	2184 ± 89	1.03 ± 0.02
P&PLP	1.6 ± 0.3	0.61 ± 0.01	2.6 ± 0.5	0.5 ± 0.1	1.16 ± 0.03
PP	2.1 ± 0.4	0.62 ± 0.01	3.4 ± 0.6	0.8 ± 0.1	1.23 ± 0.04
SP	1.3 ± 0.3	0.86 ± 0.02	1.5 ± 0.3	0.7 ± 0.2	1.0 ± 0.1
WP1B1	1.5 ± 0.4	0.64 ± 0.01	2.3 ± 0.7	0.5 ± 0.2	1.08 ± 0.07
WP1B2	1.6 ± 0.3	0.64 ± 0.01	2.41 ± 0.05	0.5 ± 0.1	1.08 ± 0.08
WP1B3	1.7 ± 0.6	0.62 ± 0.01	2.8 ± 0.9	0.6 ± 0.2	1.12 ± 0.07
WP2B1	1.5 ± 0.4	0.63 ± 0.01	2.5 ± 0.7	0.5 ± 0.1	1.10 ± 0.09
WP2B2	1.5 ± 0.4	0.63 ± 0.01	2.4 ± 0.06	0.5 ± 0.1	1.11 ± 0.08
WP2B3	1.4 ± 0.5	0.63 ± 0.02	2.3 ± 0.8	0.5 ± 0.2	1.11 ± 0.09
WP2B4	1.7 ± 0.7	0.61 ± 0.01	3 ± 1	0.6 ± 0.2	1.17 ± 0.07
WP2B5	1.4 ± 0.4	0.61 ± 0.01	2.3 ± 0.7	0.5 ± 0.2	1.2 ± 0.4
WP2B6	1.2 ± 0.4	0.62 ± 0.01	1.9 ± 0.7	0.4 ± 0.2	1.2 ± 0.1
WP4	1.5 ± 0.2	0.63 ± 0.01	2.4 ± 0.3	0.52 ± 0.06	1.11 ± 0.06
WP5	1.7 ± 0.3	0.70 ± 0.07	2.4 ± 0.6	0.6 ± 0.1	0.9 ± 0.2
WP6	1.8 ± 0.4	0.61 ± 0.01	2.9 ± 0.7	0.6 ± 0.2	1.2 ± 0.1
WP7	1.9 ± 0.4	0.62 ± 0.02	3.1 ± 0.6	0.7 ± 0.1	1.14 ± 0.09
WP8	1.4 ± 0.1	0.65 ± 0.02	2.2 ± 0.2	0.45 ± 0.05	0.97 ± 0.09
WP9	2.1 ± 0.50	0.64 ± 0.01	3.2 ± 0.7	0.8 ± 0.1	1.2 ± 0.1
WP10	1.4 ± 0.4	0.64 ± 0.01	2.1 ± 0.7	0.5 ± 0.2	1.1 ± 0.1
WP11	0.7 ± 0.2	0.62 ± 0.01	1.2 ± 0.4	0.3 ± 0.1	1.1 ± 0.1
WP12	1.0 ± 0.5	0.62 ± 0.02	1.5 ± 0.8	0.3 ± 0.2	1.1 ± 0.1

Table 3
Results obtained for bulk density analysis of several biomass samples.

Sample	BD	HHV	Moisture	Sample	BD	HHV	Moisture
Almond shell	373 ± 10	18,275	8.68	Straw pellets	565 ± 20	16,584	7.3
Almond shell ^a	494 ± 14	18,275	8.68	Thistle	29 ± 2	17,747	11.6
Barley	770 ± 17	16,519	9.9	Triticale ^a	190 ± 28	16,645	9.8
Beech Wood ^a	167 ± 2	18,220	10.2	Vine orujillo	143 ± 18	17,742	9.5
Beetroot pellets	539 ± 23	15,095	12.5	Vine shoot chips	119 ± 55	14,631	22
Building wastes chips	149 ± 24	18,279	7.9	Wheat	813 ± 16	16,325	10.3
Cherry tree wood ^a	198 ± 12	17,734	7.7	Wheat bran	235 ± 5	17,370	9.0
Chestnut tree shaving	88 ± 16	17,616	8.35	Wheat straw	27 ± 3	17,344	7.7
Chestnut tree wood ^a	162 ± 8	17,485	9.1	Wood chips	189 ± 35	15,162	25.6
Cocoa beans husk	234 ± 20	17,313	8.8	WP1B1	651 ± 24	18,074	8.9
Coffee husk	34 ± 1	18,326	9.6	WP1B2	553 ± 22	18,662	7.7
Eucalyptus chips	200 ± 28	16,838	11	WP1B3	500 ± 18	18,828	8.2
Holm oak branch chips	166 ± 15	17,181	11.1	WP2B1	543 ± 13	18,897	7.9
Maize (raw cereal)	773 ± 52	16,429	11.1	WP2B2	542 ± 27	18,756	7.0
Maize ^a	588 ± 78	16,429	11.1	WP2B3	565 ± 7	18,965	7.73
Miscanthus ^a	201 ± 3	18,072	7.53	WP2B4	612 ± 49	18,880	5.56
Olive stone	742 ± 42	17,884	11	WP2B5	619 ± 36	18,825	8.1
Olive tree pruning	112 ± 8	17,342	8.7	WP2B6	618 ± 35	18,825	7.6
P&PLP	676 ± 14	18,147	8.2	WP3	288 ± 29	18,160	8.76
Pine chips	170 ± 3	19,427	10.25	WP4	639 ± 12	18,303	6.84
Pine cone heart	238 ± 37	16,440	23.1	WP5	469 ± 23	17,897	7.96
Pine cone leaf	392 ± 12	18,633	9.14	WP6	648 ± 37	18,552	7.04
Pine kernel shell	535 ± 17	18,893	8.33	WP7	562 ± 33	18,525	7.33
Pine pellets	647 ± 42	18,840	6.75	WP8	570 ± 12	17,871	8.4
Pine shaving	33 ± 5	19,793	9.2	WP9	504 ± 43	18,717	7.7
Rice husk	107 ± 9	15,899	7.27	WP10	593 ± 25	18,504	8.4
Rye	831 ± 21	16,141	10.76	WP11	650 ± 22	N/D	N/D
Sainfoin ^a	233 ± 34	16,412	9.6	WP12	588 ± 21	N/D	N/D
Sawdust	125 ± 8	18,016	11.3	WP average	589 ± 128	18,218	7.7
Sorghum ^a	204 ± 23	11,872	6.1				

HHV is the average higher heating value measured in kJ/kg, moisture is an average value measured in weight percentage (García et al., 2012).

^a Indicates grinded sample. BD means bulk density measured in kg/m³.

$$P = \frac{Q \cdot L \cdot BD \cdot f}{80} + \frac{Q \cdot BD \cdot h}{270} \quad (5)$$

where P is the power requirements measured in HP, L the length of the conveyor in meters, BD is the bulk density in Mg/m³, f a factor dependent on the fuel, with values between 1.2 and 1.6 and h the height difference between both sides of the screw.

3. Results and discussion

3.1. Dimensions determination and particle density

The results obtained for the average length, diameter, length/diameter ratio, mass and density of the measured samples are presented in Table 2. As can be seen, the vast majority of the studied samples, with the exception of beetroot pellets, present quite homogeneous characteristics, with length, diameter and L/D ratio approximately 1.5, 0.62 cm and 2.4, respectively. Mass and density values are close to 0.7 grams and 1.1 g/cm³.

3.2. Bulk density

The results obtained for bulk density are shown in Table 3. As can be seen, values found in the literature for densified fuel's bulk density in the range from 650 to 800 kg/m³ (Kaliyan and Morey, 2009; Mani et al., 2003) are far too optimistic.

The best results arising in this work were those obtained for cereals (maize, barley and wheat grain) with values over 750 kg/m³. The only densified samples which approach expected values are P&PLP, WP1, WP6 and WP11. Values corresponding to densified biofuels are much higher than raw biomass (chips, shavings, sawdust), which rarely approaches 200 kg/m³, with the entailing logistic problems. Shells can be found at an intermediate level, with values close to 500 kg/m³.

Some of the samples were tested with and without grinding. As can be seen this process improves the results. Pelletization increases bulk density from 150 kg/m³ obtained for raw wood or chips to nearly 600 kg/m³. These facts clearly show the need for of a previous adequate pretreatment of the raw material and the importance of grinding it if used as a fuel in combustion process.

3.3. Durability

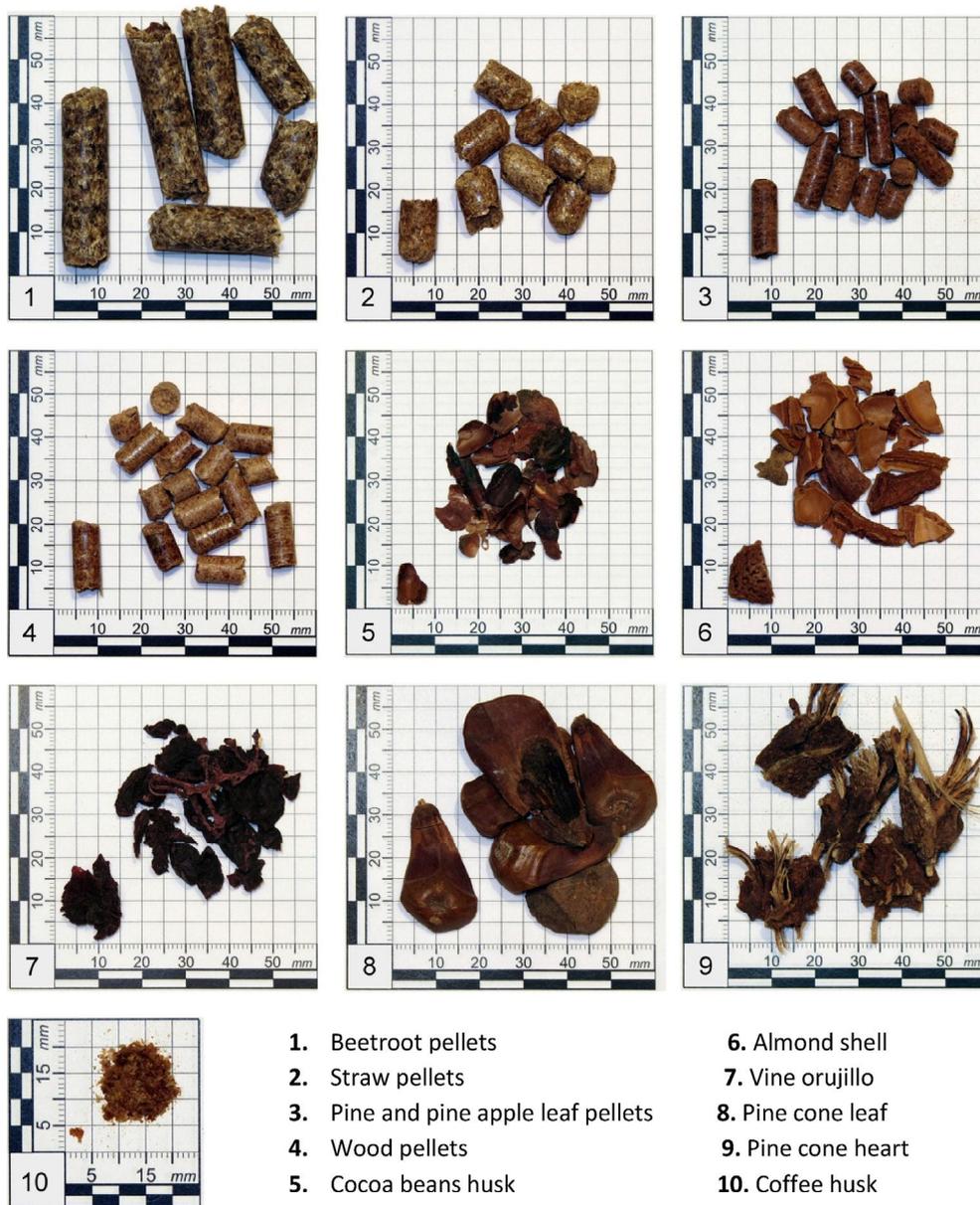
The results obtained for the durability experiments are shown in Figs. 3 and 4. In Fig. 3, seven batches of pellets from two commercial brands were analyzed.

The worst batch for each brand was selected and compared in Fig. 4 with each of the other types of pellet. All the experimental data were fitted to a second-order polynomial equation (type $y = a + bx + cx^2$), where "y" is the Abrasion Index (AI) and "x" the number of revolutions undergone by the samples in the tumbling device used and described in 2.5. In these equations, the first derivative was taken and equaled to 0 to determine the number of revolutions needed to obtain the maximum abrasion index, from which the durability, DU, is evaluated by means of Eq. (2). The results are shown in Table 4.

As can be seen, all of the studied samples, except WP3 (20%), WP5 (62%) and P&PLP (93.5%) exceed the 95% quality criterion for pellet durability suggested by Richards (1990). The last of the mentioned samples comes quite close to this value, while the other two, which clearly fail to satisfy the criterion, should be considered as pellets of poor durability, which could generate some of the problems mentioned in 1.2.

3.4. Storage and transport system

As previously discussed, choosing one or another fuel has an economical influence, as this may change from country to country.



- | | |
|-------------------------------------|--------------------|
| 1. Beetroot pellets | 6. Almond shell |
| 2. Straw pellets | 7. Vine orujillo |
| 3. Pine and pine apple leaf pellets | 8. Pine cone leaf |
| 4. Wood pellets | 9. Pine cone heart |
| 5. Cocoa beans husk | 10. Coffee husk |

Fig. 2. Morphology of several biomass fuel samples. 1. Beetroot pellets. 2. Straw pellets. 3. Pine and pine apple leaf pellets. 4. Wood pellets. 5. Cocoa beans husk. 6. Almond shell. 7. Vine orujillo. 8. Pine cone leaf. 9. Pine cone heart. 10. Coffee husk.

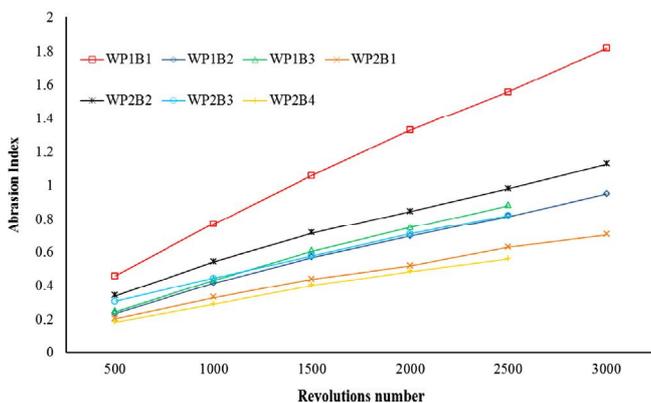


Fig. 3. Abrasion index for WP1 and WP2 different batches.

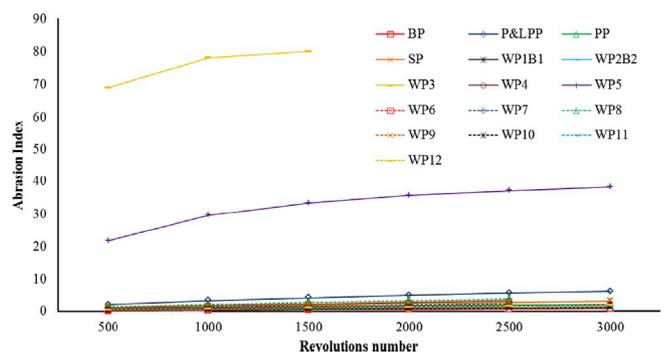


Fig. 4. Abrasion index for every studied pellets brand.

Table 4
Results obtained for durability analysis.

Sample	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>R</i> ²	Durability
BP	0.016	0.00030514	-1.7143E-08	0.999	98.63
P&PLPP	0.757	0.00265421	-3.0643E-07	0.999	93.50
PP	0.225	0.00083536	-8.3571E-08	0.998	97.69
SP	0.299	0.00123807	-1.1357E-07	0.998	96.33
WP1L1	0.141	0.00066193	-3.5E-08	0.999	96.73
WP1L2	0.07	0.00036	-2.2857E-08	0.999	98.51
WP1L3	0.04	0.000436	-0.00000004	0.999	98.77
WP2L1	0.072	0.00027386	-2.1429E-08	0.998	99.05
WP2L2	0.149	0.00041164	-2.9286E-08	0.998	98.40
WP2L3	0.16	0.00030743	-1.7143E-08	0.999	98.46
WP2L4	0.052	0.00026714	-2.5714E-08	0.999	99.25
WP3	52.9	19.8	-3.57	1.000	19.65
WP4	0.234	0.00152686	-1.5429E-07	0.999	95.99
WP5	14.681	0.01691979	-3.0907E-06	0.986	62.16
WP6	0.1875	0.000605	-0.00000007	0.999	98.51
WP7	0.196	0.00097743	-7.7143E-08	0.998	96.71
WP8	0.436	0.00175914	-1.8571E-07	0.999	95.40
WP9	0.428	0.001184	-1.0286E-07	0.998	96.16
WP10	0.082	0.00043171	-0.00000002	0.999	97.59
WP11	0.135	0.00065821	-5.5E-08	0.998	97.90
WP12	0.1	0.00070743	-5.7143E-08	0.999	97.71

Therefore, a calculus base must be chosen to obtain a relative comparison that can be generalized. Here, a buried bunker designed to feed a 1000 kW chamber during seven days is considered. The optimal structure is a cubic store. Store-chamber transport is done using a 0.23 m diameter screw, sloped 25°, with a fuel flux up to $2.3 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ working at 80% capacity and 5.24 rad/s would cover the needs of every studied sample (Walas, 1990), as the store size will change from one to another fuel, the length of the screw, and thus, its cost, will be also influenced. The size of the buried stores is also calculated for each of the fuels considered, this is highly influenced for the bulk density and HHV, which are obtained from a previously developed database (García et al., 2012). Fig. 5 shows the results obtained for the bunker capacity and power required by the screw conveyor for each of the tested samples. For wood pellets, the average value obtained from all samples and batches was used for the estimation.

As can be seen, there are huge differences in the silo size, depending on the selected fuel, from stores of 50–70 m³, which implies 4 m per side (for fuels such as cereals, olive stones or some varieties of pellets) to stores of more than 1000 m³, which means more than 10 m in side, for other ones like coffee husk, pine shaving, thistle or wheat straw. These dimensions make these fuels

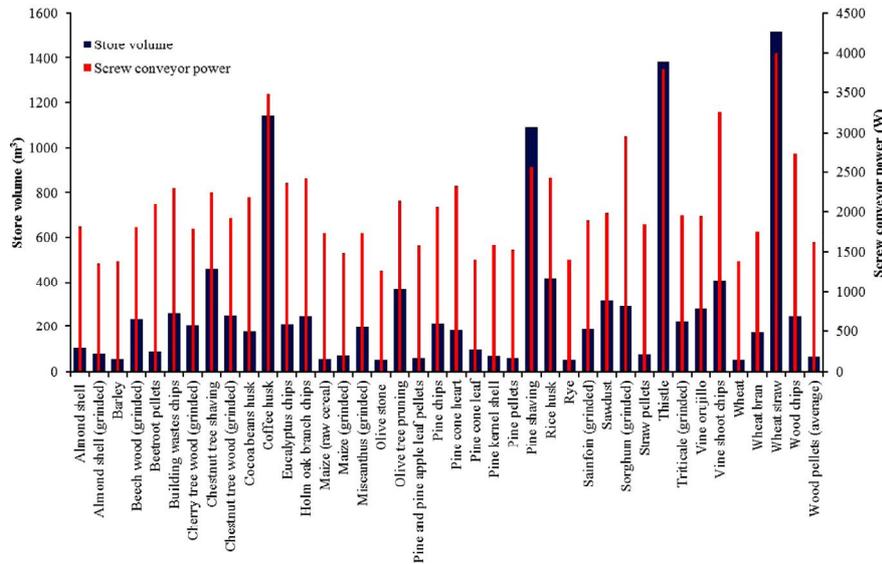


Fig. 5. Results obtained for the bunker capacity and power required by the auger.

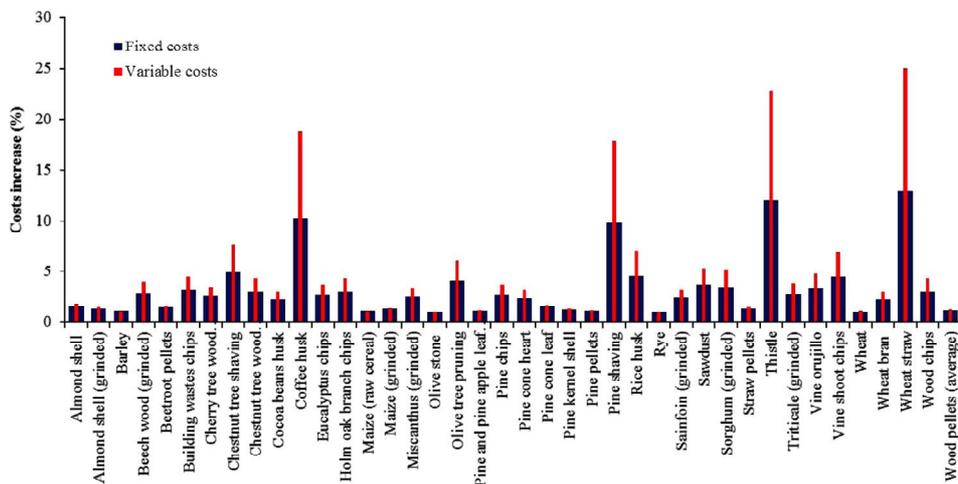


Fig. 6. Fixed and variable relative costs for the tested biomass samples.

inviabile, if only for logistic and construction reasons. Such large stores require a longer screw conveyor, that may vary from 10 to 30 m which will directly influence power requirements, between 1.2 and 4 kW, but this fact will not be, a priori, as important as the manufacture and design costs of the proper screw.

To compare which fuel was better overall, these data were supplemented with “civil work” prices needed for silo construction (PREOC, 2012), biomass transport costs (McGowan et al., 2009) and Spanish electricity tariffs. Costs were divided in two; “fixed costs”, which are one-time capital costs for the screw conveyor and silo components, and “variable costs”, which are recurring costs for electricity consumption and refilling the silo. As prices in each country may differ, the comparison is made taking as a base the fuel with the lowest tariff in each aspect (rye for fixed costs and olive stones for variable costs) to obtain a qualitative comparison. As can be determined in Fig. 6, the adequate selection of the fuel is of capital importance in processes of the same size. Thus choosing non-densified fuels, with low energy density, such as straw, thistle, coffee husk or shavings may increase fixed costs by over 10% and variable costs by over 20%.

On the other hand, some wastes such as almond shell or olive stone, cereals or pellets present an optimum relationship, being those with lowest costs in both aspects. This is of course, subjected to availability and price of the fuel in each specific region.

4. Conclusions

Most of the studied commercial samples are homogeneous in shape, size and density, making them easy to manage in different kinds of transport systems.

Bulk density studies did not produce results as successful as expected for densified fuels. In this aspect the highest results belonged to cereals and only four brands of pellets approached the commonly referred to as “average” value of 650 kg/m³.

Durability experiments showed that the quality of the commercial samples can be considered, generally, as quite high, exceeding 95% in each case.

Preliminary economic research showed that for the same system, hard and densified fuels demonstrated savings of over 10% in fixed costs and 25% in variable costs.

Acknowledgments

PSE-ARFRISOL, Ref. PS-120000-2005-1, is a science-technology project qualified as Strategic by 2004-07 Spanish National Research Plan, Development and Diffusion, co-financed by European Regional Development Funds and the Spanish Ministry of Science and Education. We wish to acknowledge all members of the PSE-ARFRISOL partnership for their cooperation.

We would also like to thank a number of companies such as Pellets Asturias, Factor Verde, Molygrasa, Dibiosur, Enfosur, Acciona, Nutral Arrocerías Dorado, CarsanBio, Parque Verde, Vinos Viñadecanes, Cooperativa Agrícola de Cangas del Narcea, Vino de la Tierra de Cangas, Gebio, Bioenergía Aragonesa, Cafés el Gallego, Biomassas Herrero, Ecowarm and Carbones Lamuño for their generous collaboration in supplying most of the required samples.

References

Baquero J, Llorente V. 1985. Equipos para la industria química y alimentaria. Alhambra. Madrid, pp 1–57.

- Carone, M.T., Pantaleo, A., Pellerano, A., 2011. Influence of process parameters and biomass characteristics on the durability of pellets from the pruning residues of *Olea europaea* L. *Biomass Bioenergy* 35, 402–410.
- Dai, J., Grace, J.R., 2011. Biomass granular screw feeding: an experimental investigation. *Biomass Bioenergy* 35, 942–955.
- Fasina, O.O., 2008. Physical properties of peanut hull pellets. *Bioresour. Technol.* 99, 1259–1266.
- García, R., Pizarro, C., Lavín, A.G., Bueno, J.L., 2012. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. *Bioresour. Technol.* 103, 249–258.
- García Fernández, R., Pizarro García, C., Gutiérrez Lavín, A., Bueno de las Heras, J.L., 2012. Study of main combustion characteristics for biomass fuels used in boilers. *Fuel Process. Technol.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.12.032>.
- Gaska, K., Wandrasz, A.J., 2008. Mathematical modeling of biomass fuels formation process. *Waste Manage.* 28, 973–985.
- Gil, M.V., Oulego, P., Casal, M.D., Pevida, C., Pis, J.J., Rubiera, F., 2010. Mechanical durability and combustion characteristics of pellets from biomass blends. *Bioresour. Technol.* 101, 8859–8867.
- Hoffmann, G., Schingnitz, D., Schnapck, A., Bilitewski, B., 2010. Reduction of CO₂-emissions by using biomass in combustion and digestion plants. *Waste Manage.* 30, 893–901.
- Iakovou, E., Karagiannidis, A., Vlachos, D., Toka, A., Malamakis, A., 2010. Waste biomass-to-energy supply chain management: a critical synthesis. *Waste Manage.* 30, 1860–1870.
- Igathinathane, C., Womac, A.R., Sokhansanj, S., Narayan, S., 2009. Size reduction of high- and low-moisture corn stalks by linear knife grid system. *Biomass Bioenergy* 33, 547–557.
- Kaliyan, N., Morey, R.V., 2009. Factors affecting strength and durability of densified biomass products. *Biomass Bioenergy* 33, 337–359.
- Lu, H., Ip, E., Scott, J., Foster, P., Vickers, M., Baxter, L.L., 2010. Effects of particle shape and size on devolatilization of biomass particle. *Fuel* 89, 1156–1168.
- Mani, S., Tabil, L.G., Sokhansanj, S., 2003. An overview of compaction of biomass grinds. *Powder Handle Process.* 15, 160–168.
- Mani, S., Tabil, L.G., Sokhansanj, S., 2006. Effects of compressive force, particle size and moisture content on mechanical properties of biomass pellets from grasses. *Biomass Bioenergy* 30, 648–654.
- McGowan, T.F., Brown, M.I., Bulpitt, W.S., Walsh, Jr. J.L., 2009. Biomass and alternate fuel systems. An Engineering Economic Guide. Wiley-ALChE, New Jersey.
- Miao, Z., Grift, T.E., Hansen, A.C., Ting, K.C., 2011. Energy requirement for comminution of biomass in relation to particle physical properties. *Ind. Crop Prod.* 33, 504–513.
- Nogués, F.S., García-Galindo, D., Rezeau, A., 2010. Energías Renovables-Energía de la biomasa, vol. I. *Prensas universitarias de Zaragoza, Zaragoza*, pp. 155–205.
- Obernberger, I., Thek, G., 2004. Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behaviour. *Biomass Bioenergy* 27, 653–669.
- Pis, J.J., Cagigas, A., Simon, P., Lorenzana, J.J., 1988. Effect of aerial oxidation of coking coals on the technological properties of the resulting cokes. *Fuel Process. Technol.* 20, 307–316.
- Pizarro, C., García, R., Lavín, A.G., Bueno, J.L., 2010. Almacenamiento de la biomasa. *Ing. Quím.* 481, 80–86.
- PREOC, 2012. <<http://www.preoc.es/#289>>. Base de precios descompuestos. Last consulted 26.03.2012.
- Ravenet J. 1992. Silos. Ravenet. Barcelona, Spain.
- Rabier, F., Temmerman, M., Böhm, T., Hartmann, H., Jensen, P.D., Rathbauer, J., Carrasco, J., Hernández, M., 2006. Particle density determination of pellets and briquettes. *Biomass Bioenergy* 30, 954–963.
- Relova, I., Vignote, S., León, M.A., Ambrosio, Y., 2009. Optimisation of the manufacturing variables of sawdust pellets from the bark of *Pinus caribaea* Morelet: particle size, moisture and pressure. *Biomass Bioenergy* 33, 1351–1357.
- Richards, S.R., 1990. Physical testing of fuel briquettes. *Fuel Process. Technol.* 25, 89–100.
- Serrano, C., Monedero, E., Lapuerta, M., Portero, H., 2011. Effect of moisture content, particle size and pine addition on quality parameters of barley straw pellets. *Fuel Process. Technol.* 92, 699–706.
- Šulc, J., Štojdl, J., Richter, M., Popelka, J., Svoboda, K., Smetana, J., Vacek, J., Skoblja, S., Buryan, P., 2012. Biomass waste gasification – can be the two stage process suitable for tar reduction and power generation? *Waste Manage.* 32, 692–700.
- Temmerman, M., Rabier, F., Jensen, P.D., Hartmann, H., Böhm, T., 2006. Comparative study of durability test methods for pellets and briquettes. *Biomass Bioenergy* 30, 964–972.
- Theerarattanoona, K., Xua, F., Wilsonb, J., Ballardc, R., Mckinneyb, L., Staggenborg, S., Vadlanib, P., Peid, Z.J., Wang, D., 2011. Physical properties of pellets made from sorghum stalk, corn stover, wheat straw, and big bluestem. *Ind. Crop Prod.* 33, 325–332.
- Van Loo, S., Koppejan, J., 2010. *The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*. Earthscan, London, Washington.
- Walas, S.M., 1990. *Chemical Process Equipment*. Butterworth-Heinemann, Reed Publishing, Newton, pp. 69–89.

3.5 DISEÑO DE UN ALMACEN A TODA ESCALA

En este apéndice se describe la experiencia de este grupo de investigación en el diseño de un sistema de calefacción con bunker con depósito de biomasa y sala de calderas del edificio contenedor-demostrador del PSE ARFRISOL, situado en los terrenos de los que dispone la Fundación Barredo en San Pedro de Anes (Siero, Asturias). Al autor de esta tesis le correspondió llevar a cabo el seguimiento del funcionamiento de la caldera, cuyos resultados se resumen en el. Dadas las características morfológicas y de cimentación del edificio se eligió un bunker externo bajo tierra, paralelo al edificio y a 5 metros de la fachada, dividido en dos habitáculos aislados de acuerdo con la normativa, uno para el sistema de calefacción y elementos auxiliares y otro para el sistema de almacenamiento. El espacio útil de este último es de 5x4x2 metros, en el que se instalaron unos silos de tejido desmontables, montados en una estructura metálica pensados para garantizar una autonomía de 3 meses a una caldera de 105 kW de potencia nominal, en régimen de marcha habitual en el edificio. La descarga de combustible puede realizarse de forma neumática o por gravedad mediante dos claraboyas practicadas en el techo del búnker, a nivel del suelo y disimulado por césped natural. En la figura 27 se representa la ubicación del sistema de calefacción en el contexto de la edificación experimental.

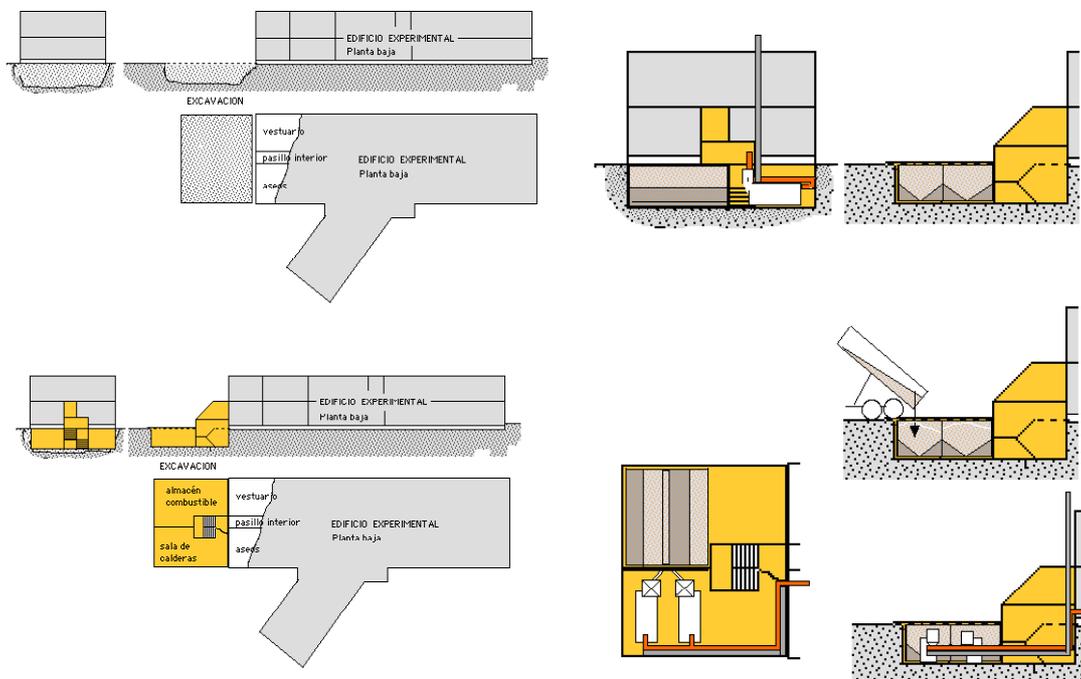


Figura 27. Solución propuesta para ubicar el recinto de calefacción externo al edificio

Las figura 28 muestra diversas fotografías que dan una idea de la evolución constructiva de la obra civil del recinto. Las figuras 29 y 30 exponen diversos sistemas propuestos en el diseño.



Figura 28. Evolución constructiva del contenedor y del recinto entre abril de 2007 y octubre de 2008

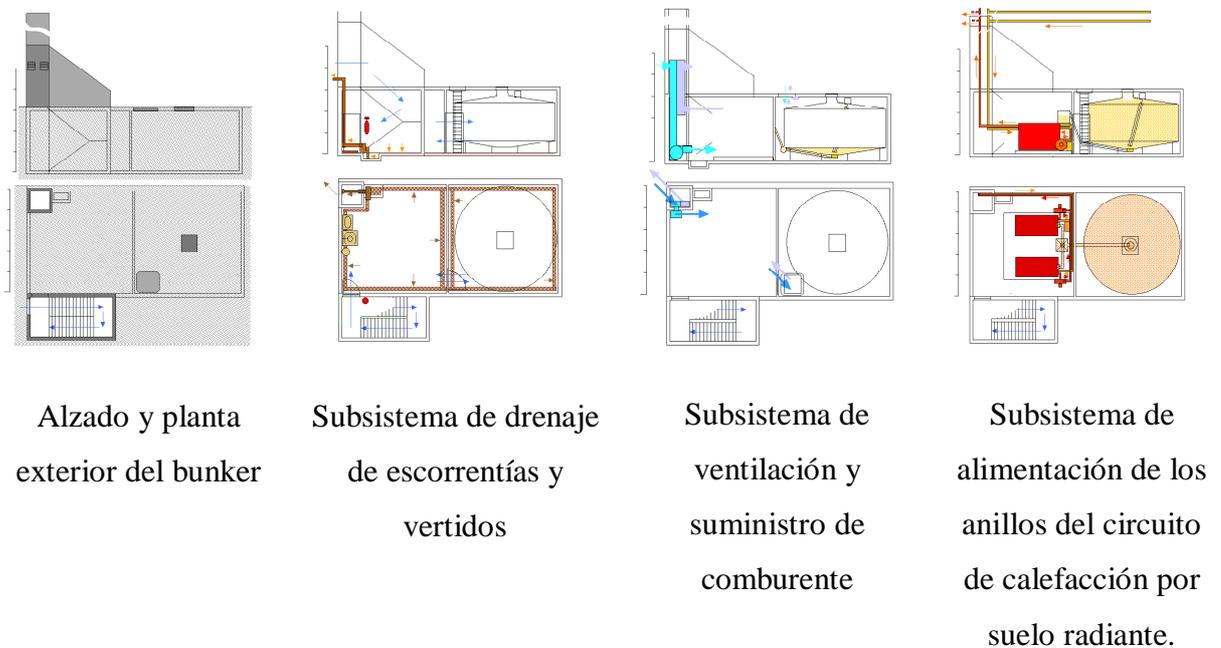


Figura 29. Representación simplificada de los diferentes sistemas integrados propuestos

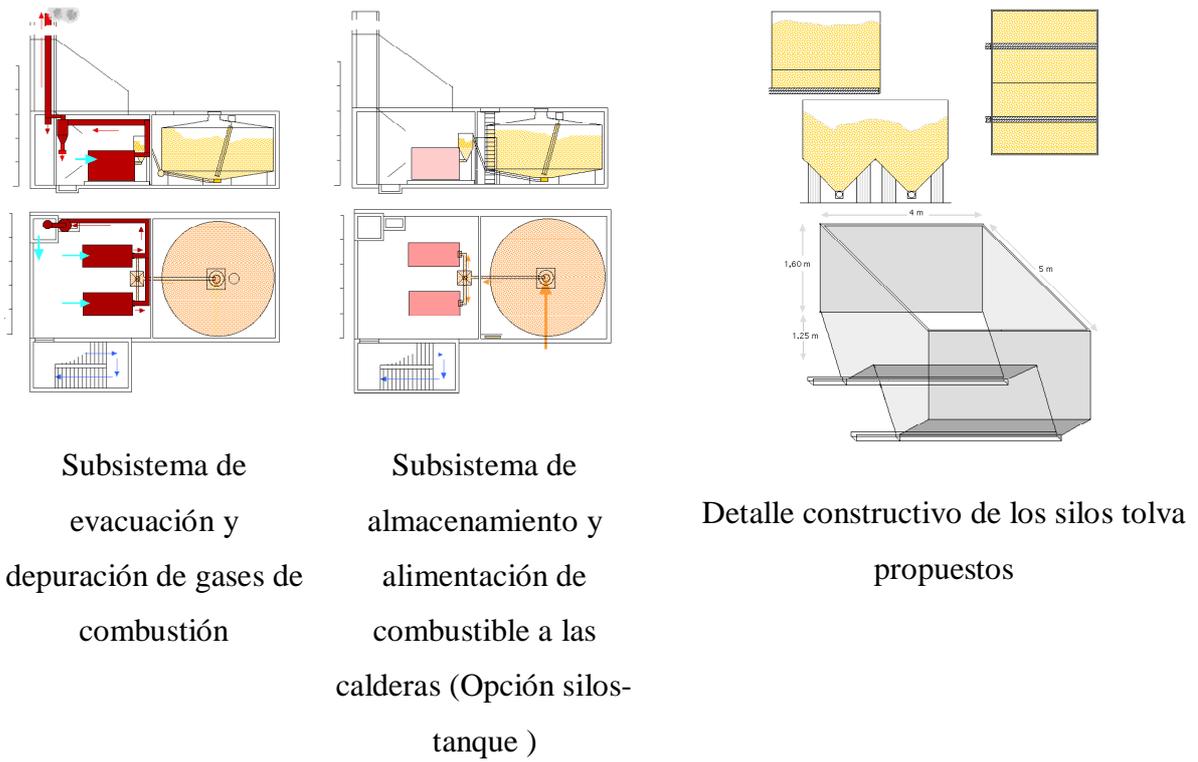


Figura 30. Diseños y alternativas propuestos en la fase preliminar del proyecto
(Escala lateral y cotas en metros)

Finalmente la figura 31 presenta varios detalles de la instalación como son la caldera, depósito de agua caliente, big-bag y tornillo sin-fin flexible.



Figura 31. Ubicación de los equipos en la fase final de la construcción del contenedor

4. CARACTERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS GENERADOS EN LA COMBUSTIÓN DE BIOMASA

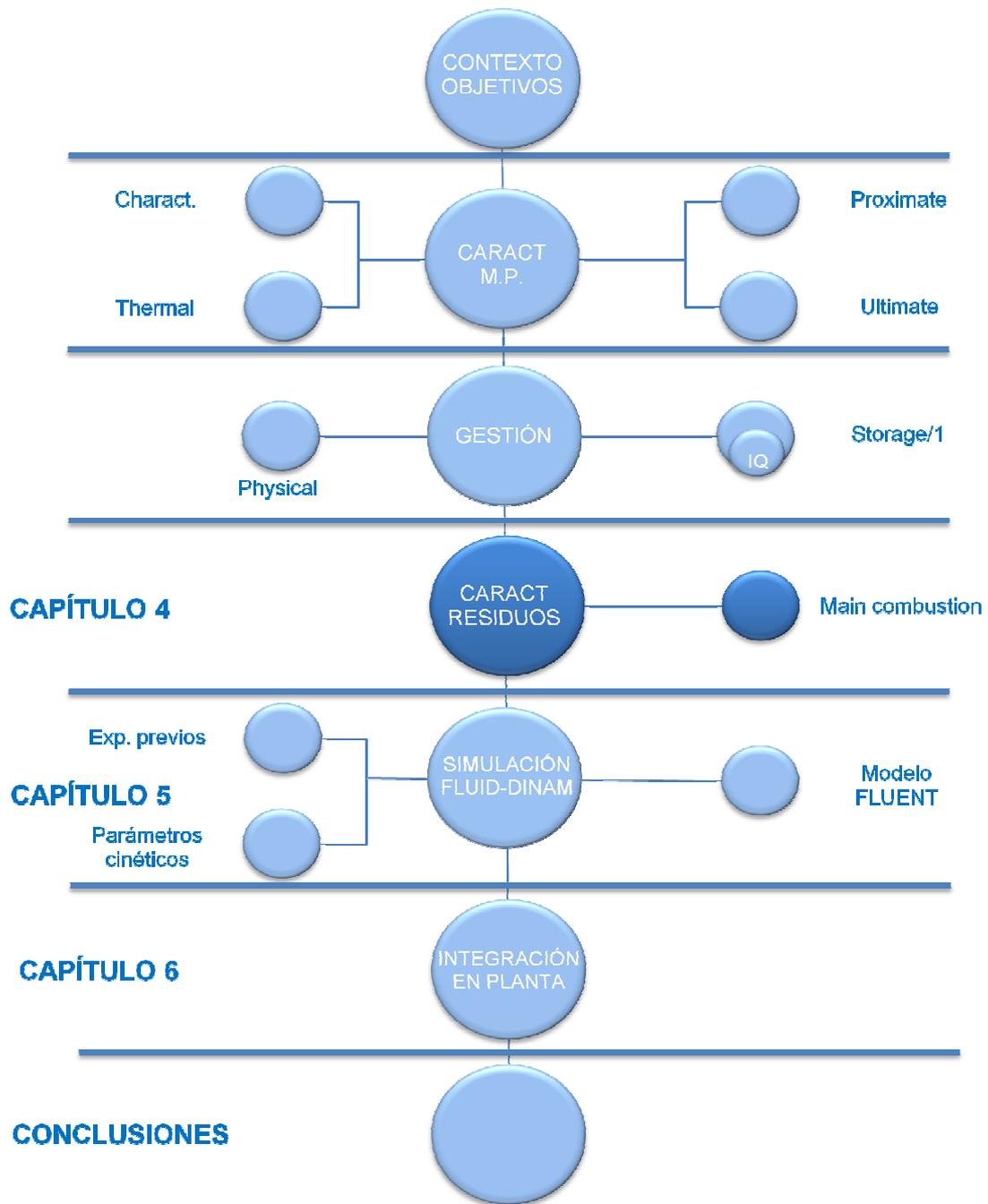


Figura 32. Situación general en el contexto de la tesis (IV)

3.0. ESTRUCTURA Y RESUMEN DEL CAPÍTULO

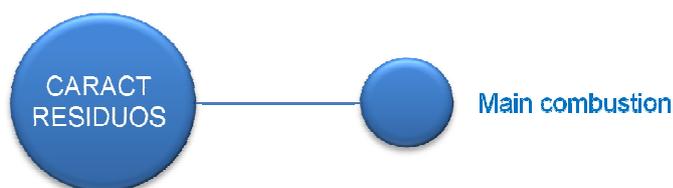


Figura 33. Artículos desarrollados en el capítulo 4

Residuos de combustión

1. Análisis de cenizas
 - 1.1 Análisis morfológico, textural y granulométrico
 - 1.2 Estudio de composición de cenizas
 - 1.3 Análisis térmico
 - 1.4 Análisis de gases de combustión
2. Bibliografía

Este apartado complementa al artículo adjunto *Study of main combustion characteristics for biomass fuels used in boilers*, publicado en el número especial de la revista Fuel Processing Technology correspondiente al IV Congreso Internacional de Ingeniería Energética y Medio Ambiente, en Mérida. Aquí se exponen puntos de vista diferentes de los realizados para aquel artículo, o se completan los allí publicados o se amplían aportando datos obtenidos con nuevas técnicas, por ejemplo FRX.

García Fernández R, Pizarro García C, Gutiérrez Lavín A, Bueno De Las Heras JI. 2012. Study of main combustion characteristics for biomass fuels used in boilers. Fuel Processing Technology. 103; 16-26.

El uso de biomasa como recurso energético para combustión tiene algunos inconvenientes como son la generación de residuos sólidos en forma de cenizas y escorias. Éstas sólo difieren en morfología y textura, así la primera es un material pulverulento o escamoso que puede depositar o ser arrastrado, mientras la escoria es un conglomerado o sinterizado esponjoso y robusto. En cualquier forma suponen pérdidas energéticas por oclusión de inquemados, compactaciones en el lecho y depósitos que originan resistencias térmicas en los cambiadores de calor, corrosión y mayores emisiones de humos y aerosoles, afectando todo ello negativamente a la eficacia y fiabilidad del proceso, además de requerir mayores gastos en mantenimiento [Van Loo 2010, Fang 2012].

Junto a la formación de residuos sólidos es también destacable la generación de gases de combustión potencialmente contaminantes, entre los que se encuentran CO, NO_x o SO₂. Cualquier criterio de calidad sugiere un control y análisis exhaustivo tanto cenizas como emisiones gaseosas producidas en la combustión de biomasa.

4.1. ANÁLISIS DE CENIZAS

Las cenizas se definen como el “residuo inorgánico que permanece después de que la fracción combustible se haya consumido totalmente” [Sebastián 2010]. Pueden englobar una gran variedad de componentes de origen mineral o inorgánico, que formen parte de la estructura vegetal de los materiales biomásicos, u otros contaminantes añadidos durante el pretratamiento o transporte, como arenas, por ello su conocimiento, tanto morfológico como composicional es muy importante. Para ello se dispone de una serie de técnicas ampliamente desarrolladas:

4.1.1 Análisis morfológico, textural y granulométrico:

Puede desarrollarse mediante **microscopía electrónica de barrido** (SEM o MEB), que proporciona información morfológica y topográfica de la superficie de sólidos, gracias a un rastreo programado con un haz de electrones que producen una señal eléctrica, recogida y tratada computacionalmente, hasta convertirse en una imagen. Se requiere una muestra conductora, ya que la circulación de los electrones permite minimizar los problemas asociados a la acumulación de carga, por lo que en suele recubrirse de una delgada película metálica, habitualmente de oro. El equipo empleado en el presente trabajo es un microscopio electrónico de barrido convencional, modelo MEB JEOL-

6100, dotado de una unidad de microanálisis por energía dispersiva de rayos X modelo Inca Energy 200.

La microscopía electrónica de barrido no sólo permite estudiar la morfología superficial de las muestras, sino que ofrece una visión global de las mismas debido al efecto tridimensional que ofrecen las imágenes. Si se acopla a un sistema de análisis elemental mediante energía dispersiva de rayos X (EDX), permite simultáneamente un análisis químico elemental semi-cuantitativo en diversos puntos de la muestra, convirtiendo este método en una herramienta muy útil para facilitar una primera aproximación a la composición de las cenizas de las muestras seleccionadas de forma rápida y eficaz. Es una técnica bien desarrollada y comúnmente empleada en los trabajos de múltiples autores. De esta forma Biagini [2008] estudia las variaciones estructurales de muestras de pellets de madera y residuos de aceituna tras un proceso de combustión. Umamaheswaran [2008] estudia variaciones en la morfología de combustibles biomásicos antes y después de calentamiento a 450°C. Batra [2008] caracteriza cenizas de bagazo, comprobando el contenido de inquemados en las mismas. Liou [2004] estudia las diferencias tras calentamiento de cáscara de arroz en atmósferas inerte y oxidante. Bridgeman [2007], emplea esta técnica para medir el tamaño de las partículas sobre la propia imagen. Finalmente Xiao [2011] emplea esta técnica para evaluar la evolución estructural de cenizas de biomasa tras combustión a diferentes temperaturas (*ashing temperatures*). En uno de los artículos publicados por este grupo (García Fernández [2012]) y adjunto a continuación, se emplea esta técnica para observar las diferencias estructurales entre varios combustibles biomásicos y sus cenizas tras combustión a 550 y 950°C, en condiciones de ensayos de cuantificación de cenizas y materia volátil, que permite apreciar la diferencia estructural que supone la completa progresiva eliminación de volátiles en la muestra.

En este trabajo se presentan una serie de figuras, compuestas de diversas imágenes cada una, con la intención de completar la información proporcionada en el artículo adjunto a continuación “Study of main combustion characteristics for biomass fuels used in boilers” [García 2012]. En ellas se pueden observar las diferencias estructurales entre varios combustibles biomásicos y sus cenizas tras combustión a 550 y 950°C con la finalidad de obtener conclusiones generales aplicables a todo tipo de biomásas sobre dicho comportamiento.

Como puede observarse en las imágenes a temperatura ambiente, la estructura original varía ostensiblemente de unas muestras a otras. Así las muestras de madera (astillas –

figura 34- y pélets de madera –figura 35-) presentan una estructura oblonga, fibrosa ya que la elevada composición de estos en lignina los hace duros y difíciles de moler y homogeneizar. Este fenómeno se presenta en color amarillo en las imágenes facilitadas. En la muestra de astillas, un combustible no molido ni prensado previamente, pueden verse resaltado en azul una serie de concavidades estructurales, que aumentan su superficie específica, pero disminuyen su densidad.

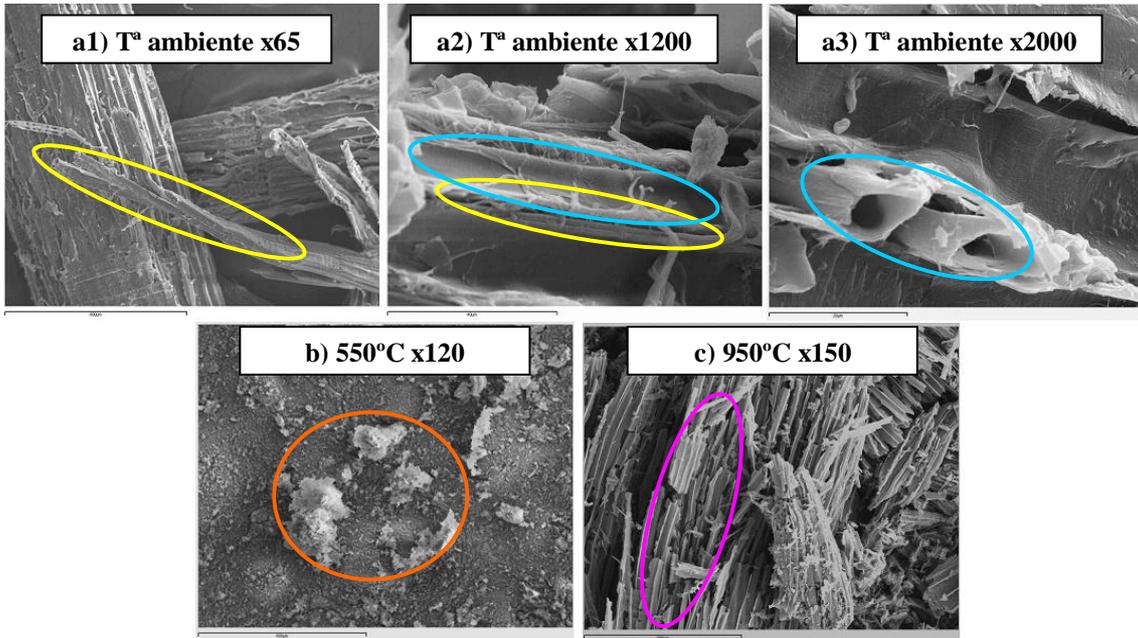


Figura 34. Imágenes SEM de una muestra de astillas

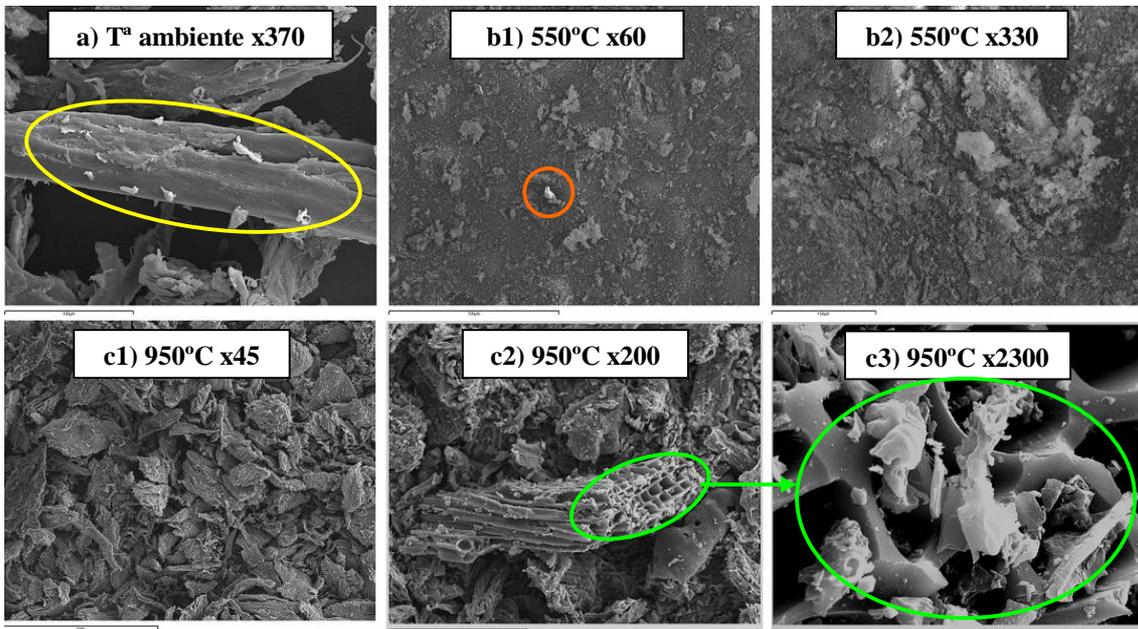


Figura 35. Imágenes SEM de una muestra de pélets de madera.

En otro tipo de muestras, a priori más duras, como puede ser la de cáscara de piñón (figura 36) presentan, antes de la combustión, partículas aisladas, de mayor tamaño y

formas, generalmente más regulares, próximas en algunos casos a la esfericidad. Esto se marca en color rojo. La coexistencia de estos dos fenómenos se puede apreciar claramente en la muestra de pellets de hoja de piña y pino (figura 37), donde la estructura oblonga vegetal procedente de la madera de pino se marca en amarillo y la estructura regular de mayor tamaño, en rojo.

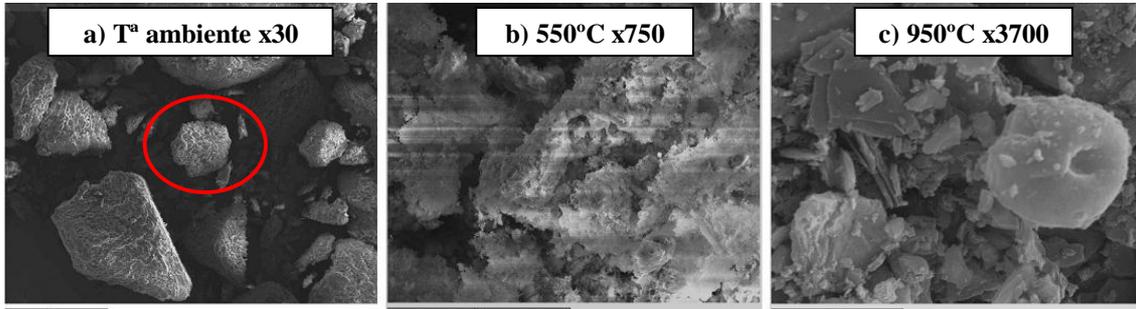


Figura 36. Imágenes SEM de una muestra de cáscara de piñón.

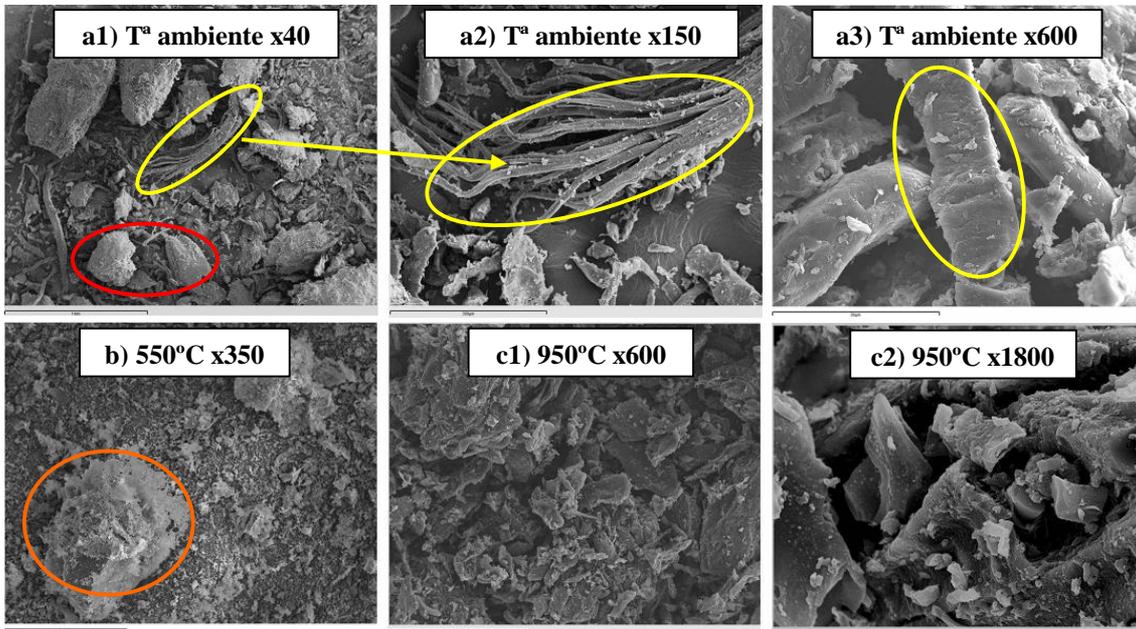


Figura 37. Imágenes SEM de una muestra de pellets de hoja de piña y pino.

Si se comparan con la muestra de carbón vegetal (figura 38), combustible previamente pirolizado se observa una estructura totalmente distinta, ya que en éste se aprecia una fina división, con muchas concavidades, confiriéndole una elevada superficie específica que marca uno de sus principales usos, como absorbente.

En las imágenes obtenidas tras combustión a 550°C pueden observarse variaciones producidas por el tratamiento térmico. Tras combustión a esta temperatura, la mayoría de muestras biomásicas habrán perdido por encima de un 70% de su peso, convirtiéndose la hemicelulosa, celulosa y lignina estructurales en CO₂ y CH₄, dando lugar a la liberación de una gran cantidad de volátiles que generan vesículas y burbujas

que alteran la superficie de la partícula, obteniéndose una estructura muy fina por la rotura térmica de los enlaces químicos de la estructura fibrosa original, pudiendo observarse en las figuras 35 y 37.

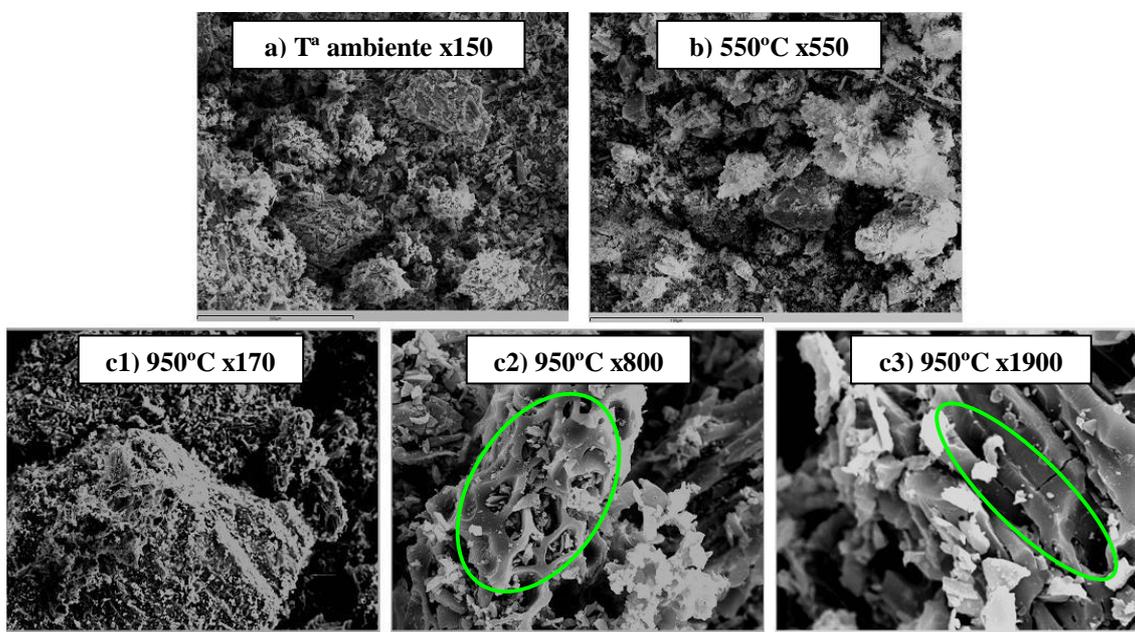


Figura 38. Imágenes SEM de una muestra de carbón vegetal.

Si se observan imágenes a mayores aumentos, entre la estructura homogénea y finamente dividida se aprecian algunas partículas que destacan en la estructura mayoritaria. Estas, marcadas en color naranja, pueden ser inquemados o fundentes, formados por sulfatos de elementos alcalinos con elevado punto de fusión que no aún no se vaporizan a bajas temperaturas. A temperatura ambiente estos elementos son muy minoritarios y van ganando peso relativo a medida que la estructura orgánica mayoritaria se volatiliza. Además los materiales con bajo punto de fusión pueden aglomerar, formando clústers de partículas y compuestos de elevado punto de fusión. Finalmente, en cada grupo se presentan imágenes de los residuos obtenidos tras combustión a 950°C en condiciones previamente expuestas para la determinación de materia volátil [García 2012] lo que supone una eliminación solamente parcial de la estructura orgánica mayoritaria formada por C y O. Se decidió la realización del experimento en estas condiciones pues son conocidas y referenciadas normativa y bibliográficamente y que suponen diferencias frente a las estudiadas anteriormente, ya que como se comentará en próximos apartados, a 550°C la eliminación estructural es sólo ligeramente inferior que a 950°C. Como se aprecia en las imágenes la estructura es más semejante a la original debido a la menor pérdida de estructura orgánica, aunque con mayor cantidad de cavidades y fisuras como las que puede apreciarse en la figura

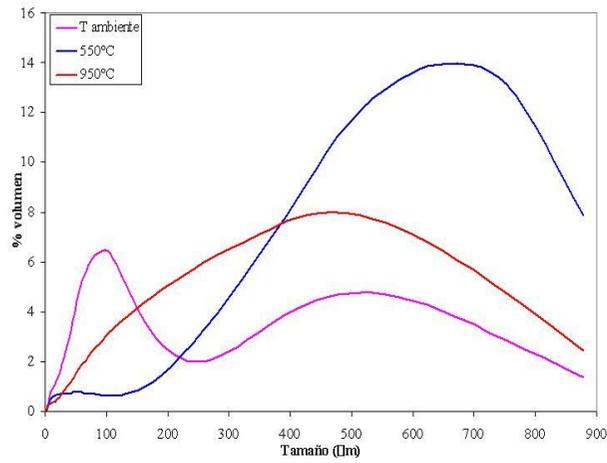
34 marcado en color fucsia o chimeneas creadas por la salida de gases calientes del interior de las partículas hacia el exterior, como en las figuras 35 y 38 resaltado en color verde, sin llegar a una estructura tan homogénea como en las cenizas obtenidas a 550°C, pues en este caso la exposición a elevada temperatura es de sólo 7 minutos.

Observando estas imágenes se deduce que a) a temperatura ambiente las muestras lignocelulósicas tienen marcada estructura fibrosa o dividida en fragmentos regulares para muestras más duras, b) tras combustión a 550°C aparece estructura finamente dividida y muy homogénea, con desaparición casi total de la estructura lignocelulósica, tras combustión a 550°C y c) estructura semejante a la inicial, con mayor cantidad de huecos y poros, debido a los gases de salida tras eliminación de materia volátil a 950°C.

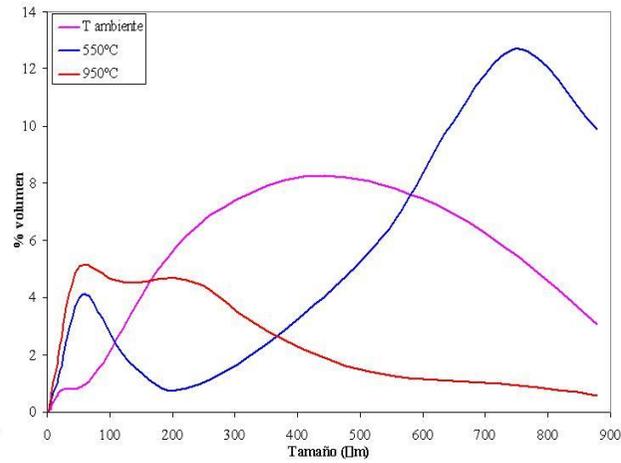
Una herramienta comúnmente empleada para caracterizar la granulometría de combustibles y residuos es la **distribución de tamaño de partículas (DTP)**. Es ampliamente referenciada en bibliografía variando la técnica aplicada para determinar la granulometría. Así Mediavilla [2009] estudia la influencia del material vegetal puro en las propiedades de combustión de mezclas de combustibles separando una muestra representativa en fracciones de tamaños semejantes mediante tamizado y posterior pesado de cada una de ellas. Bridgeman [2007] realiza la DTP de la misma forma pero para estudiar la influencia del tamaño de partícula de diversos cultivos energéticos en sus parámetros cinéticos, lo que influye en el diseño del sistema de combustión, ya que la cantidad de aire comburente requerido está influenciada por la granulometría. Moisio [1998] emplea la DTP para estudiar las partículas emitidas durante la combustión, al igual que Kamalak Kannan [2005], pero este último empleando medidas realizadas sobre imágenes SEM y TEM. Por último Wang [2008] emplean la técnica difracción láser, para estudiar las proporciones de cenizas volantes en cementos.

En este trabajo se emplea *difracción láser (DL)* mediante un difractómetro láser Mastersizer S2000 para llevar a cabo la DTP. Es una técnica que aprovecha la dispersión de la luz producida por las partículas, con un patrón de intensidad dependiente del tamaño de las mismas. Es una técnica limpia, versátil, no destructiva, con prácticamente nula interferencia y posibilidad de cuantificación volumétrica y superficial.

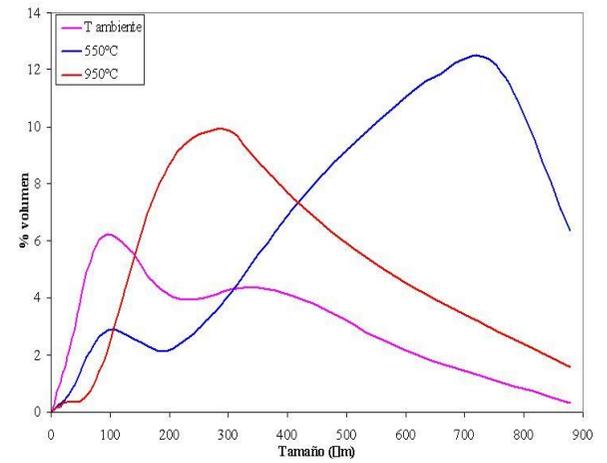
En la figura 39 se presentan datos de los mismos combustibles que en el artículo adjunto [García Fernández 2012] pero de forma que en cada imagen aparecen los datos a del combustible a temperatura ambiente tras molienda y de las cenizas tras combustión a 550 y 950°C, en las mismas condiciones expuestas con anterioridad.



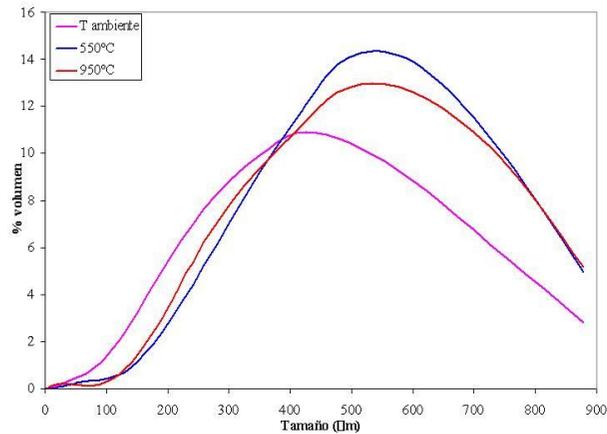
a) Carbón vegetal



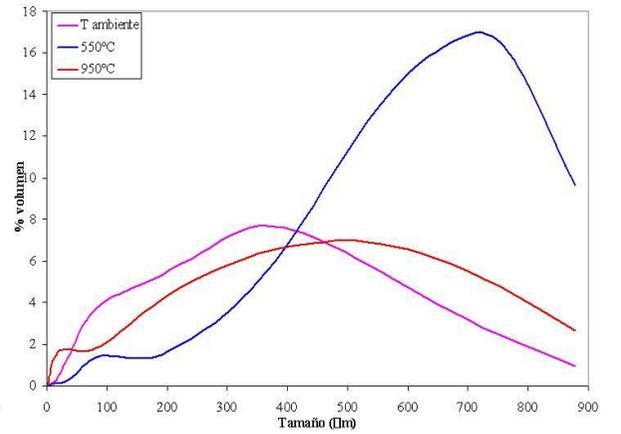
b) Cáscara de almendra



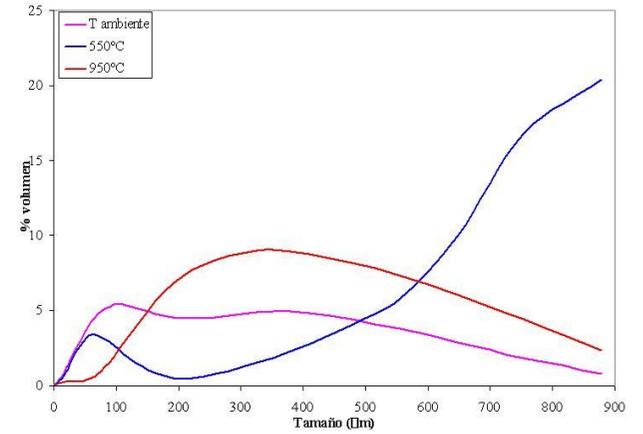
c) Cáscara de arroz



d) Orujillo de vid



e) Paja



f) Péllets de madera

Figura 39. Imágenes de DTP de varios combustibles biomásicos y sus cenizas obtenidas a 550 y 950°C.

En este caso se cambia el criterio de presentación de datos para tener una comparación visual más sencilla de la transformación sufrida por la granulometría de cada combustible analizado.

Puesto que la DTP del combustible virgen, depende de las condiciones naturales del mismo, pero también en gran medida de la molienda, se consideró poco relevante para el estudio de los mismos,

La granulometría del combustible depende en gran medida de la molienda, pero también de la naturaleza del mismo, por ello para evaluarse solamente las últimas, se procedió a moler la muestra de combustible con un molino de grano con un tamiz instalado de 1mm de paso durante un tiempo semejante, así si la distribución es elevada, con valores próximos a 900 μm , tope en la escala tomada, indica que la muestra es más dura. Observando la figura 39 se diferencian 3 tipos de distribución, una para muestras de carbón vegetal, cáscara de arroz o pélets de madera en la que se presenta un primer máximo en torno a las 100 μm que supone en torno al 5-6 % del volumen total de muestra, además un segundo entorno a las 400-500 μm que suponen un 4-5 % de la muestra, lo que da idea de la relativa homogeneidad de la distribución, e implica una gran variedad de tamaños distintos en la muestra a tamaños bajos, lo que indican que son sólidos pulverulentos, con posibilidad de generar atmósferas explosivas y múltiples partículas en suspensión durante el transporte y tratamiento previo a la combustión, con los problemas ambientales y de salud que eso supone. Por ello sería conveniente tomar precauciones extra en su manejo. El segundo tipo de perfil es más acampanado, representado por las muestras de orujillo de vid y cáscara de almendra, con un solo máximo absoluto a 400-500 μm que suponen un 8-10 % del volumen total, lo que mayor tamaño y muestras más duras y homogéneas. Finalmente la muestra de paja presenta un intermedio entre las 2 distribuciones anteriores, con un primer máximo relativo en torno a las 100 μm que representa un 4 % de volumen de muestra y un máximo absoluto en torno a las 400 μm que supone el 8% del volumen total de muestra. Observando las granulometrías de las cenizas tras combustión a 550°C, se observan 2 tipos generales de distribución. Un primer perfil, correspondiente a muestras de carbón vegetal y orujillo de vid, aumenta progresivamente desde tamaños finos se partícula hasta las 500-700 μm , momento en el que alcanza un máximo y decrece describiendo forma de campana. El segundo tipo de perfil comienza con un rápido aumento en la distribución hasta presentar un primer máximo relativo, más o menos acusado, en

tamaños en torno a las 100 μm que llega hasta un 2-4% del volumen, para decrecer y volver a aumentar de forma sostenida hasta un máximo absoluto próximo a las 700 μm que representa en torno al 15% en volumen de la muestra representada. En este grupo encajan las muestras de cáscara de almendra y arroz y paja. La muestra de pélets de madera se asemeja a este último grupo pero sin llegar al segundo máximo. El mayor tamaño de la escala es de 900 μm , quiere decir, por tanto que hay un número considerable de partículas por encima de este tamaño y por tanto escasez generalizada de cenizas finas.

Por último en el caso de la DTP de las cenizas obtenidas tras combustión a 950°C se pueden determinar 3 perfiles distintos, uno caracterizado por una curva de crecimiento continuo y paulatino hasta un máximo próximo a las 500 μm que supone entorno al 8% en volumen total de la muestra, lo que indica una distribución muy homogénea. En este grupo se pueden incluir las muestras de carbón vegetal y pélets de paja. Un segundo grupo, en el que se incluirían las muestras de cáscara de arroz, orujillo de vid y pélets de madera, se caracteriza por su práctica ausencia de cenizas por debajo de las 100 μm y con una distribución que sufre un aumento muy agresivo hasta las 300-500 μm , donde presenta un máximo entorno al 10-12 % del volumen total de la muestra analizada. Finalmente la muestra de cáscara de almendra viene caracterizada por un rápido aumento de la DTP hasta un 4% del volumen de partículas por debajo de 50 μm , que se mantiene progresivamente, para ir disminuyendo poco a poco.

Se aprecia que las distribuciones de tamaño de partículas, contradicen, en cierto modo los resultados cualitativamente apreciados tras el análisis realizado mediante imágenes SEM, ya que en éste las cenizas quemadas a 550°C presentaban un aspecto más fino y homogéneo que las obtenidas tras combustión a 950°C, exceptuando algunos inquemados presentes en las mismas. Como se aprecia en las DTP efectivamente, algunas de las muestras a 550°C presentan mayor abundancia de partículas inferiores a 100 μm , con los máximos relativos comentados anteriormente, pero todas ellas presentan máximos a diámetros altos, con la distribución claramente desplazada hacia la zona derecha de la gráfica, donde se encuentran las partículas más gruesas, mientras las partículas a 950°C presentan distribuciones más homogéneas. Esta contrariedad puede deberse a fenómenos de coalescencia, pues las partículas obtenidas a 550°C, como demostró la experiencia tras su reiterado estudio, son muy ligeras y tremendamente

higroscópicas de forma que la acumulación de humedad puede dar lugar a clústers y aglomeraciones que aumenten el tamaño de partícula relativo.

El estudio detallado de la DTP para cenizas resulta interesante para determinar algunos usos. Así muestras que presenten elevadas cantidades de cenizas volantes (partículas finas y de bajo peso) podrían emplearse como aditivo en cementos. También sirven para detectar algunos combustibles con potencial riesgo elevado para las vías respiratorias, dependiendo también de la cantidad de finos de las cenizas. Habitualmente se exigen valores por debajo de $30 \mu\text{g}$ de partículas/ m^3 de aire para garantizar la salubridad del mismo en ambiente urbano. Esto viene relacionado con los parámetros $\text{PM}_{2,5}$ o PM_{10} , que indican la cantidad de partículas por debajo de 2,5 y 10 μm respectivamente, consideradas como finas, según la organización consultada. Así combustibles que presenten altos valores de cenizas por debajo de este tamaño tienen más potencial de atravesar los sistemas de depuración (filtros y ciclones) y llegar a la atmósfera, por lo que es interesante utilizar combustibles con mayor cuantía de gruesos en los residuos. Entre los estudiados se observa que el carbón vegetal, orujillo de vid y cáscara de arroz parecen tener mayor concentración de cenizas gruesas en sus distribuciones a 550°C .

4.1.2 Estudio de composición de cenizas

Si bien el estudio morfológico de los residuos resulta importante, el conocimiento de su composición es fundamental, pues permite determinar sustancias contaminantes, fundentes o precursoras de ambos, así como estimar a priori la posible presencia de deposiciones o un elevado riesgo de corrosión. Por último, según la presencia de una serie de elementos en las cenizas, éstas pueden encontrar reutilización en algunos ámbitos ([Sáenz de Jubera2012, Vassilev 2013b]), como pueden ser:

- Sustitutivos parciales de cementos (hasta un 5%) en fabricación de argamasa para construcción.
- Composición de hasta un 20% en ladrillos cerámicos. En el caso particular de cenizas de orujo de olivo. Fabricación de paneles resistentes al fuego.
- En combinación con N, uso como fertilizante en para vegetación ornamental y cultivos, si tienen cantidades de Cd inferiores a 30g/mg.
- Particularmente en el caso de cáscara de arroz. Adsorbente de metales pesados (Pb, Hg, Cd, Zn o Se), fosfatos, fluoruros, colorantes, fenoles u otros compuestos orgánicos para tratamiento de aguas residuales.
- En el caso de cenizas de bagazo como refuerzo de polímeros frente al desgaste.

- Recuperación de hasta un 95% de P en cenizas de biomasa por procesos termoquímicos y lixiviación.
- Fijación de residuos de mareas negras, dando un subproducto de elevada energía, potencialmente útil como combustible en centrales térmicas.
- Fabricación de vidrio float en industria cristalera.

Los elementos principales que constituyen las cenizas son Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si, Ti, S y Cl, aunque también pueden contener ciertos elementos secundarios, como son el As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Tl, V y Zn. Los primeros influyen en el punto de fusión de las cenizas, en la formación de depósitos y corrosión, mientras los segundos son fundamentales de cara a la emisión de partículas y cenizas volantes.

Hay que tener en cuenta la especial importancia de la presencia de algunos de estos elementos en biomasa y su influencia en el proceso de combustión y post-combustión. Así por ejemplo el **potasio** es importante debido a su influencia en el aumento del punto de fusión de las cenizas y en la formación de aerosoles, además forma enlaces orgánicos en biomasa, de manera que durante la combustión vaporiza y se descompone en óxidos, hidróxidos, cloruros y sulfatos de bajo punto de fusión que condensan en paredes, tubos y cambiadores de calor, siendo un importante precursor de slagging y fouling.

El **azufre**; forma sulfatos con elementos alcalinos y alcalino-térreos, principalmente K y Ca, aunque su fijación en las cenizas depende de la concentración de Ca en el combustible. El azufre presente en el combustible, además provoca emisiones gaseosas de SO_x (SO_2), que es uno de los gases más contaminantes que la biomasa puede emitir en procesos de combustión, además de ser precursor de lluvia ácida y del efecto invernadero, sin embargo debido a los bajos niveles generales de S presentes en la biomasa, estas emisiones no suelen tener demasiada importancia. El azufre también puede dar lugar a corrosión en las paredes de la caldera tras formarse H_2SO_4 .

Los **cloruros/cloro** influyen en la formación de dioxinas y furanos y juegan un papel importante en transporte y vaporización de álcalis, siendo ambos importantes indicadores de la posible presencia de escorias. Si no hay cloruros, la presencia de álcalis y por tanto de depósitos es menor. Además su presencia en el combustible produce gases con cloruro de hidrógeno (HCl) y la deposición de sales de cloro, corrosivas sobre las partes metálicas de la caldera y hogar de combustión.

Se pueden producir emisiones particuladas de KCl, NaCl, $ZnCl_2$ y $PbCl_2$ para concentraciones en peso de cloro superiores al 0.1% en el combustible. Tanto Cl como

S pueden aparecer en biomasa en concentraciones más elevadas que los parámetros generales debido a contaminaciones con insecticidas, adhesivos, o pegamentos.

La presencia de **nitrógeno** en el combustible provoca emisiones gaseosas de NO_x, precursor de lluvia ácida. El contenido de **metales pesados**, como Cd, Pb, Zn, Cr, Cu, As y Hg, influye negativamente en las características de las cenizas y en la emisión de partículas. Algunos **elementos menos reactivos** como Si, Ca o Mg forman las llamadas cenizas de fondo (o bottom ashes), que tienen puntos de fusión elevados, próximos a los 1000 °C y que se depositan sobre las parrillas o fondo de las calderas, siendo de fácil eliminación, de forma manual o mecánica automatizada en calderas modernas. En las cenizas de fondo también pueden aparecer ocasionalmente otros compuestos como K o Na, mucho más reactivos y que les confieren bajos puntos de fusión.

En cambio los **elementos más reactivos** (K, Na, S, Cl, Zn o Pb) suelen formar las cenizas volantes (o fly ashes), muy empleadas en la industria cementera. Están formadas por una fracción gruesa (las de diámetro mayor de 100 μm, que son las responsables de los depósitos en la caldera) y otra fina y ultrafina, que se emite a la atmósfera. Puesto que las cenizas presentan altas concentraciones de nutrientes, las cenizas de fondo y las fracciones gruesas de las volantes, previa eliminación de metales pesados, pueden ser empleadas como abono en suelos.

Otra posible utilización de cenizas es en la industria cristalera con biomasa pura como parte de la mezcla inicial de ingredientes, de forma que tras el calentamiento las cenizas ricas en óxidos de Si se fijarían a la composición del vidrio.

Algunos valores esperados para estos elementos en maderas duras y blandas, medidos en mg/kg, se presentan en la tabla 5 [Telmo et al., 2010].

Tabla 5. Valores esperados de composición en maderas.

COMPUESTOS MAYORITARIOS								
Madera	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P
Blanda	30-400	500-1000	10-100	200-500	100-200	147	10-50	50-100
Dura	10-50	800-2000	10-100	200-1500	100-400	83	100-200	50-200
COMPUESTOS MINORITARIOS								
Madera	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn			
Blanda	0.05-0.5	0.2-10	0.5-10	0.1-10	5-100			
Dura	0.05-0.5	0.2-10	0.5-10	0.1-10	5-100			

En cuanto a la **formación de depósitos**, se ve influenciada por la composición química del combustible [Vassilev 2010 y 2012], la tecnología de conversión empleada y las condiciones de operación. Los depósitos pueden clasificarse en 2 tipos principales:

- Escorias; también denominadas slags o sinter, se producen principalmente en zonas radiantes de alta temperatura (1000 °C o superior, aproximadamente), como suelen ser parrillas, paredes de la caldera o tolvas.
- Depositiones o fouling, característico de zonas de transferencia de baja temperatura, como los intercambiadores de calor.

La influencia de la presencia general de óxidos y sales alcalinas en todo tipo de deposiciones y corrosión está demostrada en múltiples trabajos [Tortosa 2007, Becidan 2009], pero es de destacar la influencia concreta de algunos elementos. Así algunos estudios desarrollados para carbones, pero generalmente extrapolables a biomasa, debido a la ausencia específica de los mismos en este campo, indican que una mayor presencia de K implica mayor potencial de formación de slag, mientras concentraciones elevadas de Na hacen pensar en una mayor presencia de fouling. Existen índices en bibliografía que permiten predecir el slagging y fouling así como el melting (o capacidad de fundición de las cenizas para formar escorias) en función de la composición de las mismas. Alguno de estos índices son [Bridgeman 2007]:

- *Relación base/ácido*, expresa la relación entre óxidos metálicos básicos, con bajo punto de fusión y ácidos, con alto punto de fusión. Originalmente desarrollado para carbones, valores entre 0.4 y 0.7 indican bajas temperaturas de fusibilidad y alto potencial de escorificación. Para aplicarse a biomasa, debe ser empleado en combinación con otros criterios, pues altos valores de Na₂O o K₂O lo distorsionan.

$$R_{b/a} (\%) = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + K_2O + Na_2O}{SiO_2 + TiO_2 + Al_2O_3} \quad [11]$$

En la ecuación los valores indicados representan el porcentaje en peso del óxido metálico respectivo.

A este ratio también puede añadirse en el grupo de compuestos básicos el P₂O₅ [Tortosa 2007]. La presencia de P implica bajo punto de fusión en cenizas volantes. Existe otro ratio, llamado R_b(ratio base) que es sólo la suma de los óxidos básicos, es decir del numerador de la expresión anterior.

- *Relación sílice/alúmina* (SiO₂/Al₂O₃), complementaria a la relación ácido/base (R_{b/a}). Para igual R_{b/a}, mayor relación sílice/alúmina implica menor temperatura de fusibilidad. También se puede emplear el diagrama de fases aluminio-sílice Al₂O₃-SiO₂.

- *Relación hierro/calcio* ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$) o *hierro/dolomita* ($\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{CaO}+\text{MgO})$). Son equivalentes, la segunda se emplea si la concentración de MgO en las cenizas es elevada. Relaciona los óxidos básicos más abundantes en las cenizas, valores bajos indican bajas temperaturas de fusión y viceversa.
- *Índice de slagging* (R_S), indica la tendencia a la formación de escorias. Empíricamente se constata que si el valor es menor de 0.6, esta tendencia es baja, si está entre 0.6 y 2 es medio y para valores por encima de 2 la tendencia a la formación de escorias es elevada.

$$R_S = R_{b/a} \cdot S \quad [12]$$

Donde $R_{b/a}$ es el ratio base/ácido y S es la concentración de azufre en el combustible seco.

- *Índice de viscosidad de escorias* (S_R), indica la tendencia a formar escorias. Es una variación del anterior. También se constata de forma empírica que si S_R es menor de 65 la tendencia es alta, si está entre 65 y 72 media y si es mayor que 72, baja.

$$S_R = \frac{\text{SiO}_2}{\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO}} \cdot 100 \quad [13]$$

- El *contenido en cloro* (en porcentaje en peso en la muestra de combustible “as received”), también puede emplearse como indicador de la tendencia a la formación de escorias, de esta forma si Cl es menor que 0.2 la tendencia es baja, si está en el intervalo 0.2-0.3 es medio, si pertenece a 0.3-0.5 es alto y si es mayor que 0.5 es muy alto.
- *Índice de fouling* (F_u), indica la tendencia a la deposición de las cenizas, si F_u es menor de 0.6 tiene hay baja tendencia a la deposición, si está entre 0.6 y 40 esa tendencia es elevada y si es mayor que 40 es extremadamente alta.

$$F_u = R_{b/a} \cdot (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \quad [14]$$

- *Índice de álcalis*, indica la propensión a fouling y expresa cantidad de álcali por unidad de energía:

$$IA = \frac{1}{\text{PCS}} \cdot C_n \cdot (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) \quad [15]$$

En la ecuación, PCS es el poder calorífico superior del combustible en GJ/kg, C_n el porcentaje en peso de cenizas en el combustible y K_2O y Na_2O los porcentajes en peso de esos dos óxidos en las cenizas. Para valores mayores de 0.17 kg

álcali/GJ es probable el fenómeno de fouling; para valores mayores de 0.34 kg álcali/GJ es seguro.

- *Parámetro I*, mide la capacidad de sinterización de cenizas, mediante la relación entre óxidos alcalinotérreos y alcalinos. Si el cociente es mayor que 2 indica que las cenizas no sinterizarán, si este cociente es próximo a 1, el método no es válido [Fernández Llorente 2005].

$$\text{Parámetro I} = \frac{\text{Óxidos alcalino - térreos}}{\text{Óxidos alcalinos}} = \frac{\text{MgO} + \text{CaO}}{\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}} \quad [16]$$

El melting o posibilidad de fusión de las cenizas incrementa la tendencia a la deposición, aumentando la capacidad de que éstas se peguen a las superficies (stickiness). Para predecir la tendencia a deposición, es importante conocer la composición, especiación y caminos de reacción.

La tabla 6 [Sebastián 2010, Van Loo 2010, García Fernández et al, 2012] expone cualitativamente composiciones y temperaturas de fusión esperadas, y por tanto capacidad de fusión, de algunos residuos biomásicos comúnmente empleados en combustión. En ella, se indica mediante flechas si en la composición los elementos Si, P, K y Ca son cualitativamente altos o bajos, así como y la temperatura de fusión. Como se puede apreciar el melting y slagging dependen de la composición de algunos elementos (Ca, K) en los combustibles y de otros como K, Cl, S, o la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en cenizas. Según algunos estudios este fenómeno puede limitarse añadiendo caolín ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) a la alimentación [Niu 2010], ya que las altas concentraciones de aluminio-silicatos reducen la tendencia a formarse depósitos, corrosión y slagging.

Tabla 6. Composiciones y temperaturas de fusión de residuos biomásicos.

Tipo de residuo	Si	P	K	Ca	T _{fusión}
Leñoso/madera	↓	↓	↓	↑	↑
Agrícola herbáceo	↑	-	↑	↓	↓
Agrícola no herbáceo	-	↑	-	↑	↑
Purines	-	↑	↑	-	↓

Un parámetro íntimamente relacionado con las deposiciones de cenizas es su **capacidad corrosiva**, que viene determinada por la composición química de las mismas, - especialmente S, Cl, metales pesados y álcalis (K y Na)-, el material de la superficie sobre la que se produce el depósito y los parámetros de operación (temperatura del proceso, composición química del gas, ratio de exceso de aire o régimen de operación

en planta) [Biagini 2008], de forma que un correcto diseño del sistema y un control exhaustivo de los parámetros de operación pueden evitar la corrosión en gran medida.

Los fenómenos de corrosión en sistemas de combustión de biomasa se producen principalmente por la presencia de cloro elemental (Cl_2) y cloruro de hidrógeno (HCl), gaseosos a temperaturas próximas a 400-500 °C, presentes en la reacción de combustión, así como de depósitos de cloruros alcalinos (en biomasa principalmente KCl y en carbones NaCl) y metálicos y su sulfatación, tras reaccionar con óxidos de azufre que origina emisiones de FeCl_2 y ZnCl_2 .

El proceso de corrosión por Cl consta de dos fases, en la primera el Cl se transporta de la zona de combustión a las superficies metálicas de intercambio de calor, donde condensan NaCl y KCl gaseosos. Otros agentes corrosivos particulados pueden impactar y depositarse sobre estas mismas superficies metálicas. En la segunda fase el Cl reacciona con el metal de la superficie (Fe , Ni , Cr ...) formando cloruros que migran destruyendo la superficie metálica (Becidan [2009]).

Algunos criterios indicadores interesantes para determinar a priori la capacidad corrosiva de un combustible, serían su alta composición de K y un alto ratio Cl/S .

El **análisis químico elemental** de muestras de biomasa puede llevarse a cabo por medio de diversas técnicas. Una de ellas es la **fluorescencia de rayos X (FRX)**, que tiene como finalidad principal el análisis químico elemental cualitativo y cuantitativo, de muestras líquidas y sólidas de los elementos comprendidos entre el flúor y el uranio. Se trata de una técnica espectroscópica que consiste en irradiar la muestra con radiación gamma o X provocando la expulsión de un electrón interno de los átomos presentes en la matriz. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes de forma que el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma radiación X fluorescente con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra.

El equipo disponible en los servicios científico-técnicos de la Universidad de Oviedo, INCA Energy 200, permite obtener el porcentaje en peso de óxidos mayoritarios en su mayor estado de oxidación, lo cual es muy útil para determinar la posible reutilización de dichas cenizas como aditivos en cementos, abonos o industria cristalera, donde la composición de sus materias primas es comúnmente medida en su forma oxidada.

Algunos autores como Niu [2010] o Umamaheswaran [2008] emplean esta técnica para realizar el análisis químico de muestras de biomasa. Vassilev [2013a, 2013b, 2013c y

2014] realiza varios reviews en los que identifica la composición química de cenizas de biomasa por FRX, además de aportar una importante base de datos sobre su composición en materia inorgánica (constituyentes amorfos y cristalinos), orgánica y fluido intermedio de ambas. Abreu [2010] emplea datos de FRX para realizar un estudio de deposición de cenizas según su composición. Éste trabajo analiza la composición elemental en óxidos en estado de oxidación máximo obtenida mediante FRX (tabla 7).

Estos valores se emplean para estimar indicadores de slagging y fouling, como son los ya introducidos anteriormente, índice de slagging (R_S) y viscosidad de escorias (S_R), que permiten prever la capacidad de formación de escorias de las cenizas del combustible empleado, así como el índice de fouling (F_u) que permite determinar la tendencia de sus cenizas a depositar. Los resultados obtenidos, se exponen en la tabla 8 siguiendo un código de colores, según las posibilidades de escorificación presentadas por cada muestra.

El color verde indica bajas posibilidades de escorificación, el naranja medias y el rojo altas. Para el criterio F_u el color naranja indica elevadas posibilidades de fouling y rojo extremadamente elevadas. En cuanto al parámetro I, el color rojo indica elevada capacidad de sinterización y el verde el aspecto contrario. Hay que tener en cuenta que estos criterios fueron desarrollados para carbones, por lo que se requiere un estudio crítico de los resultados obtenidos para extrapolarlos al campo de la biomasa.

No se añade el criterio $R_{b/a}$ pues se comprobó que sus resultados son casi idénticos a los del criterio R_S y éste incluye además el azufre. Si se atiende a los criterios previamente expuestos, valores inferiores a 0.6 en el criterio R_S indican bajo riesgo de escorificación, entre 0.6 y 2 medio y mayores que 2 alto, mientras que el criterio S_R , que da una información análoga, indica elevada tendencia a la escorificación para valores menores de 65, media para valores entre 65 y 72 y alta para valores mayores de 72. Observando el criterio de colores facilitado, se determina que los resultados entre ambos, si bien no son contradictorios, si son diferentes. Ambos son coincidentes a la hora de señalar los combustibles con menor (cáscara de arroz, piñón, pellets de hoja de piña y poda de monte bajo) y mayor (cardo y cáscara de café) riesgo de escorificación, sin embargo sí difieren en algunos valores intermedios. Ha de tenerse en cuenta que es un parámetro desarrollado para carbones y que, por tanto, puede verse afectado por la concentración de NaO_2 y K_2O , más elevados en combustibles biomásicos.

Tabla 7. Valores obtenidos por FRX para la composición elemental de muestras biomásicas

Muestra	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	MnO	MgO	CaO	Na₂O	K₂O	TiO₂	P₂O₅
Astillas (residuos de construcción)	28.8	5.1	7.4	0.7	5.2	35.5	1.8	5.7	6.5	3.4
Astillas de eucalipto	27.4	8.6	2.9	0.7	6.3	46.8	1.0	3.9	0.3	2.1
Briqueta	24.5	9.6	1.8	1.3	7.5	39.2	1.9	10.1	1.7	2.5
Carbón vegetal	15.9	3.1	2.2	0.4	7.3	45.0	2.7	15.4	0.2	7.8
Cardo	5.5	1.2	1.5	0.1	10.5	69.3	0.9	5.0	0.1	5.8
Cáscara de almendra	31.0	4.4	1.2	0.1	6.3	25.7	1.4	25.8	0.1	3.9
Cáscara de arroz	88.2	1.3	0.4	0.3	1.1	1.8	0.4	4.9	0.0	1.7
Cáscara de cacao	22.5	2.3	1.4	0.1	15.4	8.5	1.4	33.4	0.2	14.7
Cáscara de café	5.3	1.5	1.9	0.4	14.4	59.4	1.5	11.5	0.1	3.9
Cáscara de piñón	51.3	4.1	2.9	0.1	4.8	7.5	1.4	24.6	0.1	3.3
Harina de granilla de uva	17.9	2.2	1.8	0.1	6.4	38.1	0.7	18.7	0.1	13.9
Hoja de piña	18.1	4.7	6.3	0.3	14.2	11.5	1.9	35.3	0.1	7.7
Hueso de aceituna	26.6	6.2	3.1	0.1	11.7	37.0	0.9	11.0	0.4	3.0
Orujillo de uva extractado	23.9	4.1	1.3	0.1	9.2	15.9	1.7	32.9	0.1	10.8
Pellets de hoja de piña y pino	49.2	5.6	1.1	0.1	4.9	6.5	1.3	27.1	0.1	4.1
Pellets de madera	21.3	4.8	3.7	0.4	8.8	28.5	1.7	20.9	1.8	8.1
Pellets de paja	53.5	1.6	0.6	0.1	2.3	20.6	0.9	17.8	0.1	2.5
Pellets de remolacha	42.3	5.2	1.5	0.1	6.3	35.1	1.2	4.2	0.3	3.8
Poda de monte bajo	59.4	10.0	2.2	0.1	2.4	16.8	1.1	6.1	0.3	1.4
Poda de olivo	50.1	3.9	1.6	0.1	2.6	33.5	0.5	5.5	0.4	1.9
Sarmiento de vid	6.6	1.0	0.6	0.7	14.7	53.6	0.7	9.5	0.1	12.7
Sorgo	53.9	7.2	3.3	0.1	1.9	29.5	0.7	2.2	0.5	0.8
Tojo	19.4	6.9	3.2	1.0	16.6	21.4	9.2	11.0	0.3	11.0

Tabla 8. Datos obtenidos para parámetros de slagging y fouling para combustibles biomásicos estudiados.

Muestra	R_S	S_R	F_u	I
Astillas (residuos de construcción)	0.23	37.39	10.2	5.5
Astillas de eucalipto	0.28	32.87	8.1	10.9
Briqueta	0.29	33.62	20.2	3.9
Carbón vegetal	0.64	22.65	68.1	2.9
Cardo	2.14	6.37	73.8	13.6
Cáscara de almendra	0.29	48.24	46.4	1.2
Cáscara de arroz	0.02	96.43	0.5	0.6
Cáscara de cacao	0.41	47.06	83.9	0.7
Cáscara de café	2.18	6.55	166.8	5.7
Cáscara de piñón	0.13	77.28	19.2	0.5
Harina de granilla de uva	0.55	27.87	63.2	2.3
Hoja de piña	0.51	36.18	112.3	0.7
Hueso de aceituna	0.33	33.94	23.0	4.1
Orejillo de uva extractado	0.37	47.42	75.5	0.7
Pellets de hoja de piña y pino	0.13	79.63	21.2	0.4
Pellets de madera	0.39	34.13	51.8	1.6
Pellets de paja	0.13	69.48	14.3	1.2
Pellets de remolacha	0.17	49.64	5.4	7.7
Poda de monte bajo	0.07	73.50	3.0	2.6
Poda de olivo	0.14	57.06	4.8	6.0
Sarmiento de vid	1.76	8.72	105.4	6.7
Sorgo	0.10	60.82	1.7	11.1
Tojo	0.39	31.99	46.4	1.9

Sin embargo la experiencia adquirida por este grupo en el transcurso de varios años realizando experimentos de combustión indica que probablemente el criterio R_S es excesivamente benévolo, pues la experiencia demostró que algunos combustibles como orejillo de vid, harina de granilla o muchas marcas de pellets comerciales presentan grandes problemas en cuanto a la generación de escorias a elevadas temperaturas de combustión. Se recomienda, por tanto, tener en cuenta el criterio R_S , más por restrictivo que por fiable, como predictivo de escorificación de cara a tomar medidas previas para evitar este fenómeno en la medida de lo posible. En la tabla 9 se propone una clasificación alternativa, que combina los índices anteriores y la experiencia experimental, para predecir la capacidad de escorificación de los combustibles biomásicos.

Tabla 9. valores de $R_{b/a}$ y S_R propuestos para riesgos de escorificación.

Riesgo de escorificación	R_{b/a}	R_S	S_R
Alto	>7	>1.5	<10
Moderado	1-7	0.15-1.5	10-70
Bajo	<1	<0.15	>70

En cuanto al índice de fouling, que indica la capacidad de deposición de cenizas a baja temperatura, según el criterio bibliográfico seguido, un combustible de baja densidad como es la cáscara de arroz es el único que presenta bajo riesgo, mientras la mayoría de los herbáceos y lignocelulósicos presentan riesgo medio y otro como cáscaras, hoja de piña, carbón vegetal o residuos de producción de vino tendrían alta propensión a producir deposiciones de cenizas a baja temperatura. Destaca que un combustible comercial, como son los péllets de madera, presente riesgo moderado o elevado según ambos criterios, pero se debe a que el valor presentado es una media de varias marcas comerciales, de mejor y peor calidad, que se ve penalizado por estos últimos.

Otro método que permite determinar a priori la capacidad de aglomeración y deposición de las cenizas de biomasa empelando datos de fluorescencia de rayos X (FRX), es el empleo de diagramas triangulares. Así, si en cenizas de combustibles se obtiene valores mayores de un 50% de CaO o SiO₂, en combinación con menos de un 15% de K₂O, sus cenizas no son aglomerantes. Éstos es fácilmente observable en el diagrama triangular CaO-SiO₂-K₂O, como se expone en la figura 40.

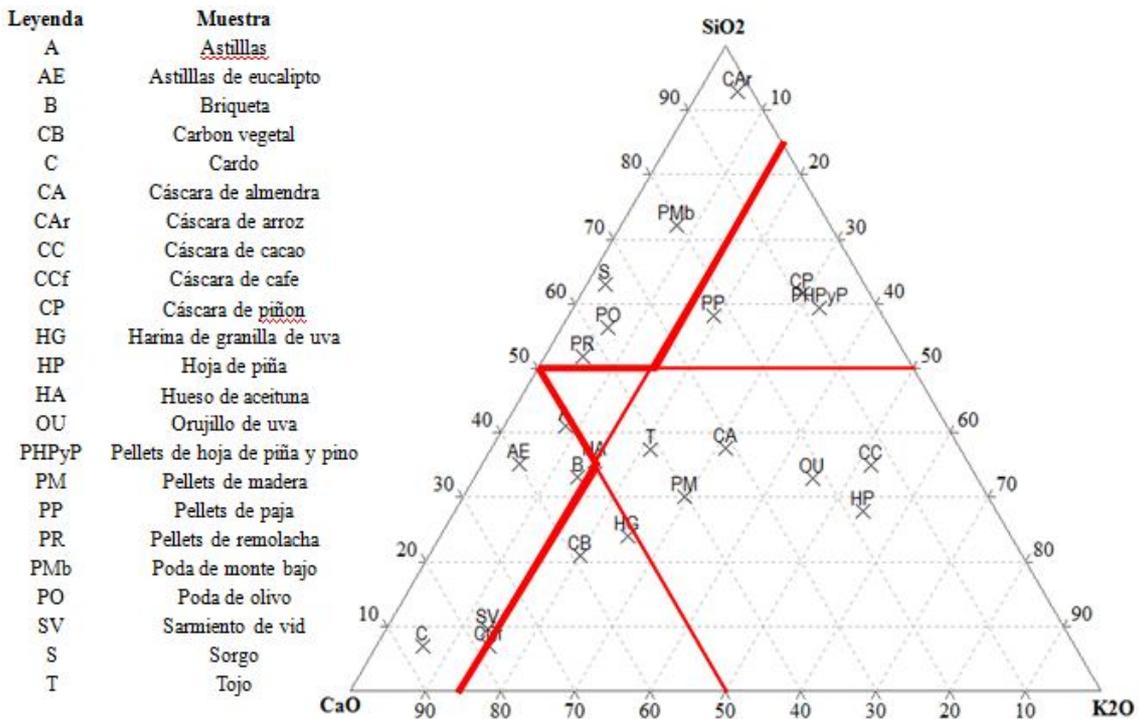


Figura 40. Diagrama triangular CaO-SiO₂-K₂O

En dicha figura puede apreciarse como hay un elevado número de combustibles, alguno de ellos con presencia comercial, como pueden ser péllets de madera y paja, cáscaras de almendra y piñón, carbón vegetal, orujillo y harina de granilla de vid que presentan, a priori altas posibilidades de sufrir sinterización durante el proceso de combustión.

En la figura 41, se presenta otro diagrama triangular, que en este caso representa las sumas de $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}+\text{MgO}+\text{MnO}-\text{K}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5-\text{S}$, útil para clasificar las muestras cualitativamente según su acidez y punto de fusión. Así las que tienen elevados porcentajes de Ca y Mg (*tipo C*) presentan elevados puntos de fusión y bajas posibilidades de escorificación, por tanto. El caso contrario son las de altas composiciones en K (*tipo K*). El *tipo CK* es la situación intermedia a los grupos anteriores. Hay otra posibilidad, que engloba a los combustibles con elevados concentraciones en Si (*tipo S*) que tienen alta tendencia a formar silicatos alcalinos, con bajo punto de fusión y elevada tendencia a la escorificación, por tanto.

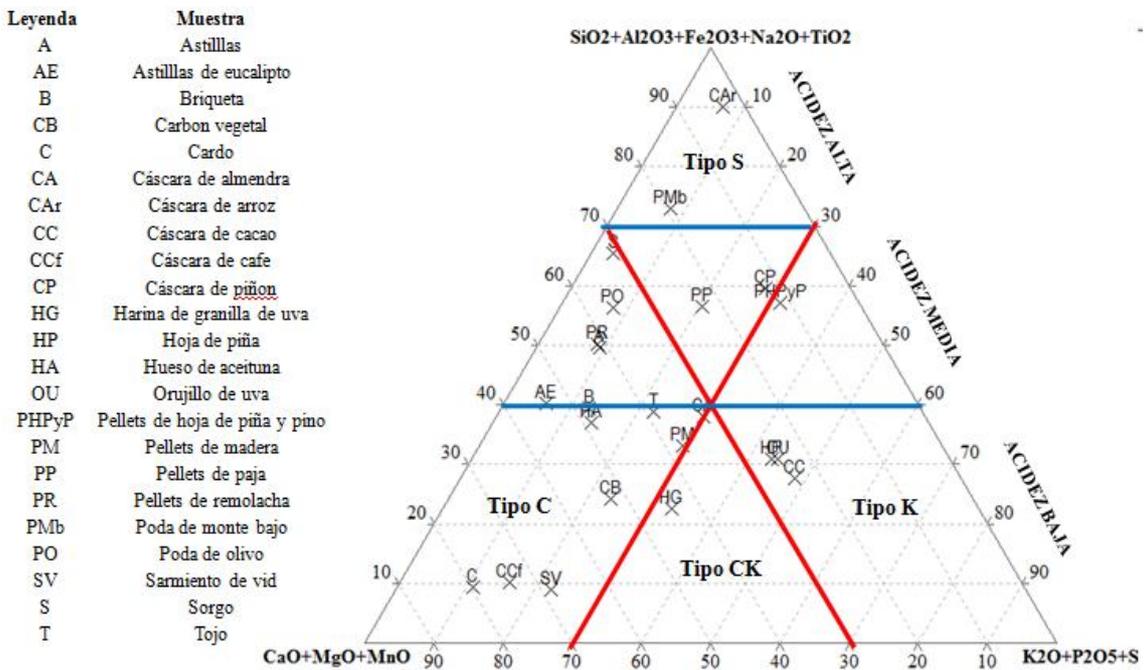


Figura 41. Diagrama triangular $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}+\text{MgO}+\text{MnO}-\text{K}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5-\text{S}$

Observando la figura, puede determinarse, que la acidez de las cenizas no es un parámetro preocupante, excepto para la muestra de cáscara de arroz y poda de monte bajo, que son las únicas que presentan niveles altos del mismo.

En cuanto a las posibilidades de deposición, la gran mayoría de las muestras son tipo C, con, a priori, elevado punto de fusión. Sólo 4 muestras, como son péllets de hoja de piña y pino, hoja de piña, orujillo y cáscara de cacao presentarían elevado riesgo de deposición por concentración de K. Sólo la muestra de harina de granilla aparece encuadrada en el grupo intermedio CK. Por último otras cuatro muestras (cáscara de arroz, poda de monte bajo, péllets de paja y cáscara de piñón) pertenecen al grupo S, muestras que teóricamente, presentan bajos puntos de fusión por formación de silicatos.

Otra posibilidad para determinar la composición química elemental, tanto de combustibles como residuos biomásicos es el análisis por **micro-energía dispersiva de rayos-x (EDX)**, que trabaja acoplado a un microscopio electrónico de barrido, como se expuso previamente. Pese a presentar limitaciones en el análisis, debido a ser una técnica semi-cuantitativa, es un recurso muy económico ampliamente empleado para conocer de forma general la composición química elemental de muestras biomásicas. Algunos investigadores, como B. Wang [2006] o S. Wang [2008] la emplean en sus trabajos. Tras realizar un análisis SEM pueden seleccionarse puntos o áreas de la muestra cuya imagen se adquirió, de forma que se obtienen unos diagramas semejantes al presentado en la figura 42, donde la imagen *a* corresponde a temperatura ambiente, *b* tras combustión a 550°C y *c* a 950°C. Los datos representados por estos diagramas son tratados por un software adecuado y transformados en datos de composición elemental semicuantitativa para el análisis EDX de las muestras estudiadas. La presencia de oro tan numerosa es debido al baño metálico que recibe la muestra para poder realizar el SEM, ya que se requiere que la muestra sea conductora. Otra posibilidad sería dar un baño grafitico, pero debido a la composición mayoritaria en carbono de estas muestras falsearía los resultados.

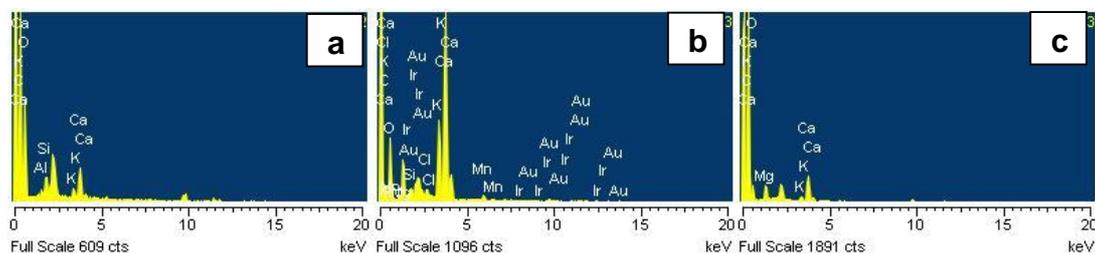


Figura 42. Diagrama EDX para una muestra de astillas de eucalipto.

Los datos medios, obtenidos de 5 puntos de muestreo en cada muestra se presentan en las figuras 43, 44 y 45.

La primera de ellas corresponde a la composición del combustible puro. Observándola se determina que la composición elemental de los combustibles es básicamente orgánica, con valores para la composición en carbono entre el 50 y el 65% y valores para el oxígeno próximos al 40 %, sólo se sale de esta tendencia en carbón vegetal, que debido a su fabricación mediante pirólisis previa aumenta la cantidad de carbono y disminuye la de oxígeno. Destaca también la muestra de cáscara de arroz con cantidades de carbono relativamente bajas, próximas al 45%, y relación C/O, prácticamente 1. En cuanto a otros componentes mayoritarios, solamente la propia cáscara de arroz presenta cantidades apreciables de Si, cercanas al 10%, otras como cáscara de piñón y paja

apenas llegan al 3% de este último, siendo el resto de componentes (K, Na o Mg) trazas en la estructura original.

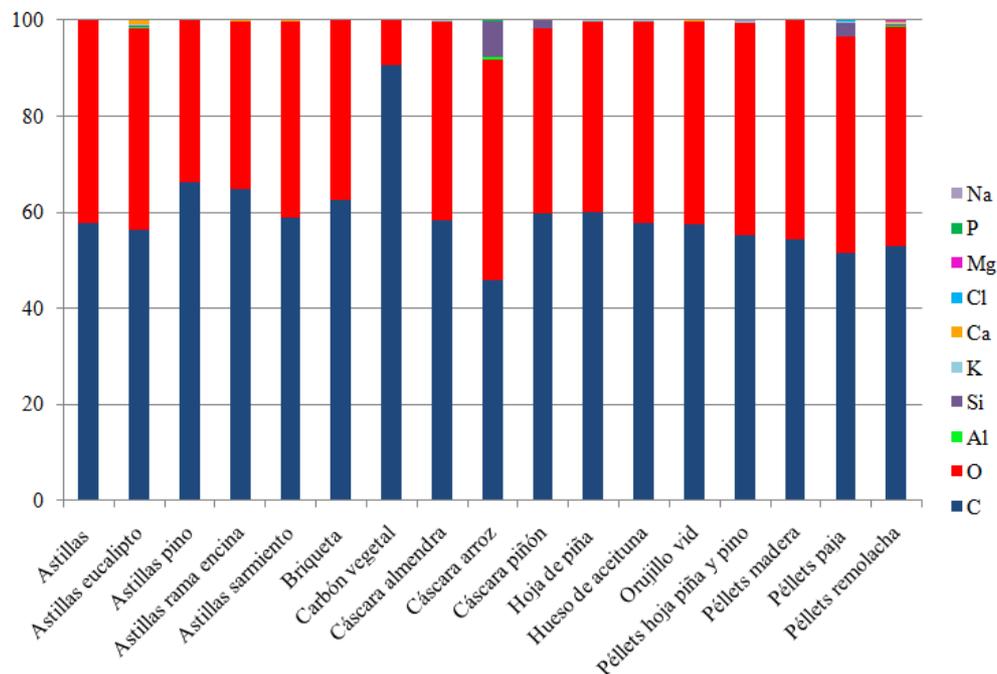


Figura 43. Composición elemental por EDX del combustible puro

La figura 44, en cambio, presenta los análisis de las cenizas de las muestras anteriores tras ser quemadas a 550°C. En este caso, la estructura orgánica, principalmente la mayoritaria carbonosa se elimina como CO₂ (o CO en caso de combustión incompleta) aumentando en considerablemente la proporción de elementos con mayor temperatura de fusión. Como se puede apreciar observando la gráfica el peso del carbono se reduce hasta valores en el intervalo 15-25% generalmente, mientras el de oxígeno aumenta hasta 40-60%. La presencia de carbono puede deberse a combustión incompleta, que deje parte de la estructura orgánica sin quemar o a la presencia de compuestos estructurales de los vegetales con mayores puntos de fusión, principalmente carbonatos y bicarbonatos. El oxígeno sigue presente en óxidos y carbonatos, mayoritariamente. En cuanto a otros elementos, cabe destacar la baja presencia de Na en todas las muestras, la presencia casi constante de valores entre un 3-5% de Mg en muestras lignocelulósicas, la elevada presencia de Si sobre todo en carbón vegetal (en donde supone casi el 40% en peso de la muestra) o cáscara de piñón y paja (por encima del 10%) o el altísimo valor de cloro obtenido en la muestra de cáscara de arroz, donde supone alrededor de un 30% en peso de la misma. Este Cl puede proceder de procesos de sulfatado, aunque hay algunas especies, sobre todo herbáceas que presentan valores elevados de forma natural.

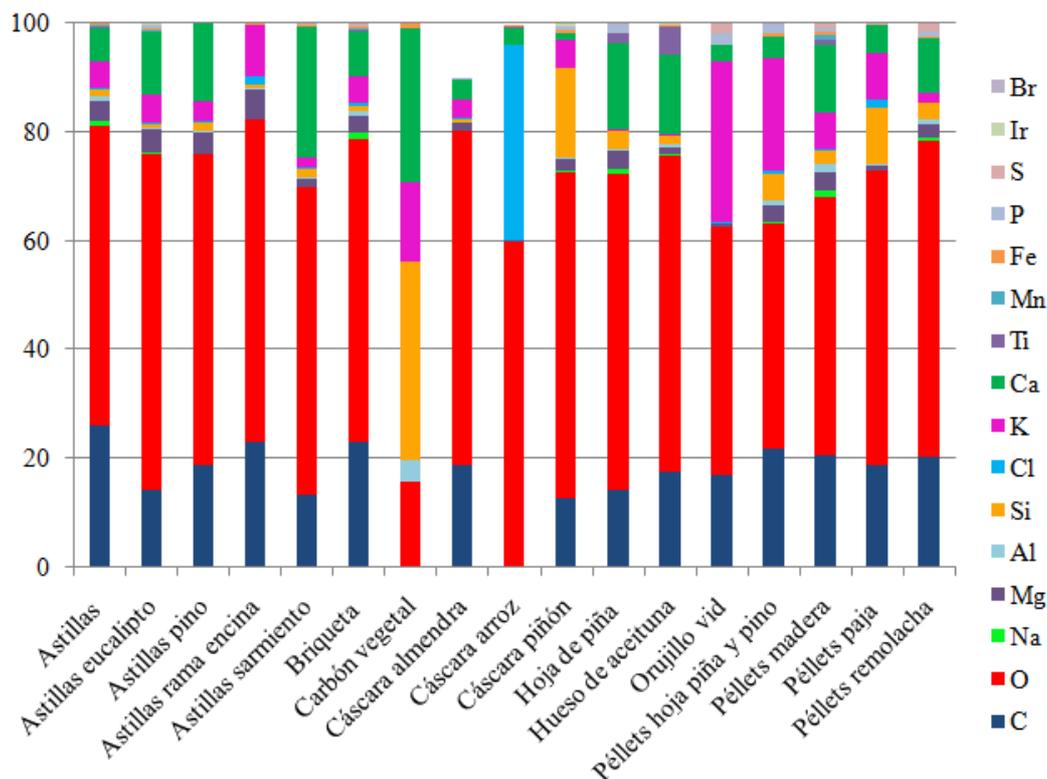


Figura 44. Composición elemental por EDX de cenizas a 550°C

En cuanto a la presencia de K y Ca, elementos clave en la formación de fundentes, slagging y fouling, el primero de ellos aparece en cantidades apreciables aunque no muy elevadas, próximas al 5% en la mayoría de cenizas. En algunos casos puntuales toma mucho mayor peso, como astillas de rama de encina o péllets de paja (10%), carbón vegetal (15%), péllets de hoja de piña y pino (20%) u orujillo de vid (30%). La presencia de Ca es generalmente superior a la de K, así astillas de eucalipto o pino, hoja de piña. Hueso de aceituna, péllets de madera o de remolacha presentan valores próximos al 10% en peso, astillas de sarmiento al 20 y carbón vegetal el 30%, siendo la muestra con mayor concentración de este elemento en sus cenizas. Todas las demás muestras, excepto astillas de rama de encina, presentan concentraciones apreciables del mismo, próximas a un 5%. Hay que tener en cuenta que ambos elementos son perjudiciales, especialmente combinados con Cl de cara a los fenómenos de Slagging y Fouling. El resto de concentraciones de otros elementos son muy minoritarias, destacando mínimas presencias de Fe en la muestra de carbón vegetal, S en orujillo de vid o péllets de remolacha o P en hoja de piña o cáscara de piñón, siempre presentando valores inferiores al 2%.

Observando la figura 45, donde se presentan los datos obtenidos tras eliminación de volátiles a 950°C son acordes a lo esperado de una pirólisis a alta temperatura, así se

obtienen elevadas concentraciones de C, con valores por encima del 60% en todos los casos excepto cáscara de arroz (50%) y orujillo de vid (15%) y bajos valores de O, generalmente en torno al 15%.

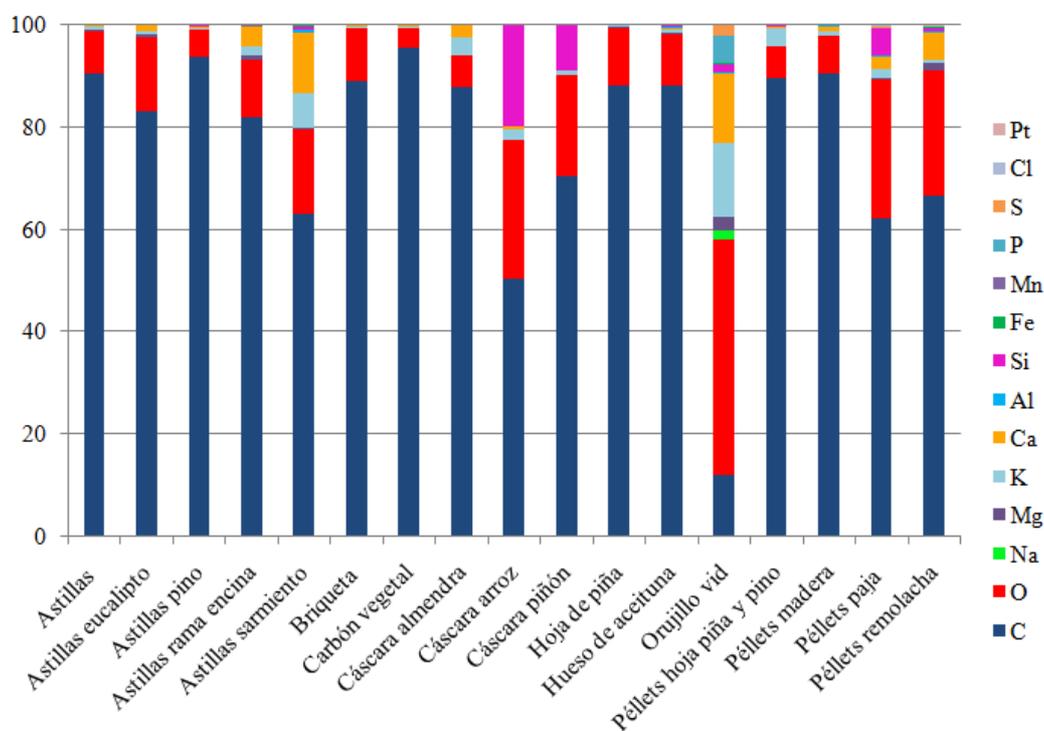


Figura 45. Composición elemental por EDX tras eliminación de volátiles a 950°C

En cuanto a otros elementos, aparecen K y Ca en astillas de ama de encina o sarmiento, cáscara de almendra, péletes de paja y remolacha, aunque con valores inferiores al 10% en peso en todos los casos. También aparece Cl en cantidades apreciables en las muestras más herbáceas, como son cáscara de arroz (20%) y péletes de paja (5%), además de en la muestra de cáscara de piñón (10%).

Hay que tener en cuenta que la técnica EDX es semicuantitativa, por tanto los resultados anteriores, deben ser considerados de forma cualitativa, como mero comparador entre muestras.

Otra técnica habitualmente empleada para obtener información cualitativa y cuantitativa sobre la composición elemental inorgánica de muestras y residuos biomásicos es la **espectrometría de masas en fase plasma** (o Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry-**ICP-MS**). Esta separa los iones de analito, generados en una fuente de ionización, en función de su relación masa/carga. Varios autores emplean esta técnica para analizar el contenido de los metales presentes en las cenizas de la biomasa, así Bridgeman [2007], García-Pérez [2007] o Fahmi [2007] usan esta técnica para analizar el contenido metálico de combustibles y cenizas de muestras biomásicas, mediante

disolución de las mismas en ácido nítrico y clorhídrico. En este trabajo finalmente no pudo emplearse esta técnica por procesos en el sistema de medida que dieron lugar a resultados incoherentes. Es una de las líneas de investigación futuras de este grupo.

4.2 ANÁLISIS TÉRMICO: TG y DSC

La **termogravimetría** (TG) es una técnica analítica que mide la variación de masa cuando una muestra es sometida a un programa de temperaturas en una atmósfera controlada. Es una técnica comúnmente empleada en estudios de descomposición y estabilidad térmica, determinación de composiciones y pureza, gasificación de muestras carbonosas, estudios cinéticos o determinación de parámetros de análisis inmediato. Los datos analíticos de una termogravimetría, se obtienen generalmente a partir del diagrama que representa la pérdida de peso de la muestra frente a la temperatura (perfil de quemado). Si se combina con su derivada (DTG), como en el ejemplo propuesto en la figura 46, puede observarse de forma sencilla cual de las sucesivas variaciones de peso es más significativa.

Los 2 puntos más importantes y característicos de un perfil de quemado son el *punto de ignición*, que es el punto en que comienza una rápida variación en el perfil y la *temperatura pico* que es la temperatura a la que la velocidad de pérdida de peso es máxima, habitualmente relacionada con la reactividad de la misma, ambos son más fácilmente interpretables en el perfil derivativo DTG. Este perfil puede presentar picos positivos o negativos de forma convencional, dependiendo del criterio endotérmico/exotérmico; positivo/negativo empleado.

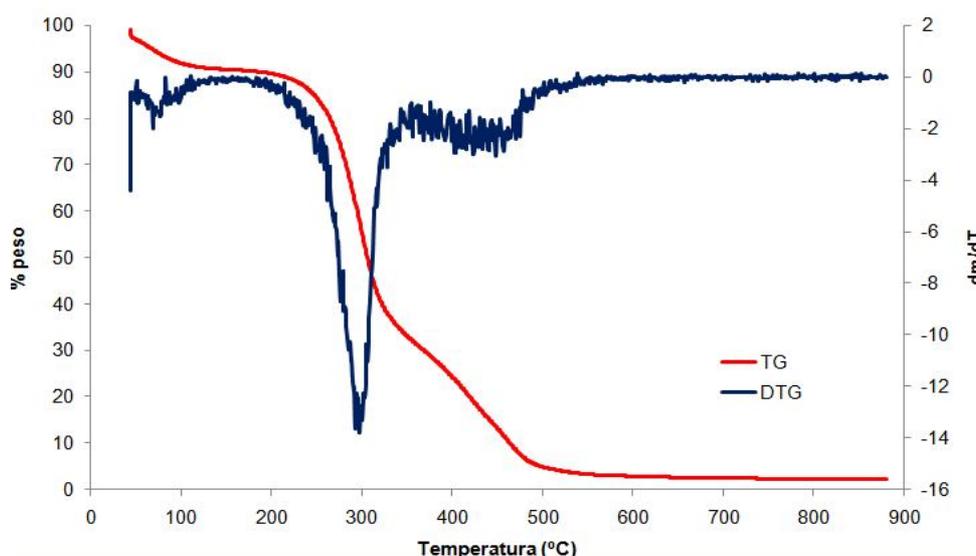


Figura 46. TG y DTG de una muestra de pellets de pino.

Otra técnica que puede ser empleada es la **calorimetría diferencial de barrido (DSC)**, que mide la diferencia de calor que fluye a una muestra para que mantenga la misma temperatura que una referencia durante el transcurso de un programa, normalmente lineal, de temperaturas. Estas diferencias son más acusadas durante los cambios de fase. Una vez determinada la diferencia de flujo calorífico absorbido o desprendido, según el proceso sea endo o exotérmico, el calorímetro proporciona una curva de flujo calorífico frente a temperatura o tiempo, que puede ser empleada para calcular entalpías de transición. La figura 47 expone un ejemplo de DSC comparándola con la DTG anterior.

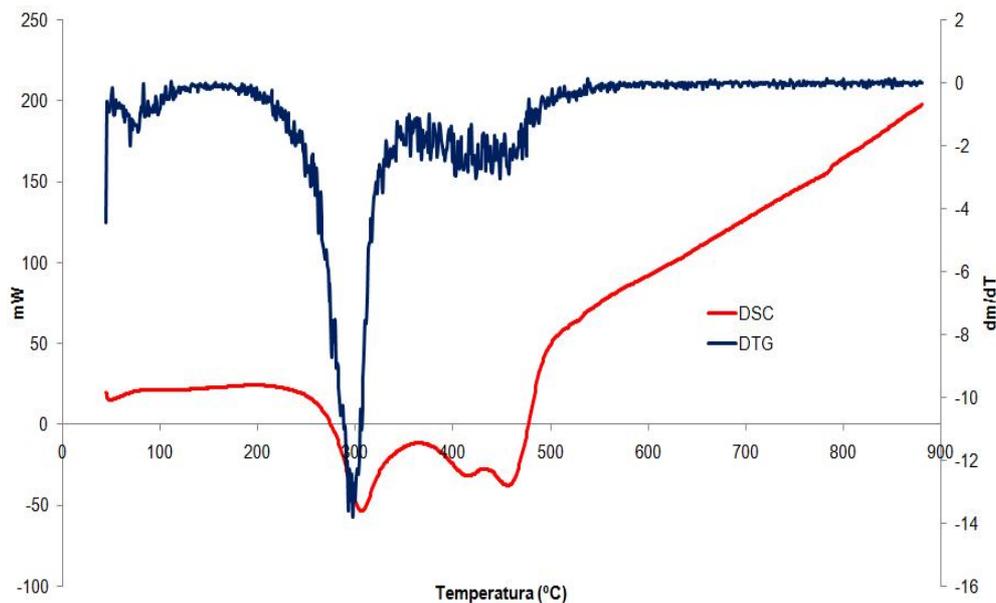


Figura 47. DSC y DTG de una muestra de pellets de pino

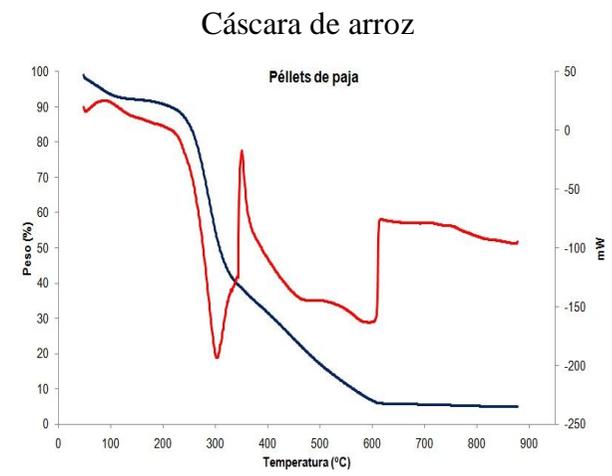
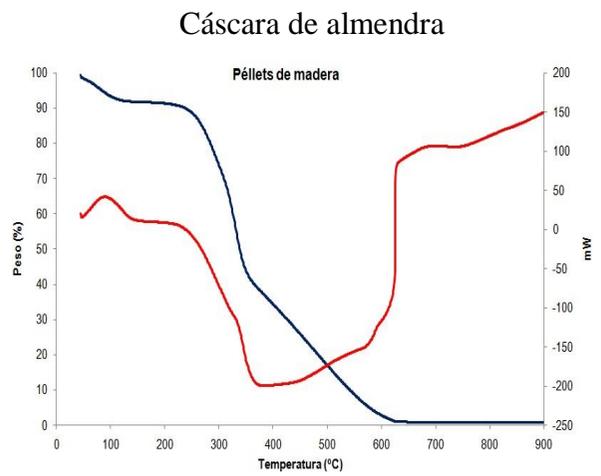
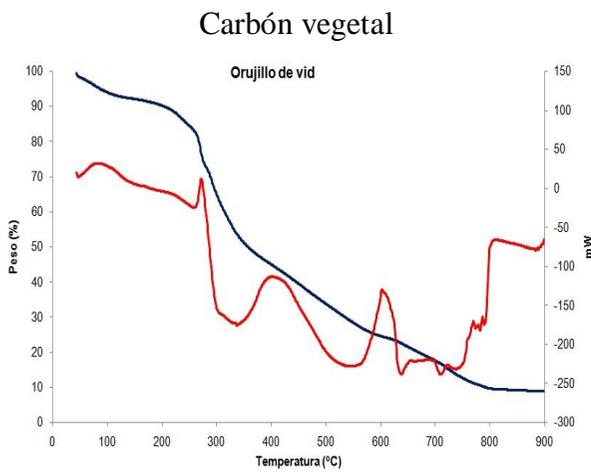
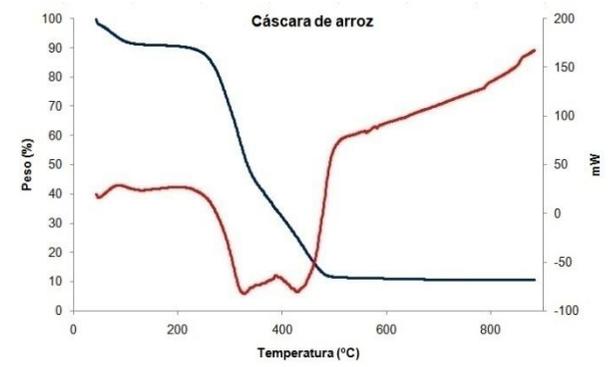
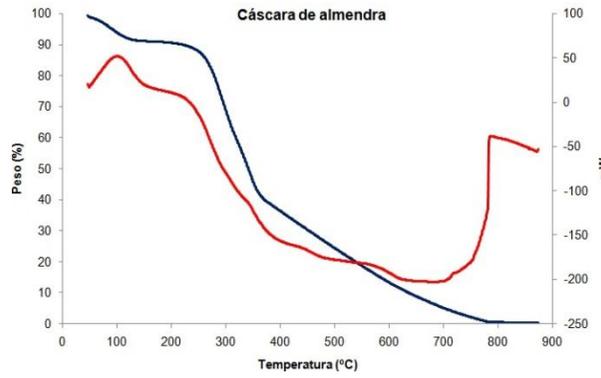
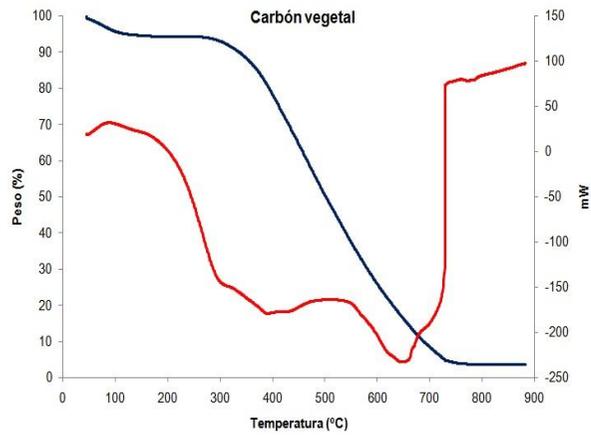
Existen otras técnicas alternativas a la DSC, como puede ser el *análisis térmico diferencial (DTA)* que proporcionan una información semejante, pero en este caso manteniendo constante el flujo de calor entre muestra y referencia, de forma que durante los cambios de fase se produce una diferencia de temperaturas entre ambas.

La caracterización térmica es empleada por numerosos autores en diferentes aspectos de la caracterización de biomasa. Así Soler [1981] y Ghetti [1986] realizan análisis térmicos de varios combustibles biomásicos por TG y DSC/DTA en atmósferas oxidante e inerte. Otros Umamaheswaran [2008] estudian el comportamiento térmico de cenizas de biomasa, Biswas [2011] y Miranda [2011] aplican esta técnica para estudiar el comportamiento de fusión y cambios estructurales de cenizas biomásicas. Finalmente autores como Ottaway [1982] o Slaughis [2004] aplican TG para realizar la caracterización inmediata de carbones. Este grupo aplicó esta técnica a la determinación de parámetros de análisis inmediato de muestras biomásicas [García 2013] y

actualmente se está trabajando en la cuantificación de estructuras composicionales de la biomasa (ceulosa, lignina y hemicelulosa) empleando esta técnica.

En las figura 48 se exponen termogravimetrías de los combustibles estudiados en el artículo adjunto expuestas de forma separada. En ellas se puede observar que la estructura anteriormente presentada se cumple con aceptable generalidad. Como se puede apreciar las muestras estudiadas presentan una primera pérdida de peso, en torno a los 100°C, que corresponde a la eliminación de la humedad, zona en la que pierden entre un 5 y un 10% de su peso. Entre los 200 y 350°C, comienza una pérdida de peso muy agresiva, en la que se eliminan la mayor parte de los volátiles, para posteriormente ralentizarse, hasta una temperatura en torno a los 500-700°C, donde se pierde más del 70% del peso de la muestra. A partir de esta temperatura, sólo quedan residuos no volátiles, alcanzándose peso constante.

La muestra de carbón vegetal, una vez seca presenta un decrecimiento de peso constante, sin puntos de inflexión intermedios, debido a que es un combustible procedente de una pirolisis previa, lo que hace que la pérdida de peso más agresiva, debido a la liberación de volátiles procedentes de materiales más blandos como hemicelulosa y celulosa ya se haya producido con anterioridad. Una gran base de datos de diagramas TG fue publicada por este grupo en otro trabajo no incluido en éste [Bueno 2012].



Orujillo de vid

d) Péllets de madera (CC)

f) Péllets de paja (CC)

Figura 48. Diagramas TG y DSC de varios combustibles biomásicos.

4.3 ANÁLISIS DE GASES DE COMBUSTIÓN, EMISIONES:

Las emisiones gaseosas, que afectan negativamente a la atmósfera y contribuyen al efecto invernadero, son uno de los principales inconvenientes de cualquier proceso de combustión. La biomasa, debido a su bajo contenido en azufre y nitrógeno presenta niveles de emisión de SO_2 y NO_x muy inferiores a las de combustibles fósiles. Aún así una predicción eficaz permite poder elegir el mejor de los combustibles posibles, minimizando problemas potenciales. Otras emisiones como CO y CO_2 y su relación, es un indicador de la calidad de la combustión, lo que permite escoger condiciones de reacción, como exceso de alimentación de aire comburente, tras la realización de experimentos controlando estos parámetros, lo que se tratará en los siguientes capítulos. Múltiples autores realizaron trabajos en este sentido, así Shen [2003] se centró en emisiones de óxidos de nitrógeno en combustores de lecho fluido. Kuprianov [2005] usó las medidas de emisiones de CO y NO_x como medidas de la eficacia de la combustión. Finalmente Kaynak [2005 y 2008] completó estos trabajos mediante un seguimiento de los gases emitidos por la combustión de hueso de melocotón y albaricoque, y una co-combustión de esta biomasa con carbón, comparando los resultados obtenidos.

En el caso de este trabajo se realizó un seguimiento de las emisiones de combustibles biomásicos mediante un sistema compuesto por un horno y reactor tubular de cuarzo (figura 49), en el que se realiza la combustión de aproximadamente 1 gramo de combustible en una atmósfera controlada (3 L/min de aire comburente y un programa de temperaturas marcado por un horno tubular que consta en una rampa continua de temperatura ambiente a 150°C , secado y otra rampa posterior hasta 550°C .



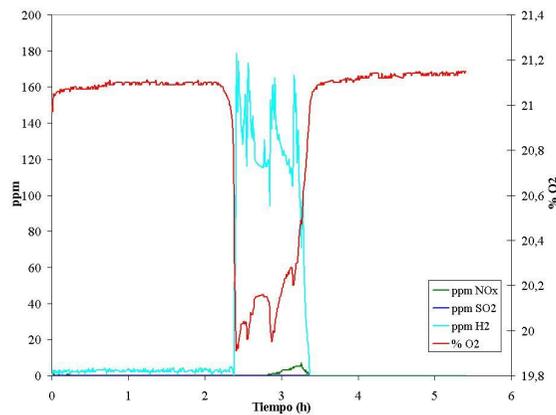
Figura 49. Sistema de medida para el análisis de gases de combustión.

La salida del sistema está acoplada a un analizador de gases Testo 350 XL con caja analizadora testo 454 que mide las emisiones de CO, CO₂, NO_x, SO₂, C_xH_y, H₂ y O₂ remanente. La realización de los experimentos en las mismas condiciones, permite realizar una comparación, al menos cualitativa de las emisiones medidas en cada combustible.

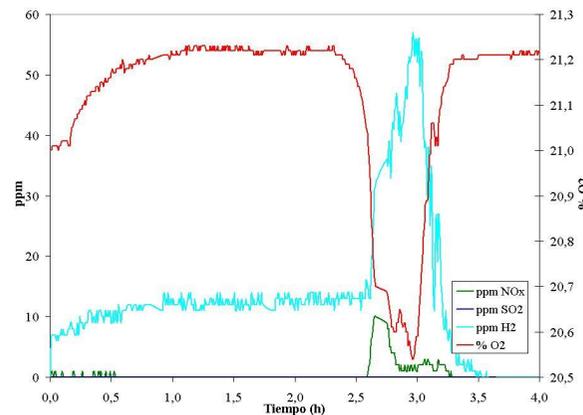
La figura 50 presenta los resultados absolutos obtenidos para las emisiones de NO_x y SO₂ en las condiciones estudiadas. Ambas son principalmente dependientes de la composición del combustible por lo que deberían ser semejantes en otras condiciones de combustión. Como se puede apreciar todas las muestras presentan valores de emisión de NO_x por debajo de 100 ppm por debajo de las 200 y 400 ppm permitidas por los RD 653/2003 y RD 430/2004 para calderas de más de 100MW y de entre 50 y 100 MW respectivamente, por lo que estos combustibles, a priori, serían adecuados para su uso doméstico o industrial.

Las emisiones de SO₂, son muy bajas, lo que concuerda con lo esperado para combustibles biomásico. La máxima emisión pico, de 3 ppm, se produce para la cáscara de arroz, muy por debajo de las 200 mg/m³ fijado como límite de emisión. El resto de las muestras analizadas ni siquiera aparecen en la escala.

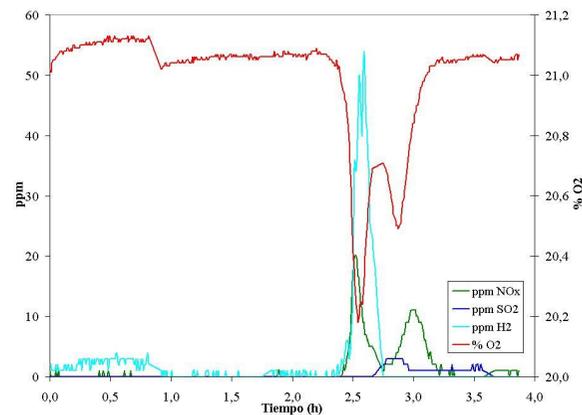
Las emisiones de CO dependen de las condiciones de reacción, lo que se tratará en el siguiente capítulo. En este apartado se propone una comparación cualitativa para las mismas condiciones de reacción, basándose en los datos de la figura 51. Los combustibles con valores de emisión más bajos, en este caso cáscara de almendra, cáscara de arroz y pélets de paja tienen menos emisiones a condiciones de baja alimentación de aire comburente, por tanto requieren menor cantidad de aire para obtener combustión completa.



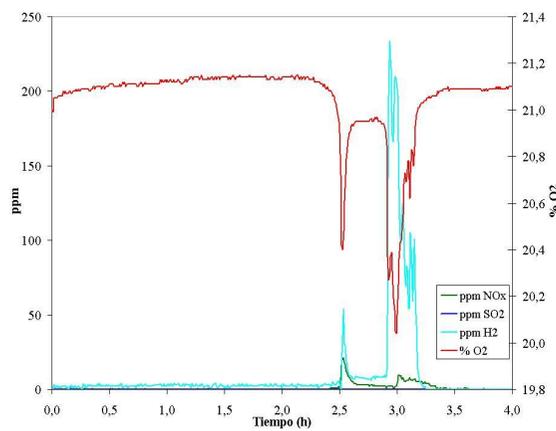
Carbón vegetal



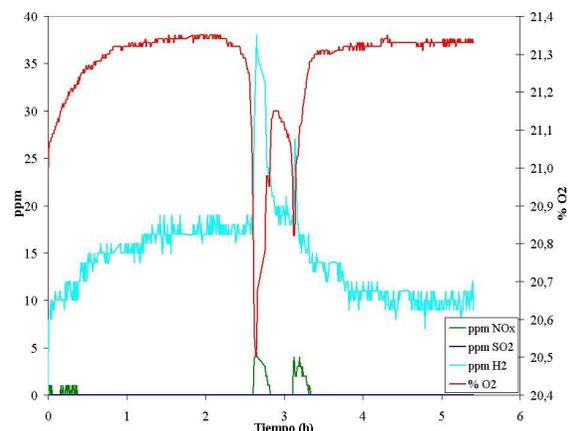
Cáscara de almendra



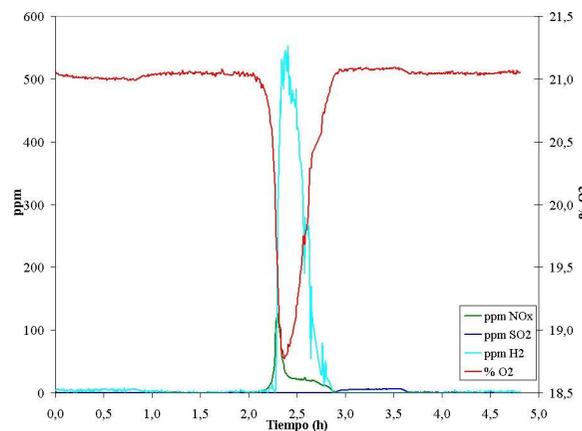
Cáscara de arroz



Orujillo de vid

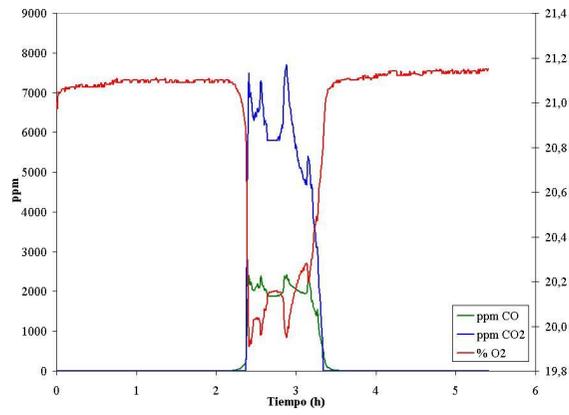


Péllets de paja

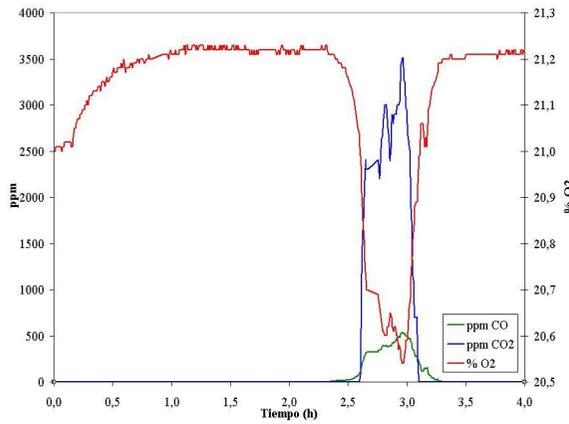


Péllets de madera

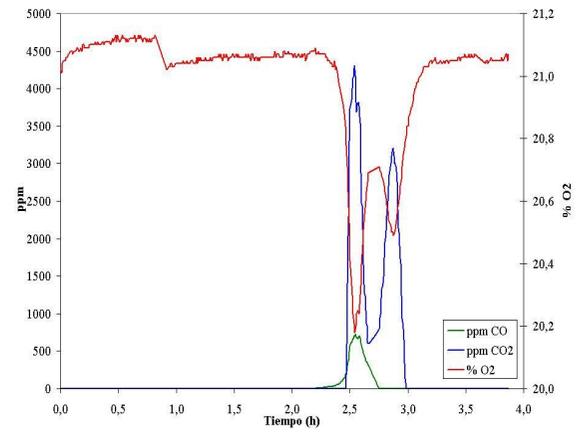
Figura 50. Emisiones de NO_x, SO₂ y H₂ frente al consumo de O₂ de varios combustibles biomásicos.



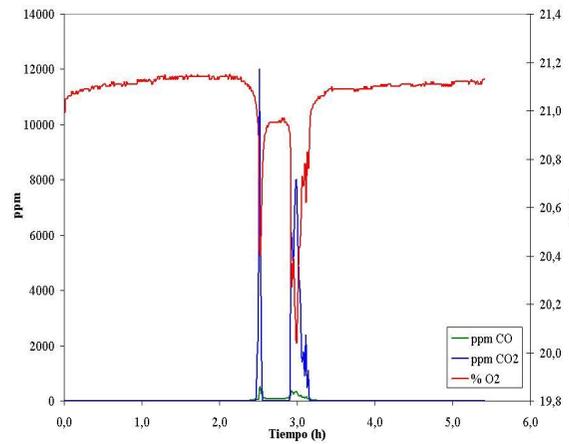
Carbón vegetal



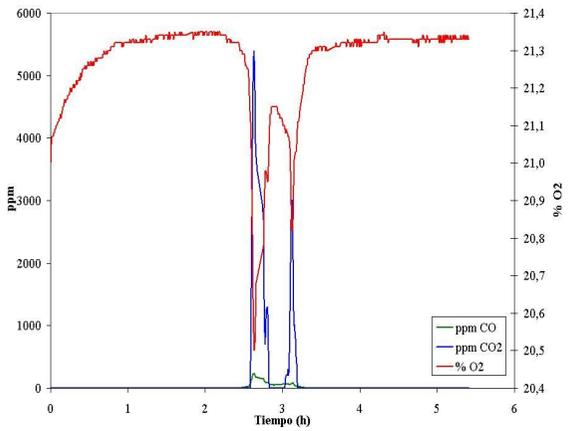
Cáscara de almendra



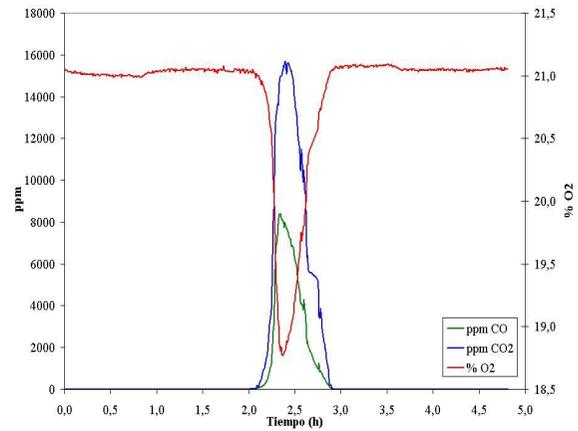
Cáscara de arroz



Orujillo de vid



Péllets de paja



Péllets de madera

Figura 51. Emisiones de CO y CO₂ frente al consumo de O₂ para algunos combustibles biomásicos

4.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO

- Abreu P, Casaca C, Costa M. 2010. Ash deposition during the co-firing of bituminous coal with pine sawdust and olive stones in a laboratory furnace. *Fuel* 89; 4040–4048.
- Batra VS, Urbonaite S, Svensson G. 2008. Characterization of unburned carbon in bagasse fly ash. *Fuel* 87; 2972–2976.
- Becidan M, Sorum L, Frandsen F, Pedersen AJ. 2009. Corrosion in waste-fired boilers: a thermodynamic study. *Fuel* 88; 595-604.
- Biagini E, Narducci P, Tognotti L. 2008. Size and structural characterization of lignin-cellulosic fuels after the rapid devolatilization. *Fuel*. 87;177-186.
- Biswas AK, Umeki K, Yang W, Blasiak W. 2011. Change of pyrolysis characteristics and structure of woody biomass due to steam explosion pretreatment. *Fuel process technol.* 92; 1849–1854.
- Bridgeman TG, Darvell LI, Jones JM, Williams PT, Fahmi R, Bridgewater AV, Barraclough T, Shield I, Yates N, Thain SC, Donnison IS. 2007. Influence of particle size on the analytical and chemical properties of two energy crops. *Fuel* 86; 60-72.
- Bueno JL, Lavín AG, Pizarro C, García R. 2012. Biomasa caracterización de un recurso energético. PSE-ARFRISOL. Universidad de Oviedo. Oviedo.
- Fahmi R, Bridgewater AV, Darvell LI, Jones JM, Yates N, Thain S, Donnison IS. 2007. The effect of alkali metals on combustion and pyrolysis of *Lolium* and *Festuca* grasses, switchgrass and willow. *Fuel* 86; 1560–1569.
- Fang X, Jia L. 2012. Experimental study on ash fusion characteristics of biomass. *Bioresource technology.* 104; 769-774.
- Fernández Llorente MJ, Carrasco García JE. 2005. Comparing methods for predicting the sintering of biomass ash in combustion. *Fuel.* 84; 1893-1900.
- García-Fernández R, Pizarro-García C, Gutiérrez-Lavín A, Bueno de las Heras JL. 2012. Study of main combustion characteristics for biomass fuels used in boilers. *Fuel Processing Technology.* 103; 16-26.
- García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. 2012. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. *Bioresource technology* 103; 249-258.

- García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. 2013. Biomass proximate analysis using thermogravimetry. *Bioresource Technology* 139; 1–4
- García-Pérez M, Chaala A, Pakdel H, Kretschmer D, Roy C. 2007. Vacuum pyrolysis of softwood and hardwood biomass. Comparison between product yields and bio-oil properties. *Journal of analytical applied pyrolysis*. 78; 104–116.
- Ghetti P, Ricca L, Angelini L. 1996. Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. *Fuel*. 75(5); 565–573.
- Kamalakkannan G, Gupta M, Kapoor JC. 2005. Estimation of gaseous products and particulate matter emission from garden biomass combustion in a simulation fire test chamber, *Atmos. Env.* 39; 563-573.
- Kaynak B, Atımtay AT. 2008. Co-combustion of peach and apricot stone with coal in a bubbling fluidized bed, *Fuel process. Technol.* 89; 183-197.
- Kaynak B, Topal H, Atımtay AT. 2005. Peach and apricot stone combustion in a bubbling fluidized bed, *Fuel process. Technol.* 86; 1175-1193.
- Kuprianov VI, Permchart TW, Janvijitsakul K. 2005. Fluidized bed combustion of pre-dried Thai bagasse, *Fuel process. Technol.* 86; 849-860.
- Liou TH. 2004. Evolution of chemistry and morphology during the carbonization and combustion of rice husk. *Carbon* 42; 785–794.
- Mediavilla I, Fernández MJ, Esteban LS. 2009. Optimization of pelletisation and combustion in a boiler of 17.5 kW for vine shoots and industrial cork residue, *Fuel process. technol.* 90; 621-628.
- Miranda MT, Arranz JI, Román S, Rojas S, Montero I, López M, Cruz JA. 2011. Characterization of grape pomace and pyrenean oak pellets. *Fuel Proces Technol.* 92; 278–283.
- Moisio M, Laitinen A, Hautanen J, Keskinen J. 1998. Fine particle size distributions of seven different combustion power plants, *J. aerosol sci.* 29(1); 459-460.
- Niu Y, Tan H, Wang X, Liu Z, Liu H, Liu Y, Xu T. 2010. Study on fusion characteristics of biomass ash. *Bioresource technology*. 101; 9973-9981
- Ottaway M. 1982. Use of thermogravimetry for proximate analysis of coals and cokes. *Fuel*. 61; 713-716.

Sáenz de Jubera Muñoz P. 2012. Estudio sobre la composición de cenizas de combustión de la biomasa y su posible valorización. Proyecto fin de carrera de Ingeniería de Minas. Universidad de Oviedo. Oviedo.

Sebastián Nogués F, García Galindo D, Rezeau A (coordinadores). 2010. Energías renovables-Energía de la biomasa (volumen I). Prensas Universitarias de Zaragoza. Zaragoza.

Shen BX, Mi T, Liu DC, Feng B, Yao Q, Winter F. 2003. N₂O emission under fluidized bed combustion condition, Fuel process. Technol. 84; 13-21.

Slaghuis JH, Raijmakers N. 2004. The use of thermogravimetry in establishing the Fischer tar of a series of South African coal types. Fuel. 83; 533–536.

Soler A, Gómez D, Rubio M. 1981. Caracterización de residuos agrícolas del sureste español como biomásas energéticas. Ingeniería Química. 73-78.

Telmo C, Lousada J, Moreira N. 2010. Proximate analysis, backwards stepwise regression between gross calorific value, ultimate and chemical analysis of wood. Bioresource technology. 101; 3808-3815.

Tortosa-Masiá AA, Buhre BJP, Gupta RP, Wall TF. 2007. Characterising ash of biomass and waste. Fuel processing technology. 88; 1071-1081.

Umamaheswaran K, Batra VS. 2008. Physico-chemical characterisation of Indian biomass ashes. Fuel 87; 628–638.

Van Loo S, Koppejan J. 2010. The handbook of biomass combustion and co-firing. Earthscan. Londres.

Van Loo S, Koppejan J. 2010. The handbook of biomass combustion and co-firing. Earthscan. Londres.

Vassilev SV, Baxter D, Andersen LK, Vassileva CG. 2010. An overview of the chemical composition of biomass. Fuel 89; 913–933.

Vassilev SV, Baxter D, Andersen LK, Vassileva CG. 2013a. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. Fuel 105; 40–76.

Vassilev SV, Baxter D, Andersen LK, Vassileva CG. 2013b. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 2. Potential utilization, technological and ecological advantages and challenges. *Fuel* 105; 19–39.

Vassilev SV, Baxter D, Andersen LK, Vassileva CG, TJ Morgan. 2012. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel* 94; 1–33.

Vassilev SV, Baxter D, Vassileva CG. 2013c. An overview of the behavior of biomass during combustion: Part I. Phase-mineral transformations of organic and inorganic matter. *Fuel* 112; 391–449.

Vassilev SV, Baxter D, Vassileva CG. 2014. An overview of the behavior of biomass during combustion: Part II. Ash fusion and ash formation mechanisms of biomass types. *Fuel* 117; 152–183.

Wang S, Miller A, Llamazos E, Fonseca F, Baxter L. 2008. Biomass fly ash in concrete: Mixture proportioning and mechanical properties. *Fuel* 87; 365-371

Xiao R, Chen X, Wang F, Yu G. 2011. The physicochemical properties of different biomass ashes at different ashing temperature. *Renewable energy* 36; 244-249.



Study of main combustion characteristics for biomass fuels used in boilers

Roberto García Fernández, Consuelo Pizarro García*, Antonio Gutiérrez Lavín, Julio L. Bueno de las Heras

Chemical Engineering and Environment Technology Department, University of Oviedo, Chemistry Faculty, C/Julían Clavería 8, 33006, Oviedo, Asturias, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 June 2011

Received in revised form 20 December 2011

Accepted 26 December 2011

Available online 17 January 2012

Keywords:

Biomass

Thermogravimetry (TG)

Scanning electron microscope (SEM)

Particle size distribution (PSD)

Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX)

Gaseous emission analysis

ABSTRACT

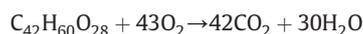
The declining reserves and fluctuating prices of fossil fuels led to intensive search for an alternative to replace or complement petroleum derivatives as main fuel resource. In this context biomass appears as an attractive feedstock, because of that a comprehensive characterization is needed, focusing morphological study, using scanning electron microscope (SEM) and particle size distribution, composition with X-ray dispersive energy (EDX), thermal analyses, using thermogravimetry and combustion gas analysis, to select the best behavior as a fuel from six biomass samples (almond shell, rice husk, straw, vegetable coal, wine pomace and a randomly chosen commercial brand of wood pellets) trying to comb all the range of commercial fuels most commonly available in the Spanish solid biofuel market.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The decrease of fossil fuel reserves and constant variability of their prices led to intensive search for an alternative to replace or complement petroleum derivatives as main fuel resource. In this context biomass, which can be defined as “all kinds of materials directly or indirectly produced, not too long ago, from photosynthesis reactions from vegetable matter and its derivatives: wood-fuel, wood derived fuels, fuel crops, agricultural and agro-industrial by-products and annual by-products” [1] appears as an attractive feedstock, because of some main reasons:

- It can be considered neutral regarding emissions of the greenhouse gas CO₂ [2], because it fixes during photosynthesis the same amount of CO₂ as the one released during combustion, with the reaction [3]:



- Biomass and biological wastes are an autonomous fuel resource, which partly avoid dependence on foreign energy supplies, improving a country's trade balance and economical sustainability.
- Socially, the development of biomass and energetic crops as fuel permits the creation of employment, avoiding the depopulation of rural areas.

Compared with traditional fossil fuels, biomass presents some advantages too:

- It has low sulfur and nitrogen contents, generating much lower emissions of NO_x and SO₂ than fossil fuels. Otherwise the carbon composition of biomass is much lower than coal's, which confers it a lower higher heating value.
- Volatile content of lignocellulosic fuels (80–90%) is at least twice that of coal. The ash content is very low, comprising 1% in most wood samples.
- The fuel application of wood wastes supposes a cheap energy source. One liter of diesel used for heating, corresponds (on average) to 2 kg of biomass, while its prices are respectively 1€ and between 0.15 and 0.25€, in Spain.

Nowadays, biomass is one of the major energy sources providing proximately 14% of the world's energy needs, representing in industrialized countries, from 9 to 14% of the total energy supplies, but growing until 35–40% in developing countries, amounting in many of them to 90%, a large part of it, non-commercial [4].

The use of wood as an energy source depends on awareness of its fuel value, because of this a comprehensive biomass characterization is needed.

The aim of this work is to get a reliable comparison among six of the more common biomass fuels present in the Spanish market to choose which one would be the most suitable for thermal energetic conversion, relying on the morphological properties (SEM, PSD) and composition (EDX) of both raw fuel and wastes. In addition to this thermal properties (TG–DSC) and gaseous emissions of fuels were studied too. Of course to get a deeper knowledge of biomass samples more parameters are

* Corresponding author. Tel.: +34 985106280.

E-mail address: pizarroconsuelo@uniovi.es (C.P. García).

needed, such as its properties as a fuel, this means proximate, ultimate and calorimetric analysis or physical and mechanical properties, but these have been taken up in other works of this group [5].

Biomass fuels can be divided into different groups depending on their origin, commercial fuels (CF), industry wastes (IW), forest wastes (FW), energy crops (EC) and cereals (CER) [5], so the choice of the raw samples was done trying to comb a range of commercial fuels as wide as possible by using almond shell (CF, IW), rice husk (CER), straw (EC), wine pomace (IW) and wood pellets (CF, FW).

In addition to this vegetable coal (IW) was studied too because of the special properties that make it different from most biomass fuels, and quite more similar to coal.

2. Materials and methods

Four types of experimental procedures were carried out in order to develop the above mentioned characterization:

2.1. SEM (scanning electron microscopy)

Scanning electron microscopy is a technique widely used to determine the physical nature of solid surfaces. The provided images give a detailed surface view and a general sight of the sample, being the most common tool used to observe micro-structural transformations that occur during thermal degradation of the biomass [6]. Used equipment is a conventional scanning electronic microscope, model MEB JEOL-6100, joined to a dispersive energy microanalysis unit (EDX) used to determine the elemental composition of the sample in a semi-quantitative way.

Many researchers have applied this technique to biomass in different ways. For example Szemmelweis et al. [7] analyzed the ash composition trying to determinate which of the compounds are more important to slagging processes. Haykiri-Acma et al. [8] used SEM microanalysis to reveal the structural differences between untreated biomass and some of its isolated compounds, such as lignins, celluloses and hemicelluloses. Others, such as Blesa et al. [9], used SEM studies, along with other techniques like FT-IR to physically and morphologically characterize carbonized wastes of biomass leading to explain mechanical differences of some materials. Finally Bridgeman et al. [10] and Umamaheswaran et al. [11] used this technique to determine the particle size distribution of different fuel samples. SEM images are a useful tool to determine important parameters regarding reactivity and residence time in chambers, such as size (so physical and chemical properties depend on it), shape and porosity, as developed by Biagini et al. [12]

This work has adopted an eclectic procedure. In this way, SEM analysis has been already used to determine the physical variations of both raw biomass materials and wastes after combustion at two different temperatures chosen based on proximate analysis items: 550 °C burning temperature is used for ash determination [13] and 950 °C is used to ensure volatile matter is released [5].

Adding to this EDX analysis allows us to determine the elemental composition of untreated samples and wastes after burning at the previously chosen temperatures in order to compare the composition evolution in both situations. To carry out these experiments properly the sample must be electro-conductive, so it is covered with a thin gold layer, which can mask or add some components. The other option would be graphite covering, which would be much worse in the case of organic compounds. Likewise it must be noted that the obtained results may be used in a qualitative way in order to evaluate if some of the ashes contain any hazardous or useful compound which may suggest any specific reuse or special treatment to minimize environmental damage.

2.2. PSD (particle size distribution)

This technique was used by several authors in different ways. One of the most common procedures, consists of separating the sample by

sieving in defined size fractions and weighing each of them, expressing the result in weight percentage. This was used by Mediavilla et al. [14] or Bergström et al. [15] to study the effect of raw material size in the combustion properties of fuel. Molav et al. [16] put the same tool into practice for coal combustion and Bridgeman et al. [10] applied the same for energy crops and the size influence in kinetic parameters, which are directly affected by it. In that way Tinaut et al. [17] studied the effect on this parameter over the whole gasification process in a fixed bed gasifier and Yang et al. [18] developed the particle size influence in a packed bed working order showing that generally higher particle sizes implied lower conversions, and with lower solid temperatures into the bed and lower concentration of some gases, such as methane, this means lower combustion richness.

In other works Moisio et al. [19] and Sorvi et al. [20] used particle size distribution technique to study the particles emitted during combustion process collecting them by means of a gravimetric impactor which fractions them automatically in different size ranges.

This technique may be applied after, processing SEM [21], TEM or optical microscope images using proper software. Kamalak Kannan et al. [22] measured emissions of particulate matter during combustion.

Some authors such as Wang et al. [23], Rajamma et al. [24] and Bahador et al. [25] used laser diffraction to examine fly ashes in concrete.

In this work samples were ground in a farming blade mill, and later sifted with a 100 fine screen sieve to achieve homogeneity and small size for the sample to enable complete combustion during the burning process, as large particle sizes result in a lower burning rate [18]. After this the ready sample was burned at 550 °C and 950 °C, before and after the release of volatile matter, in a furnace for 5 h, and kept at room temperature in a desiccator, so that their PSD could be measured by laser diffraction with a Malvern Instruments Mastersizer-S equipment.

2.3. TG-DSC (thermogravimetry-differential scanning calorimetry)

TG measures the mass variation of a sample when is subjected to a temperature program in a controlled atmosphere. This procedure is commonly used to gain a comprehensive knowledge of combustion properties of carbonaceous materials. Some models can be used to properly interpret TG and its derivatives profiles [26,27], to obtain information about ash composition and fusion temperatures, phase changes or kinetics of studied samples.

The representation of the mass loss (absolute or in percentage), versus the temperature evolution is known as burning profile, which presents a slope variation (accumulative form) or a number of peaks (derivative form). A general biomass DTG profile consists of 3 peaks, as stated in most works [28–33] occurring at slightly different temperatures, depending on the composition of the studied sample. The first of these peaks corresponds to drying by moisture evaporation, and is situated generally at a temperature proximate to 105 °C, but some works such as Miranda's [31] increase it to 200 °C. The second big phase change corresponds to biomass volatilization and volatile matter release due to hemicelluloses, cellulose and lignin decomposition, this is usually situated in a range between 190 and 450 °C (190 to 320 °C for hemicelluloses, 280 to 400 °C for celluloses and 320 to 450 °C for lignin), and can also be split into two smaller peaks if hemicellulose concentration is high. The last peak, beginning more or less at 550 to 600 and higher until 900 °C when constant weight is reached, corresponds to char oxidation or combustion of carbonaceous residue without flame.

The most important characteristics of the burning profile are the ignition temperature, consisting of the point when a sudden rise is undergone and the peak temperature when mass loss speed is the highest. This value is commonly used as a measure of the sample's reactivity.

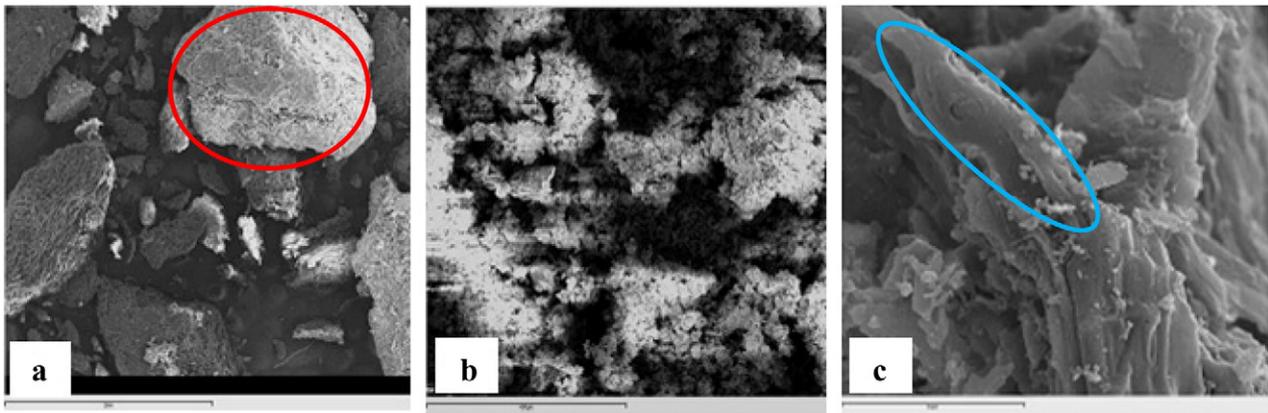


Fig. 1. Evolution of almond shell a) as received, b) after 550 °C burning and c) after 950 °C.

TG experiments are widely used by different authors to study the thermal behavior of biomass, wastes and blends of biomass and coal in combustion, pyrolysis [34] and gasification [35] in different atmospheres, oxidative or inactive, depending on whether O₂ or N₂ is supplied [36].

Some of the developed studies can be the thermal characterization of different fuel samples [37], the study of melting behavior of both fuels and ashes [38], or comparing structural changes after undergoing treatment [39]. TG can already be joined to a TG-MS [40] or a FT-IR [41] analysis equipment to study solid or gaseous emissions during combustion process. Nowadays it is quite common to apply this technique to kinetics research and modelization [29,33,42] or to determine, too in a simple way the proximate analysis data of fuel samples [43].

In this work a Perkin-Elmer STA 6000 simultaneous thermal analyzer was used, following a program which consisted of reaching 50 °C from run temperature, then 1 min of purge with N₂ is applied. Once this happens, the gas is changed to air and the temperature increases until 900 °C using a ramp of 10 °C/min.

2.4. Combustion gas analysis

Low SO₂ and NO_x emissions are one of the most important environmental advantages of biomass combustion, so they are acid rain precursors and cause severe corrosion damage to the combustion equipment and were intensely studied and reported in several authors' works, most of them focusing on fluidized bed combustors and NO_x emissions, like N₂O [44], or NO, relating those emissions with measured CO, O₂ and SO₂ [45] or comparing emissions of this gas between coal and biomass and coal blends [46]. Kuprianov et al.

[47] controlled CO and NO_x emissions, using the first one as a measure of the combustion efficiency. Finally Kaynak completed those works by measuring CO, SO₂, C_xH_y and NO_x emissions for peach and apricot stones burning, alone [48] and blended with coal [49], studying the influence of the air excess supply.

In the present work the emitted gases O₂, CO, CO₂, NO_x and SO₂ were continuously measured using a Testo 350 XL-Testo 454 gas analyzer. This worked connected to a Carbolite MTF 12/38/850 tubular furnace with a tubular quartz reactor. A sample of approximately 1 g is put inside a combustion boat and supplied with 3 l/min of oxidizing using air with a Bronkhorst mass flow controller trying to guarantee excess of air, complete combustion and a controlled combustion atmosphere for every studied sample, making the results comparable among them.

The sample is then subjected to a temperature program, trying to simulate the behavior in a chamber, as follows; firstly temperature is raised from run temperature to 150 °C in a 5 °C/minute ramp. Then it is maintained for 90 min, to secure sample drying. As this segment ends, the temperature is raised to 500 °C in a new 5 °C/min ramp. As soon as it gets to 500 °C, it is kept steady for another 90 min. When this is finished, the program ends. Both incoming oxidizing air and gas emission temperatures are continuously controlled using a Testo 177-T4 data logger.

3. Results and discussion

3.1. SEM

In this section the morphological evolution of the samples is shown. The first in each group of pictures is the one corresponding

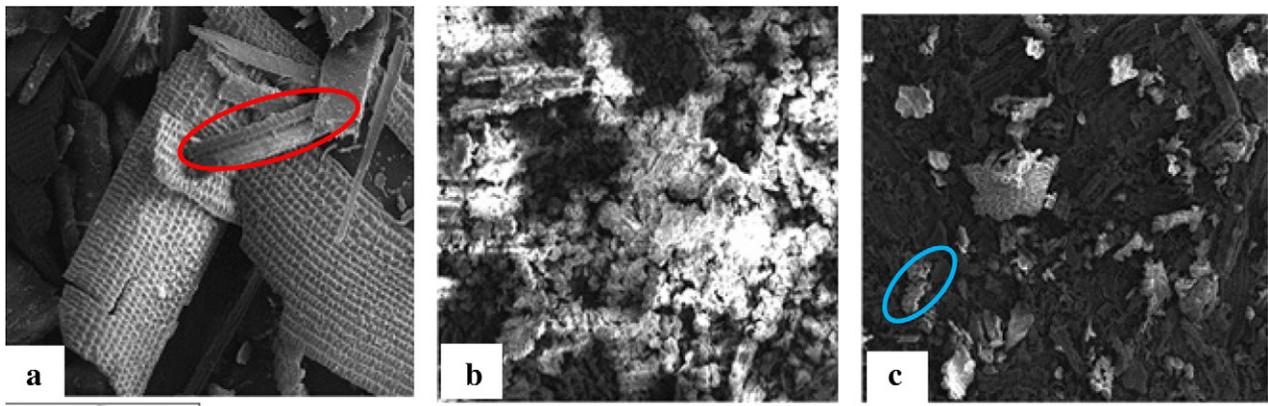


Fig. 2. Evolution of rice husk a) as received, b) after 550 °C burning and c) after 950 °C.

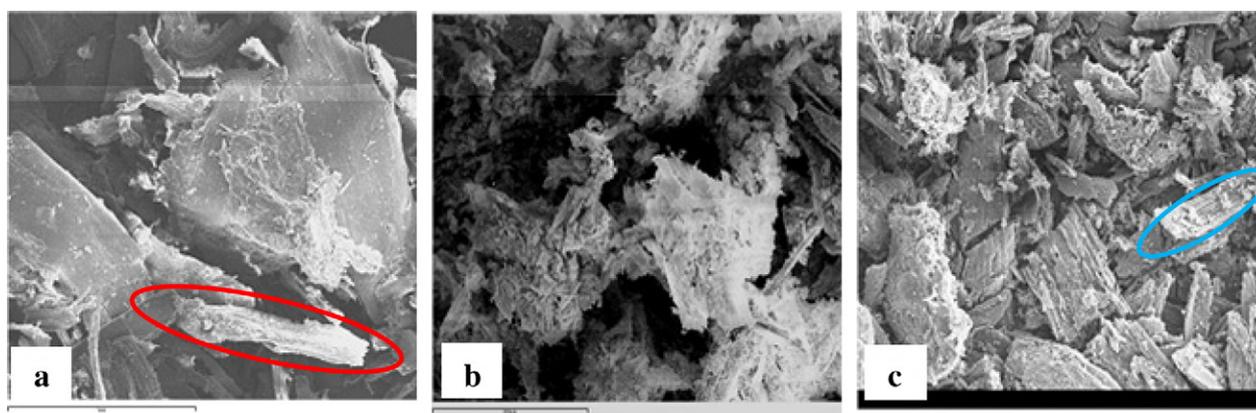


Fig. 3. Evolution of straw a) as received, b) after 550 °C burning and c) after 950 °C.

to the raw material, called “as received”. It has not undergone any treatment aside from atmospheric-air drying, to eliminate external moisture which could affect its morphology. The other two images in each figure are the ones observed after 550 and 950 °C combustion respectively. These images are presented at different magnifications, as indicated in the scale under each, trying to show different details.

During thermal conversion large amounts of volatile matter flows from the solid material in a short time, that varies the particles surface, shrinking and splitting it. As can be seen in Figs. 1 to 6, the evolution in every studied sample is quite similar. Therefore there is a big morphological difference among the three phases. Initially, at raw, just ground samples the fibrous structure, with long fibers, according to its vegetable origin can be determined. This can be easily noticed especially in the rice husk, straw and wood pellet samples. On the other hand, harder structures, such as almond shell particles present nearly spherical shape and vegetable coal, as coming from a previous pyrolysis present a much thinner distribution after grinding. All these details are surrounded by red color in the images.

After 550 °C combustion every sample presents a quite homogeneous structure, a kind of amalgam of tiny particles, probably because of agglomeration phenomenon due to melting of alkali compounds described in Biagini's work [12]. In this case, again vegetable coal samples present a different behavior, with a much more defined structure, rich in silicon, potassium, sodium and aluminum oxides.

Lastly, after 950 °C combustion volatile matter release completely splits the particles, which originates hole-like forms and structures full of channels, like in almond shell, rice husk, vegetable coal and wood pellets which may have taken the role of chimneys during gas release. Straw presents a defined fibrous structure again. These structures are marked blue in the corresponding figures.

EDX analysis results are shown in Figs. 7, 8 and 9, where results are presented in mass percentage of the sample, as semi-quantitative analysis. They were obtained by the analysis of five different points of the sample, so the average obtained value is presented.

As can be seen in Fig. 7, all raw materials are basically organic structures with huge amounts of carbon and oxygen in their structure. All of them, except, as expected vegetable coal, present carbon values between 45 and 60%. Vegetable coal reached very high levels, compared with other biomasses, over 90%, because it underwent a previous pyrolysis and most volatiles were released. Talking about oxygen, most samples have values approaching 45%, except again, vegetable coal, with a low value under 10%. The combination of those two values confers biomass a quite large higher heating value, but quite lower than vegetable coal's.

Some other elements were found too. In that way both rice husk and straw present appreciable quantities of silicon and traces of calcium. Traces of aluminum were found too in rice husk and chlorine and potassium were found in straw samples. Especially concerning are chlorine traces that appear in straw, probably wastes of fertilizers used during growing of the crop, that may cause corrosion problems in the chamber and environmentally unfriendly emissions during combustion.

An important possibility given by this analysis consists of the identification of slag generating alkalis in ashes, considering them as oxides, hydroxides and carbonates of alkaline and alkaline earth metals, such as sodium, potassium, magnesium and calcium, in the way, combustion wastes with higher quantities of them should be considered as potential slag precursors.

When studying samples after 550 °C combustion, presented in Fig. 8, it can be noticed that the composition has completely changed. Every sample presents oxygen values over 50% and much lower

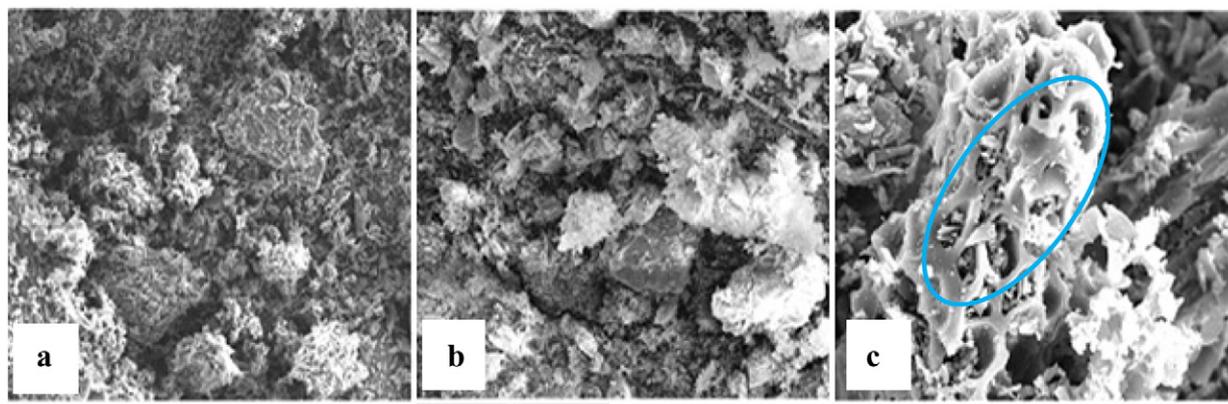


Fig. 4. Evolution of vegetable coal a) as received, b) after 550 °C burning and c) after 950 °C.

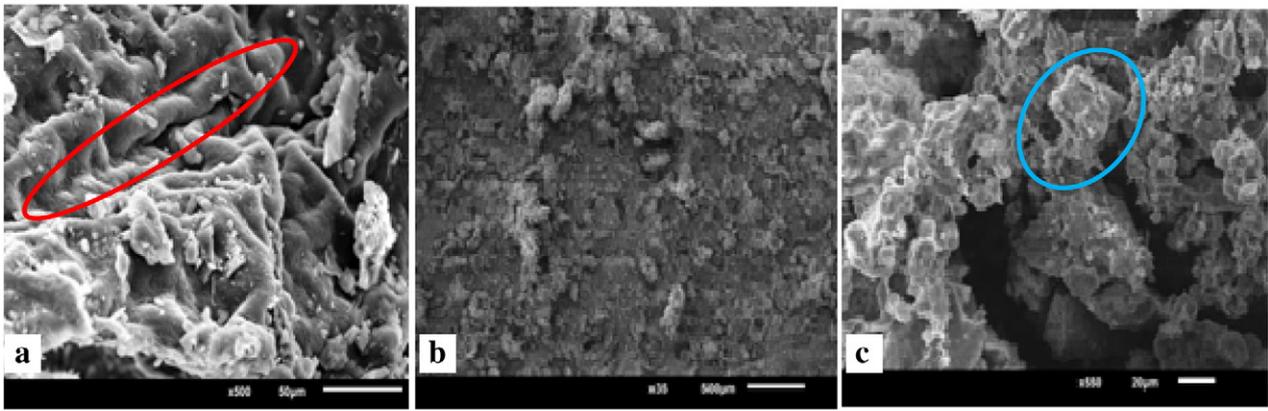


Fig. 5. Evolution of wine pomace a) as received, b) after 550 °C burning and c) after 950 °C.

carbon, nearly 20%, in fact vegetable coal has nearly no presence of carbon. Silicon remains as an important element in those ashes composition. Finally important quantities of slag precursors, like calcium and potassium appear in every sample at this temperature, especially high in the case of wine pomace, these results may be enough to discard this potential fuel against any of the others. Magnesium and sodium appear too, in lower quantity, mainly in wood pellets.

Finally Fig. 9 shows the results obtained after 950 °C burning in volatile matter releasing conditions [5]. As can be determined after exposure to this high temperature, the composition has again changed, remaining the hardest carbon, oxygen and silicon structure, while most of the slag precursors, are still there, but in really low quantities, near 3% of the whole mass for potassium and calcium and under those levels for sodium and potassium, which only remain in straw sample. Wine pomace presents quite particular results, with really low values of carbon and high values of slag precursors, mainly potassium and calcium, compared with the other samples.

In addition, the presence of some elements such as phosphorus or potassium and calcium, aluminum and silicon and their oxides in valuable quantities in some of the obtained wastes, suggest a future deeper study trying to obtain further re-uses of these ashes in compost or concrete industries. XRF experiments may be an adequate tool to this end.

3.2. PSD

Results of these experiments are shown in Figs. 10 and 11. Fig. 10 presents the particle size distribution experiments for raw samples previously ground and sieved using a 1 mm diameter grid. As can be seen they can be divided into two clear tendencies, the first group would be formed by rice husk, vegetable coal and wood pellets,

where two slopes can be differentiated, a first one, the highest for each of them is found at more or less 100 μm size, representing more or less the 6% of the volume of grains which crossed the measure cell. After this, there is a second less pronounced slope, between 350 and 550 μm , depending on the sample with values near 5% of volume percentage, presenting as a whole a quite homogeneous curve. On the other hand, the other three samples (almond shell, straw and wine pomace) draw a completely different curve, with only one marked slope at the range 350–400 μm representing between 8 and 11% of the volume percentage. This means those three samples are heavier to grind and homogenize, because of their fibrous vegetable structure (like straw or wine pomace) or its hardness like almond shell.

Fig. 11 shows data obtained for the PSD of the wastes obtained after combustion at 550 and 950 °C, using a continuous and dotted line respectively. As can be seen all samples, except wine pomace, present really different distributions after undergoing thermal conversion at both temperatures.

Firstly, studying the continuous lines which present 550 °C combustion, can be noticed that almond shell, rice husk, straw and wood pellets samples present a first slope of fine particles, with a size lower than 100 μm , approaching 4% of volume percentage. This presumes that some of these particles will not be trapped by cyclones, so they will be released to the atmosphere, with the environmental and health hazards this may pose. Every studied sample's ashes after 550 °C burning presents a maximum between 10 and 15 vol.% at a size over 500 μm , and volumes for 900 μm over 7%.

When studying wastes after 950 °C combustion much more homogeneous profiles are found, except for almond shell (with a 5% volume under 50 μm). All other samples present a slope of fine particles, in fact they present maximum sizes between 300 and 500 μm

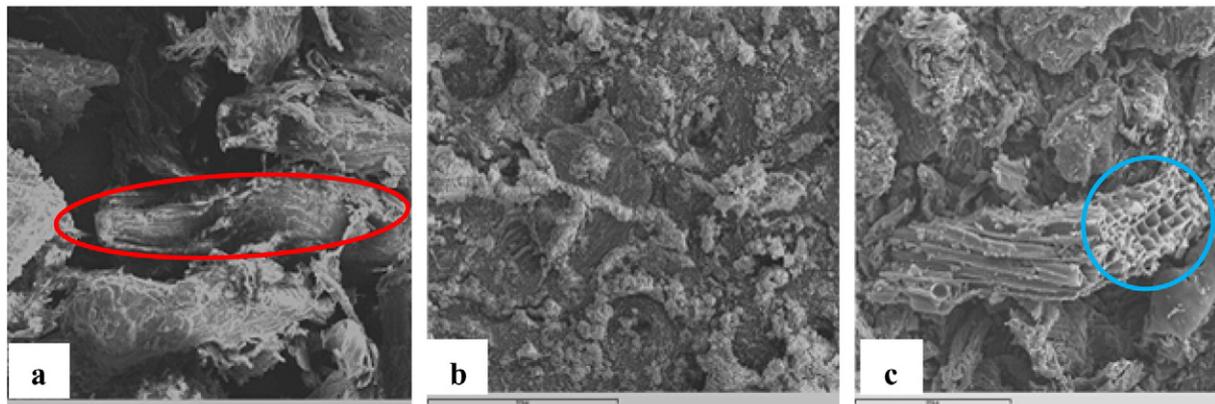


Fig. 6. Evolution of wood pellets a) as received, b) after 550 °C burning and c) after 950 °C.

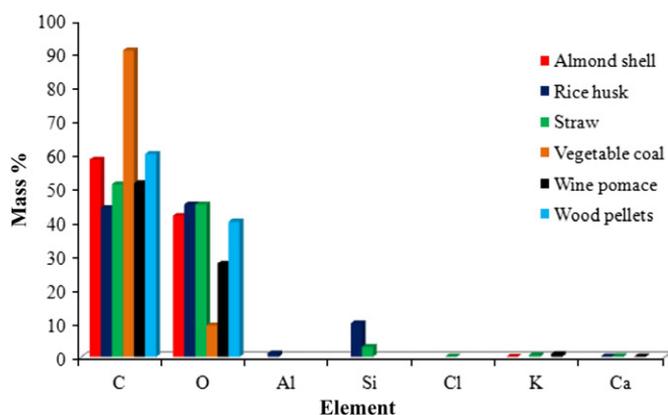


Fig. 7. EDX obtained elemental composition for raw samples.

representing a percentage of volume between 7 and 10%. There are neither too many fine, nor too many large particles, representing sizes near 900 μm volume lower than 3%. This difference in structure may be caused by the releasing of gas bubbles that reduced the spherical structure of the ashes obtained at 950 $^{\circ}\text{C}$ into smaller pieces while melting made a heavier distribution at 550 $^{\circ}\text{C}$.

Lastly wine pomace presents a particular dispersion, quite similar, in both cases, to the one it has as a raw material, presenting a quite sharp curve with a maximum value near 500 μm representing approximately a 13% of the volume.

3.3. TG-DSC

TG experiments were carried out to determine important information such as phase change temperatures and weight losses during combustion process for the six studied biomass samples. DTG consists of the derivative of the TG curve, giving basically the same information, but in a much more visual way. They both are presented in Fig. 12, where each peak at the burning profile curve means a change in the TG curve, or a phase change.

If TG and DTG profiles are studied, it can be seen that a first really smooth peak appears in every sample at the region between 90 and 110 $^{\circ}\text{C}$, which is the first of the three peaks commented at point 2.3. As samples were kept in the laboratory, in a quite dry space and avoiding weather inclemency and humidity, they have low moisture levels, so the mass loss is quite small. In fact none of the samples lost more than 10% of its original mass, which is the reason for this smooth peak. Wetter samples will have much more aggressive peaks at this temperature.

The next studied step is situated in the region between 200 and 450 $^{\circ}\text{C}$. As can be determined every studied sample, except vegetable

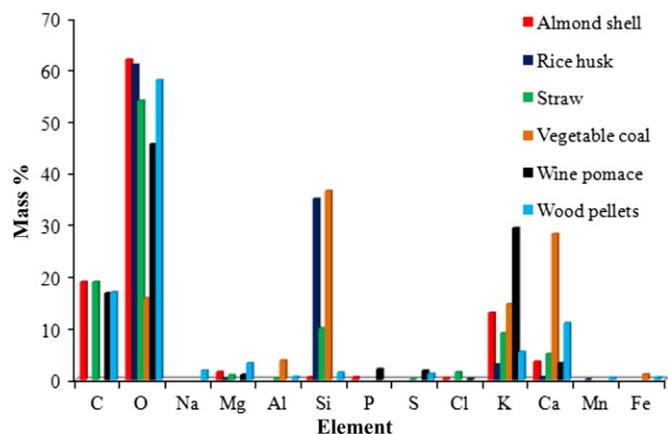


Fig. 8. EDX obtained elemental composition after 550 $^{\circ}\text{C}$ combustion.

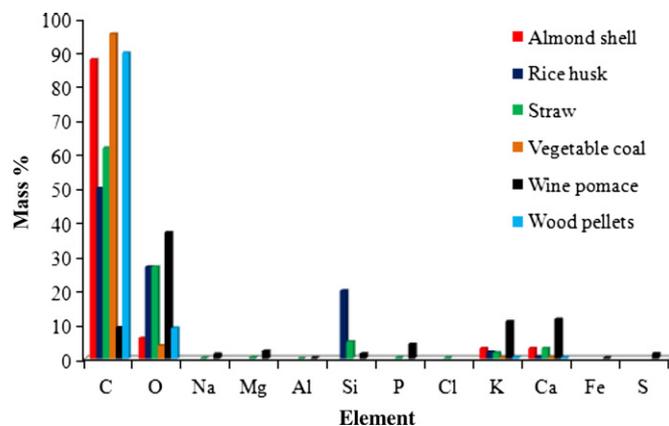


Fig. 9. EDX obtained elemental composition after 950 $^{\circ}\text{C}$ combustion.

coal, sustained in this range its biggest mass loss, from 50% sustained by wine pomace to a quantity proximate to 70% sustained by wood pellets and straw. Almond shell and rice husk lost in this stage 65% of their weight, more or less. As this peak shows the reactivity of a sample, it must be said that wood pellets and straw are the most reactive ones. Straw is the sample which presents a more aggressive peak, this is the most vertical TG profile, or the highest mass loss in the shortest time, meaning a short combustion time. The same characteristic, in a lower mode is shown by wine pomace. Other samples, like almond shell, vegetable coal and wood pellets present a much smoother profile, meaning a longer (in temperature range) combustion, which is interesting for a fuel. In that region, straw and wine pomace clearly present two peaks, the first one at, more or less 270 $^{\circ}\text{C}$ and the next one in the region of 350–370 $^{\circ}\text{C}$, that shows the previously commented difference between hemicellulose and cellulose de-composition and the latter lignin volatilization. That clear difference means that these samples present a higher quantity of the former.

Lastly the region between 550 and 900 $^{\circ}\text{C}$ is observed. It can be easily determined that every sample underwent here a second structural change, which consists of the char (or carbonaceous residue) combustion, without flame. The first peak that can be found in this region is that of the rice husk, undergoing a rapid char oxidation at more or less 575 $^{\circ}\text{C}$, and reaching its constant weight at this temperature. The next fuels that are rapidly consumed are wood pellets and straw next to 600 $^{\circ}\text{C}$. Almond shell and wine pomace are the fuels with a longer “combustion life”, reaching their constant weight near 800 $^{\circ}\text{C}$. They both have a quite particular burning profile, so they nearly lose 20% of its weight in this region, while with the other samples it does not go beyond 5%.

Finally vegetable coal's behavior is completely different from all the other studied fuels, as coming from a previous pyrolysis, the hemicellulose, cellulose and lignin structures are broken, so any peak is found at the expected temperatures. The resulting combustion profile with a constant mass loss speed from 250 to 750 $^{\circ}\text{C}$ is presented, when it undergoes its highest mass loss, thanks to char reaction.

Every studied sample has its ignition point near 230 $^{\circ}\text{C}$, except straw which is a bit lower, nearly 210 $^{\circ}\text{C}$. The peak temperatures are in a narrow range, too, with values between 282 and 332 $^{\circ}\text{C}$, when the combustion reaction is strongest, consuming lignocellulosic matter and developing a great weight loss, to transform that matter into gases such as CO_2 and water, and solid wastes, like ash.

Finally TG analysis can also give important information about the presence of ash after combustion, as can be determined this varies in a wide range from values proximate to 0%, like almond shell and wood pellets. Others like straw and vegetable coal have acceptable values reaching 5% and finally rice husk and wine pomace near 10%, which may be too high a value.

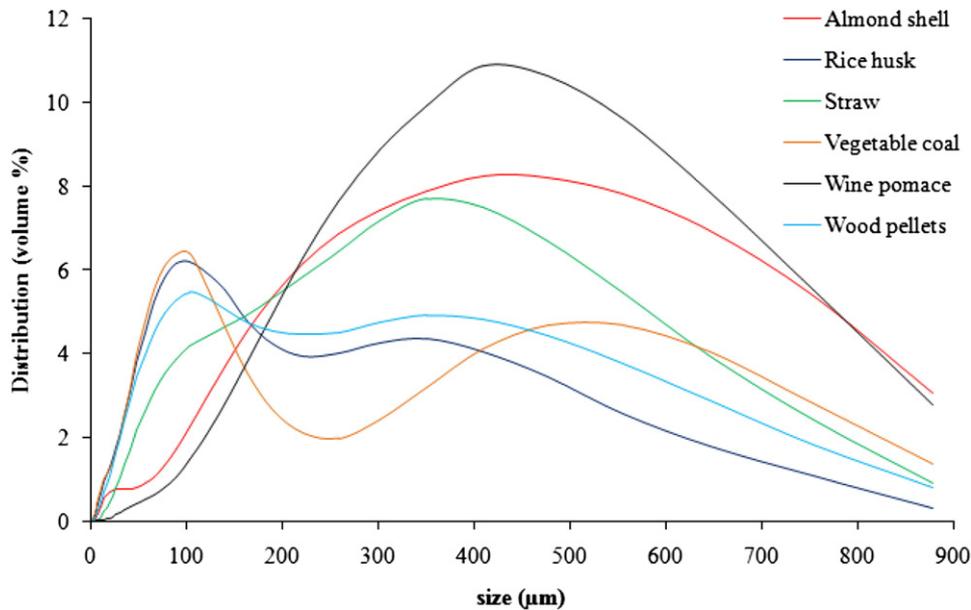


Fig. 10. Particle size distribution of raw samples.

3.4. Combustion gas analysis

These experiments were carried out to determine which of the studied fuel has bigger non-environmentally friendly gaseous emissions during a parameter-controlled combustion process. As a 3D image may be less representative and more difficult to determine the most interesting combustion points, four figures, from 13 to 16 are presented to show the obtained results, and how they relate with one another.

In that way, Fig. 13 shows the temperature program and the oxygen consumption, thus showing which of the samples need a higher combustion air quantity to ignite and at what temperature it occurs. As can be seen the wood pellet sample is the one with the highest O_2 consumption, with a clear peak happening at a temperature slightly over 200 °C. Wine pomace and rice husk present two peaks of oxygen waste at temperatures proximate to 300 and 400 °C respectively, probably due to cellulose and lignin separating, as previously

discussed in 3.3. The oxygen consumption of the second is slightly slower than the first. Straw presents only one peak corresponding to a temperature of, more or less 370 °C. Finally almond shell and vegetable coal have a quite similar property showing a continuous oxygen consumption in a range from 350 to 450 °C in the case of almond shell and from 270 to 470 in the case of vegetable coal. It may be mentioned that almond shell has a lower oxygen consumption, as expected, due to the particular characteristics of vegetable coal.

Fig. 14 relates the O_2 consumption with the release of CO. As can be seen each O_2 peak, at a previously known temperature, has a complementary CO peak. This figure, complemented by Fig. 15, determines which of the fuels has a lower combustion rate under the studied conditions. As can be seen vegetable coal and wood pellets have the worst values, the first one with a continuous plateau proximate to 2000 ppm and the second with a peak over 6000 ppm. Those values are too high, proving that in the studied conditions, their

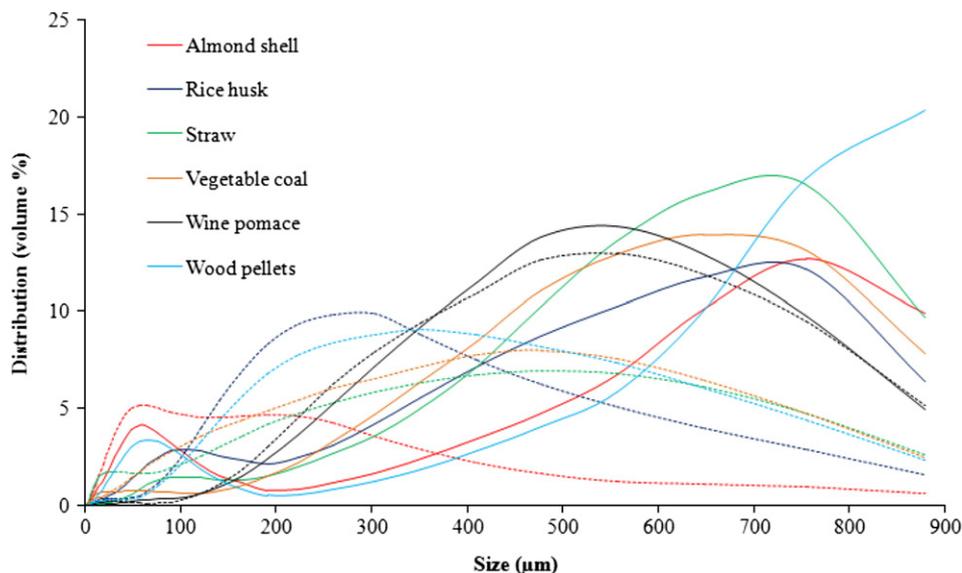


Fig. 11. Particle size distribution of the obtained wastes.

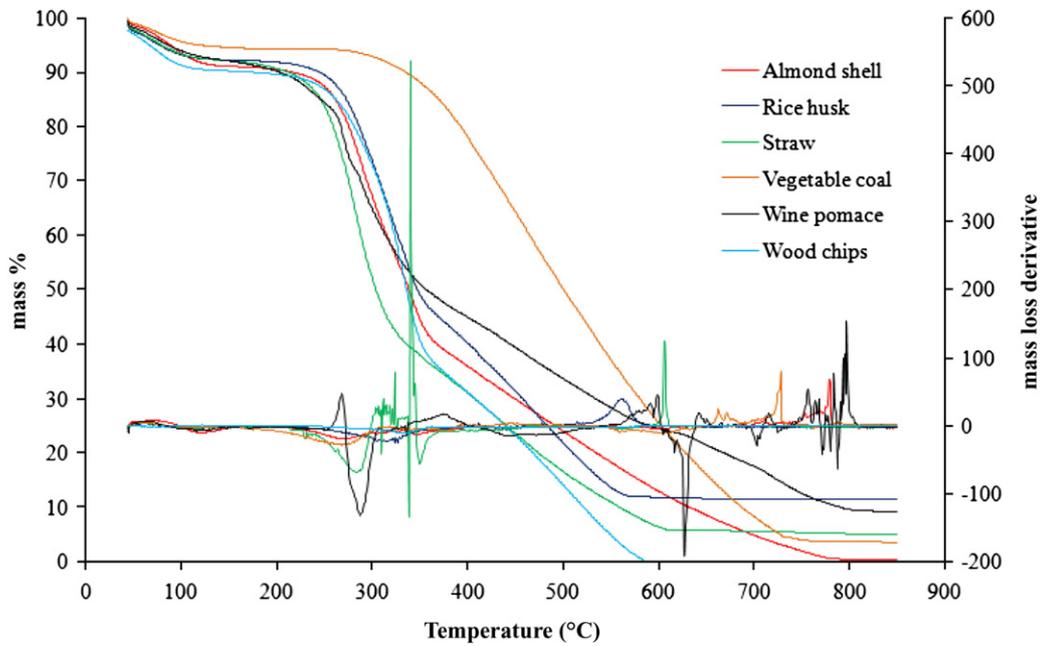


Fig. 12. TG and DTG data obtained for the studied samples.

combustion characteristics are bad, and they need a really big air supply, with the risk of not getting complete combustion in non auspicious conditions. Every other studied sample gave much better values in this study, with emissions, all of them under 600 ppm. Straw sample presents a peak value of CO emissions under 100 ppm in the related conditions.

Fig. 15 presents the relationship between CO and CO₂ measured emissions, complementing and endorsing the conclusions obtained from what was observed in Fig. 14. The bigger the relationship of CO/CO₂, the worse the combustion rate. In the picture, the dotted and the continuous lines represent, respectively the CO₂ and CO measured emissions. As previously stated this relation for vegetable coal and for wood pellet samples is too high, over 30%, whilst for every other sample it is under 10%. This data again, recommends discarding the use of this brand of wood pellets and vegetable coal in chambers.

Finally Fig. 16 presents the NO_x and SO₂ emissions measured for all these samples. As can be seen wood pellets present a really high peak for NO_x emissions, near 100 ppm, while the next hazardous

samples were straw, rice husk and wine pomace with values proximate to 20 ppm. The other samples present peaks under 10 ppm. About SO₂, the only measure that may be considered is that of vegetable coal, which is under 10 ppm, all the others present nearly no emission of this gas. Anyway all those values are much lower than legislation permitted limits.

4. Conclusions

In this work the results of five different experiments (SEM and PSD morphological, EDX elemental analysis, TG and DTG profiles and emitted gases analysis) for six biomass samples and their wastes were analyzed, trying to determine which of those six samples is the most suitable for thermal conversion in chambers.

SEM analysis showed notable morphological and compositional differences among raw materials and ashes before and after complete release of volatiles.

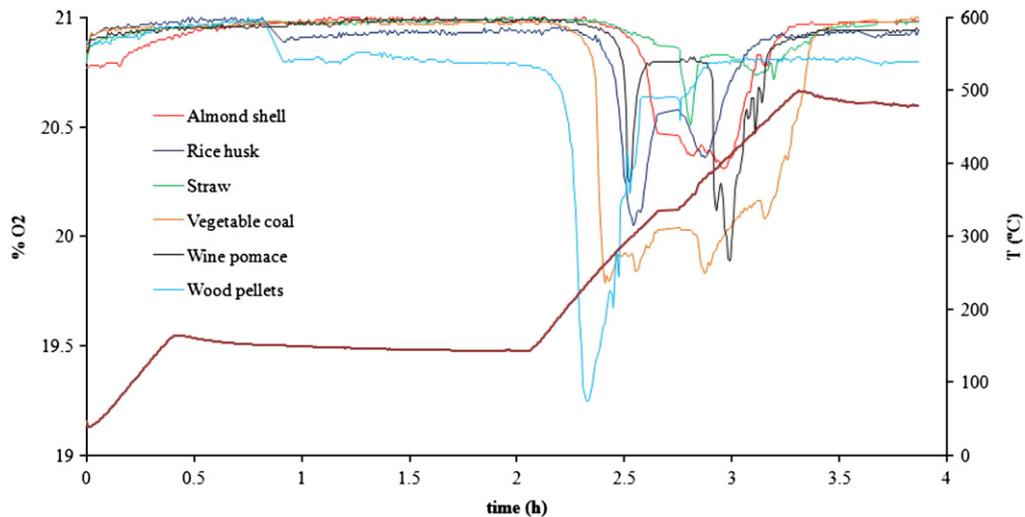


Fig. 13. O₂ consumption under the experimental conditions for the studied samples.

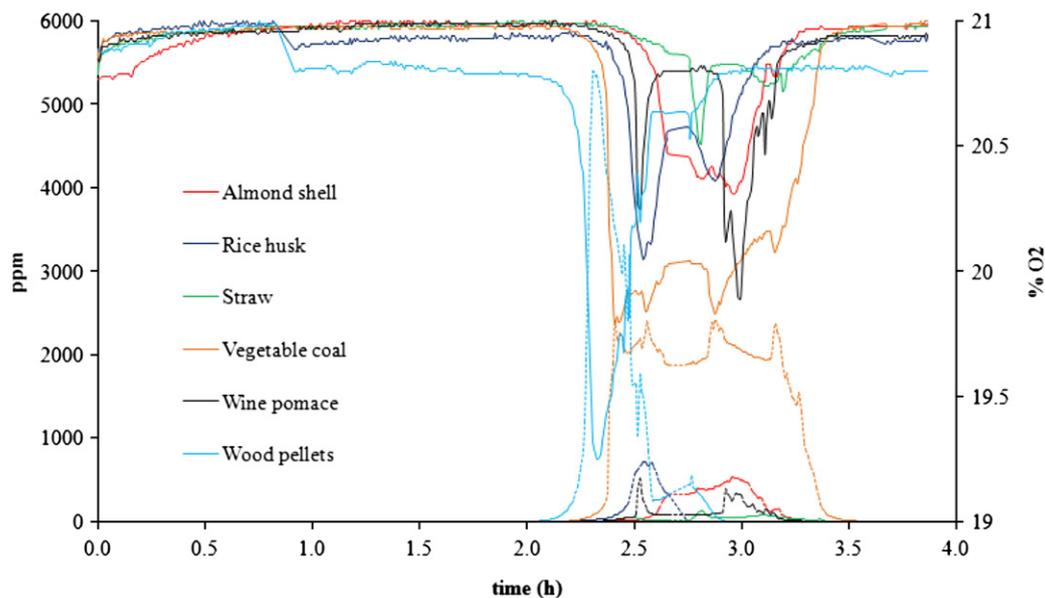


Fig. 14. CO emissions under the experimental conditions for the studied samples, related to O₂ consumption.

EDX showed that straw presents chlorine traces as raw material. A high concentration of slag precursor alkalis were found in nearly every sample, especially hazardous were the levels in vegetable coal ashes. The alkali levels are much bigger in 550 °C combusted ashes than in 950 °C ones, therefore high combustion temperatures are recommended.

PSD analysis showed sharp dispersions for raw samples of almond shell, straw and wine pomace, suggesting that these samples may be difficult to homogenize. In addition to this ash samples generally present much more fine particles after 550 °C than 950 °C combustion, which mean an environmental risk if these particle's size is not adequate for the cyclone's efficiency when separating them from the released gases. As dispersion is much more homogeneous after 950 °C combustion, this again suggests the use of high combustion temperatures.

The study of TG and DTG profiles indicates that rice husk and straw samples present an aggressive rapid mass loss, this means a too fast and unsteady combustion, which makes them unsuitable for use for thermal conversion. Some samples such as rice husk or wine pomace left nearly 10% mass as ashes, while others like almond shell or wood pallets presented nearly 0% waste.

In conclusion, analysis of emitted gases showed that some samples, like almond shell, need a quite lower air supply to get nearly complete continuous combustion, while the sample with higher supply need is wood pellets, which together with vegetable coal is the one with the worst combustion rate under the studied conditions. Finally wood pellets was the sample with the highest NO_x emissions and vegetable coal the one with highest SO₂ ones.

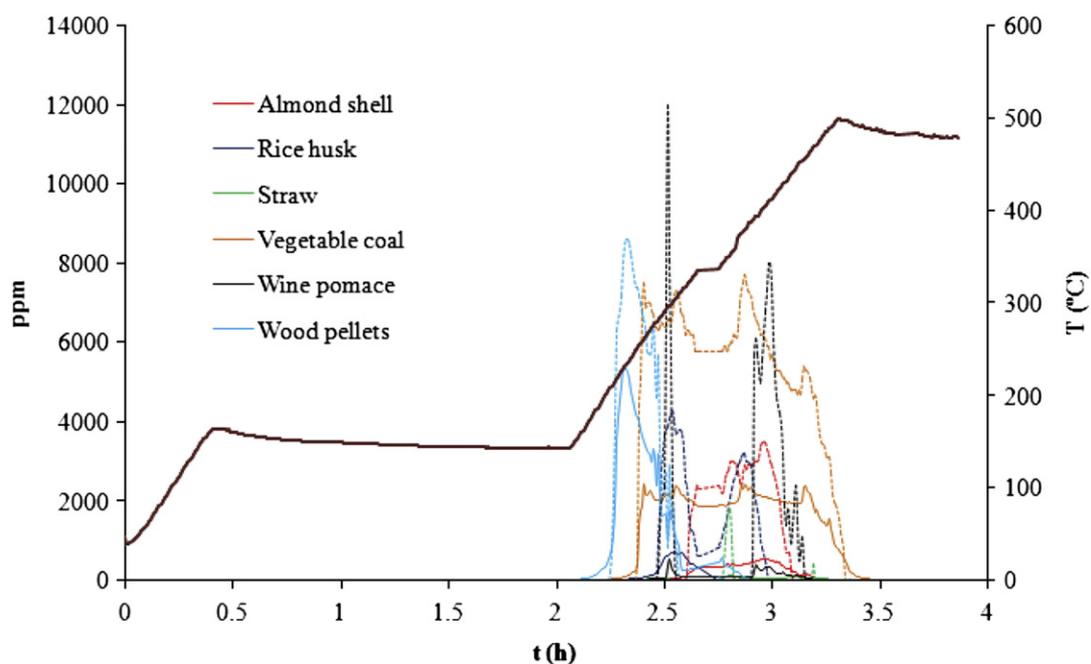


Fig. 15. CO and CO₂ compared emissions under the experimental conditions for the studied samples.

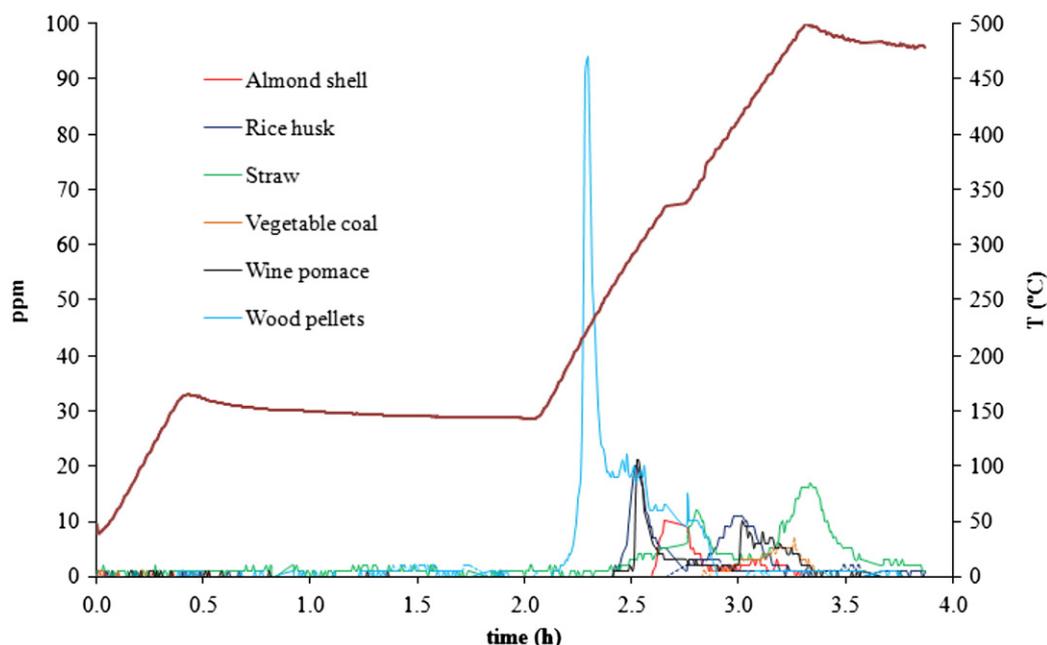


Fig. 16. NO_x and SO₂ emissions under the experimental conditions for the studied samples.

After analyzing these aspects, it must be said that the sample most suitable to use as combustion fuel in chambers is almond shell.

Acknowledgments

PSE-ARFRISOL, Ref. PS-120000-2005-1, is a scientific-technologic project qualified as Strategic by 2004–07 Spanish National Plan of Research, Development and Diffusion, co-financed by the European Regional Development Funds and the Spanish Science and Education Ministry. We must acknowledge all members of PSE-ARFRISOL partnership for their cooperation.

References

- [1] S. Van Loo, J. Koppejan, *The Handbook of Biomass Combustion and Co-Firing*, Earthscan, London, 2010.
- [2] S. Mumir, S.S. Daood, W. Nimmo, A.M. Cunliffe, B.M. Bibbs, Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres, *Bioresource Technology* 100 (2009) 1413–1418.
- [3] M.M. Küçük, A. Demirbas, Biomass conversion processes, *Energy Convers Management* 38–2 (1997) 151–165.
- [4] D.K. Shen, S. Gu, K.H. Luo, A.V. Bridgewater, M.X. Fang, Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment, *Fuel* 88 (2009) 1024–1030.
- [5] R. García, C. Pizarro, A.G. Lavín, J. Bueno de las Heras, Characterization of Spanish biomass wastes for energy use, *Bioresource Technology* 103 (2012) 249–258.
- [6] M.K. Bahng, C. Mukarakate, D.J. Robichaud, M.R. Nimlos, Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing, *Analytica Chimica Acta* 651 (2009) 117–138.
- [7] K. Szemmelweis, I. Szűcs, A.B. Palotás, L. Winkler, E.G. Eddings, Examination of the combustion conditions of herbaceous biomass, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 839–847.
- [8] H. Haykiri-Acma, S. Yaman, S. Kucukbayrak, Comparison of the thermal reactivities of isolated lignin and holocellulose during pyrolysis, *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 759–764.
- [9] M.J. Blesa, V. Fierro, J.L. Miranda, R. Moliner, J.M. Palacios, Effect of the pyrolysis process on the physicochemical and mechanical properties of smokeless fuel briquettes, *Fuel Processing Technology* 74 (2001) 1–17.
- [10] T.G. Bridgeman, L.I. Darvell, J.M. Jones, P.T. Williams, R. Fahmi, A.V. Bridgewater, T. Barraclough, I. Shield, N. Yates, S.C. Thain, I.S. Donnison, Influence of particle size on the analytical and chemical properties of two energy crops, *Fuel* 86 (2007) 60–72.
- [11] K. Umamaheswaran, V.S. Batra, Physico-chemical characterisation of Indian biomass ashes, *Fuel* 87 (2008) 628–638.
- [12] E. Biagini, P. Narducci, L. Tognoli, Size and structural characterization of lignin-cellulosic fuels after the rapid devolatilization, *Fuel* 87 (2008) 177–186.
- [13] I. Obernberger, G. Thek, Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behaviour, *Biomass and Bioenergy* 27 (2004) 653–669.
- [14] I. Mediavilla, M.J. Fernández, L.S. Esteban, Optimization of pelletisation and combustion in a boiler of 17.5 kW for vine shoots and industrial cork residue, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 621–628.
- [15] D. Bergström, S. Israelsson, M. Öhman, S.A. Dahlqvist, R. Gref, C. Boman, I. Wästerlund, Effects of raw material particle size distribution on the characteristics of Scots pine sawdust fuel pellets, *Fuel Processing Technology* 89 (2008) 1324–1329.
- [16] D. Malav, R. Ganguli, S. Dutta, S. Bandopadhyay, Non-impact of particle size distribution on power generation at a pulverized coal power plant burning low rank Alaska coal, *Fuel Processing Technology* 89 (2008) 499–502.
- [17] F.V. Tinaut, A. Melgar, J.f. Pérez, A. Horrillo, Effect of biomass particle size and air superficial velocity on the gasification process in a downdraft fixed bed. An experimental and modeling study, *Fuel Processing Technology* 89 (2008) 1076–1089.
- [18] Y.B. Yang, C. Ryu, A. Khor, N.E. Yates, V.N. Sharifi, J. Swithenbank, Effect of fuel properties on biomass combustion. Part II. Modelling approach-identification of the controlling factors, *Fuel* 84 (2005) 2116–2130.
- [19] M. Moisio, A. Laitinen, J. Hautanen, J. Keskinen, Fine particle size distributions of seven different combustion power plants, *Journal of Aerosol Science* 29–1 (1998) 459–460.
- [20] A. Sarvi, J. Lyyränen, J. Jokiniemi, R. Zevenhoven, Particulate emissions from large-scale medium-speed diesel engines: 1. Particle size distribution, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 1855–1864.
- [21] S.S. Thipse, M. Schoenitz, E.L. Dreizin, Morphology and composition of the fly ash particles produced in incineration of municipal solid waste, *Fuel Processing Technology* 75 (2002) 173–184.
- [22] G. Kamalak Kannan, M. Gupta, J.C. Kapoor, Estimation of gaseous products and particulate matter emission from garden biomass combustion in a simulation fire test chamber, *Atmospheric Environment* 39 (2005) 563–573.
- [23] S. Wang, A. Miller, E. Llamazos, F. Fonseca, L. Baxter, Biomass fly ash in concrete: mixture proportioning and mechanical properties, *Fuel* 87 (2008) 365–371.
- [24] R. Rajamma, R.J. Ball, L.A.C. Tarelho, G.C. Allen, J.A. Labrincha, V.M. Ferreira, Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials, *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009) 1049–1060.
- [25] M. Bahador, B. Sundén, Investigation on the effects of fly ash particles on the thermal radiation in biomass fires boilers, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 51 (2008) 2411–2417.
- [26] A. Demirbas, Combustion characteristics of different biomass fuels, *Progress in Energy and Combustion Science* 30 (2004) 219–230.
- [27] H. Haykiri-Açma, Combustion characteristics of different biomass materials, *Energy Conversion and Management* 44 (2003) 155–162.
- [28] V. Strezov, B. Moghtaderi, J.A. Lucas, Computational calorimetric investigation of the reactions during thermal conversion of wood biomass, *Biomass and Bioenergy* 27 (2004) 459–465.
- [29] B. Ramajo-Escalera, A. Espina, J.R. García, J.H. Sosa-Armao, S.A. Nebra, Model-free kinetics applied to sugarcane bagasse combustion, *Thermochimica Acta* 448 (2006) 111–116.
- [30] M.V. Gil, D. Casal, C. Pevida, J.J. Pis, F. Ribiera, Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion, *Bioresource Technology* 101 (2010) 5601–5608.

- [31] T. Miranda, S. Román, I. Montero, S. Nogales-Delgado, J.I. Arranz, C.V. Rojas, J.F. González, Study of the emissions and kinetic parameters during combustion of grape pomace: dilution as an effective way to reduce pollution, *Fuel Processing Technology* (2011), doi:10.1016/j.fuproc.2011.10.002.
- [32] S. Munir, S.S. Daood, W. Nimmo, A.M. Cunliffe, B.M. Gibbs, Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres, *Bioresource Technology* 100 (2009) 1413–1418.
- [33] D.K. Shen, S. Gu, K.H. Luo, A.V. Bridgwater, M.X. Fang, Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment, *Fuel* 88 (2009) 1024–1030.
- [34] P. Ghetti, L. Ricca, L. Angelini, Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products, *Fuel* 75–5 (1996) 565–573.
- [35] L. Wilson, G.R. John, C.F. Mhilu, W. Yang, W. Blasiak, Coffee husks gasification using high temperature air/steam agent, *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 1330–1337.
- [36] L. Tzong-Hong, Evolution of chemistry and morphology during the carbonization and combustion of rice husk, *Carbon* 42 (2004) 785–794.
- [37] M.T. Miranda, J.I. Arranz, S. Román, S. Rojas, I. Montero, M. López, J.A. Cruz, Characterization of grape pomace and pyrenean oak pellets, *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 278–283.
- [38] A.A. Tortosa Masiá, B.J.P. Buhre, R.P. Gupta, T.F. Wall, Characterising ash of biomass and waste, *Fuel Processing Technology* 88 (2007) 1071–1081.
- [39] A.K. Biswas, K. Umeki, W. Yang, W. Blasiak, Change of pyrolysis characteristics and structure of woody biomass due to steam explosion pretreatment, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 1849–1854.
- [40] T. Miranda, S. Román, J.I. Arranz, S. Rojas, J.F. González, I. Montero, Emissions from thermal degradation of pellets with different contents of olive waste and forest residues, *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 1459–1463.
- [41] G. Di Nola, W. de Jong, H. Spliethoff, TG-FTIR characterization of coal and biomass single fuels and blends under slow heating rate conditions: partitioning of the fuel-bound nitrogen, *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 103–115.
- [42] J. Porteiro, J.L. Míguez, E. Granada, J.C. Morán, Mathematical modelling of the combustion of a single wood particle, *Fuel Processing Technology* 87 (2006) 169–175.
- [43] J.H. Slaghuis, N. Raijmakers, The use of thermogravimetry in establishing the Fischer tar of a series of South African coal types, *Fuel* 83 (2004) 533–536.
- [44] B.X. Shen, T. Mi, D.C. Liu, B. Feng, Q. Yao, F. Winter, N₂O emission under fluidized bed combustion condition, *Fuel Processing Technology* 84 (2003) 13–21.
- [45] L. Dong, S. Gao, W. Song, G. Xu, Experimental study of NO reduction over biomass char, *Fuel Processing Technology* 88 (2007) 707–715.
- [46] H. Spliethoff, K.R.G. Hein, Effect of co-combustion of biomass on emissions in pulverized fuel furnaces, *Fuel Processing Technology* 54 (1998) 189–205.
- [47] V.I. Kuprianov, T.W. Permchart, K. Janvijitsakul, Fluidized bed combustion of pre-dried Thai bagasse, *Fuel Processing Technology* 86 (2005) 849–860.
- [48] B. Kaynak, H. Topal, A.T. Atımtay, Peach and apricot stone combustion in a bubbling fluidized bed, *Fuel Processing Technology* 86 (2005) 1175–1193.
- [49] B. Kaynak, A.T. Atımtay, Co-combustion of peach and apricot stone with coal in a bubbling fluidized bed, *Fuel Processing Technology* 89 (2008) 183–197.

**5. ESTUDIOS PREVIOS DE CONDICIONES DE
TRABAJO, DETERMINACIÓN DE CONSTANTES
CINÉTICAS Y MODELIZACIÓN**

5.0 ESTRUCTURA DEL CAPÍTULO

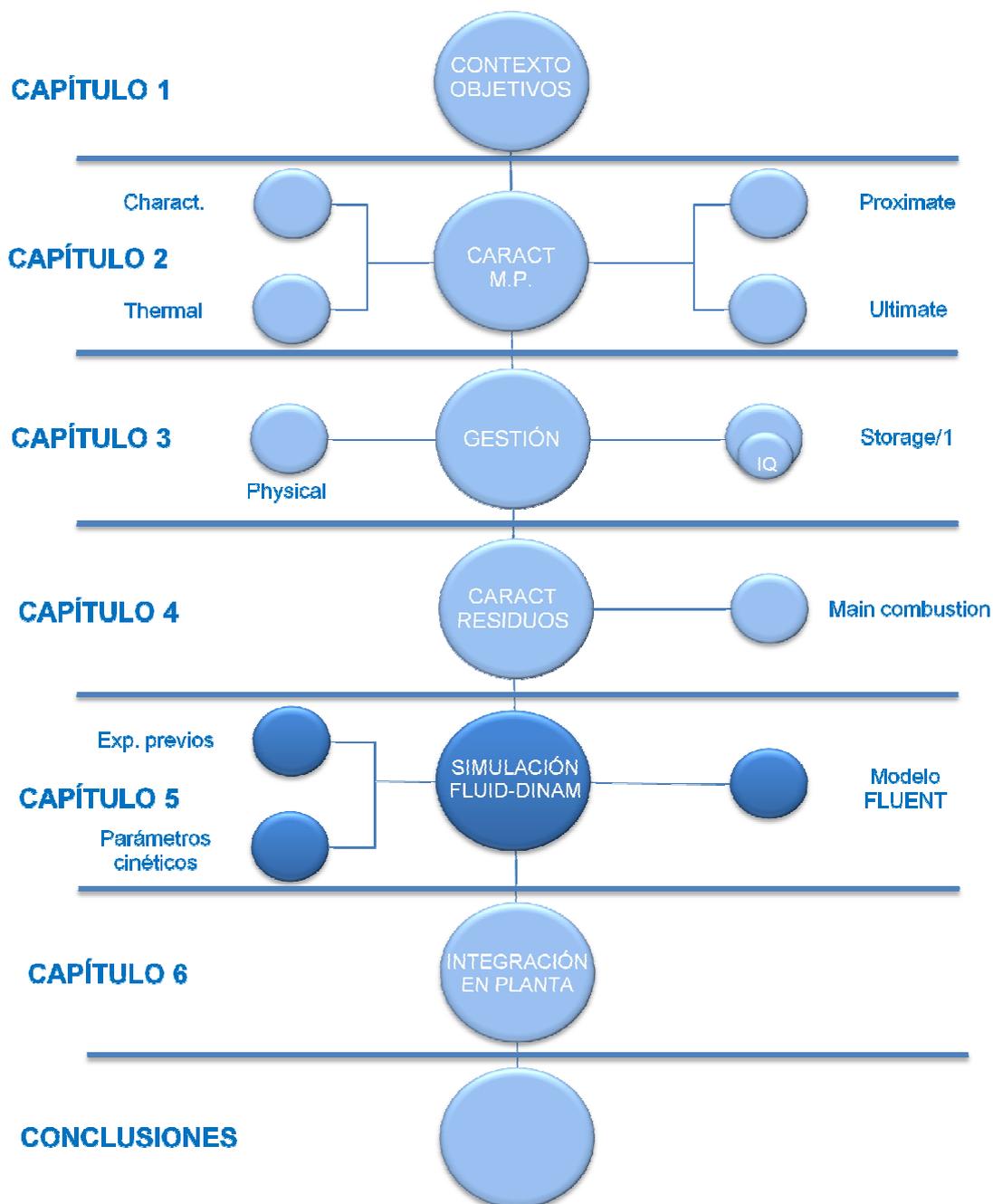


Figura 52. Situación general en el contexto de la tesis

Uno de los objetivos iniciales del ya concluido proyecto ARFRISOL, fue la optimización energética de la caldera de biomasa del edificio contenedor-demostrador, situado en San Pedro de Anes, que no pudo finalmente ser llevada a cabo en la medida inicialmente deseada por limitaciones contractuales. La optimización en la reacción de combustión, ajustando el consumo de combustible y las entradas de aire comburente, no es un parámetro al que tradicionalmente se le dé una importancia capital en los sistemas de producción de energía térmica domésticos e industriales, mientras que nuestra experimentación sugiere que su adecuada traducción a un parámetro de normalización de la calidad de combustibles comerciales es imprescindible.

Este grupo de investigación ha intentado tomar el relevo del proyecto ARFRISOL y continuar por esa línea de investigación mediante nuevas solicitudes de proyectos interdisciplinarios. En el ámbito de este trabajo se propone un primer paso, que es una simulación fluidodinámica, empleando software CFD, sobre un equipo experimental, escala planta piloto del que se dispone en los bajos de la Facultad de Químicas. Esta simulación se realiza para conocer el movimiento de fluidos dentro de la caldera, usando algoritmos y modelos de reacción predefinidos en el programa. El ajuste de modelos de reacción, observado como una operación mucho más compleja y a largo plazo, está comenzando a ser desarrollado en un nuevo proyecto.

Así, la parte desarrollada en este capítulo, se considera como una fase previa a la modelización-optimización, más amplia, de una caldera prototipo, cuya finalidad es la reducción de las emisiones así como la mejora de su rendimiento térmico, para lo que se requiere el control de la cantidad de combustible y el exceso de comburente empleado [Márquez 2005]. De cara a realizar una simulación previa de la que puedan obtenerse resultados fiables, es recomendable conocer temperaturas de flujos de entrada y gases de salida, composición de los gases de combustión y parámetros cinéticos específicos del combustible empleado [Sebastián Nogués 2010].

En este trabajo se empleó la caldera anteriormente mencionada en la que se dispuso un sistema de control de entrada de aire comburente, dividido en 2 secciones, aire primario para ayudar a la combustión y secundario precalentado para quemar los gases combustibles generados en el primer proceso; así como un sistema de medida de gases y de temperaturas, como puede verse en la figura 53.

En esta figura puede verse una imagen exterior de la caldera de biomasa empleada, además de una fotografía del sistema de cambiadores de calor internos. Se presenta así

mismo un detalle de un data logger Testo T145 que es el empleado para recoger datos de temperaturas de entrada y salida del agua de los cambiadores, así como la temperatura de llama de la caldera, la de salida de gases y en otros 2 puntos de la caldera próximos a las paredes laterales. Se indican también el filtro-regulador de la presión del aire comprimido de la traída, que además elimina las posibles partículas de humedad contenidas el mismo. Se indican también el caudalímetro y regulador de flujo másico situados para cuantificar, respectivamente, la entrada de aire primario y secundario a la caldera. Por último puede observarse el tubo del analizador de gases y la sonda termostatazada que se emplean para medir los gases de salida de la combustión.

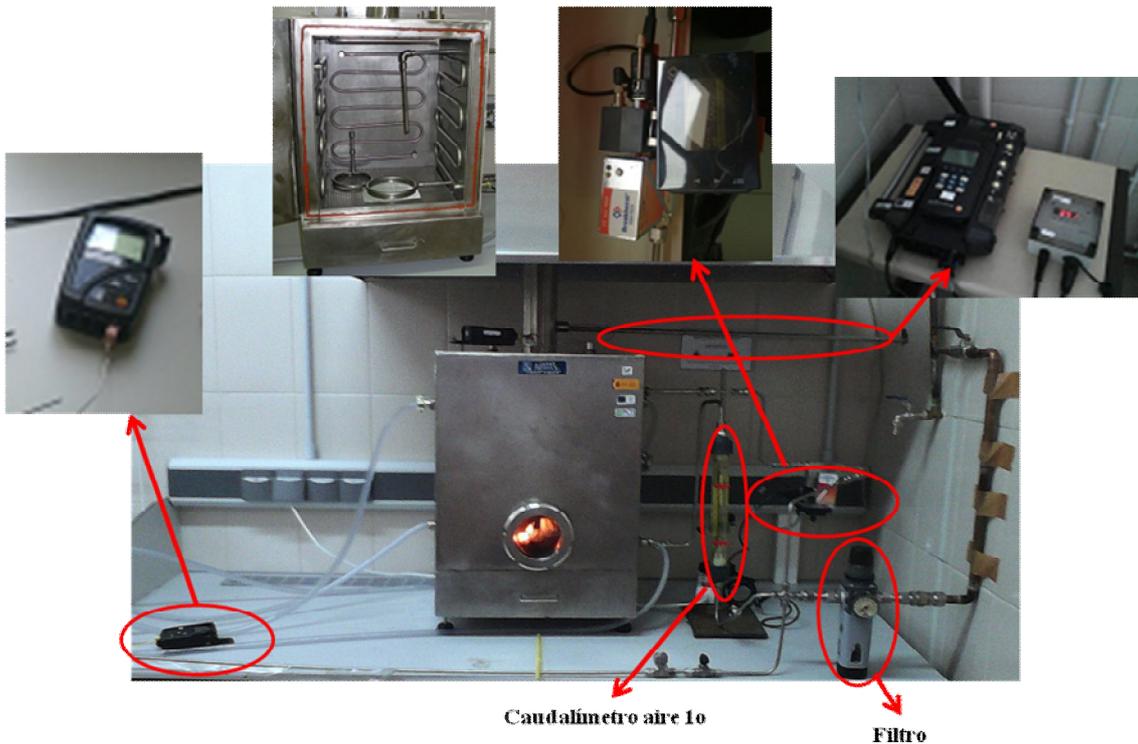


Figura 53. Caldera prototipo y equipos de medida empleados.

En este caso, al ser una simulación preliminar, se va a realizar con cargas fijas de combustible (en este caso de 150 g), pese a que para esta simulación fluidodinámica, no se emplearán modelos concretos de reacción, es necesario determinar experimentalmente algunos parámetros para que los resultados sean lo más próximos posibles a la realidad, estos son la cantidad total de aire comburente alimentado y la relación aire primario/aire secundario óptimas así como las parámetros cinéticos característicos del combustible empleado.

5.1 ESTEQUIMOETRÍA Y DISTRIBUCIÓN ÓPTIMA DE AIRE COMBURENTE:

Como se expuso en el capítulo introductorio la oxidación que tiene lugar durante la combustión debe ser completa para minimizar las emisiones de CO, por lo que el aire comburente debe suministrarse en exceso (por encima del estequiométrico), pero de forma controlada, ya que pese a que un elevado exceso de aire garantiza una combustión completa, minimizando el volumen de humos y emisiones gaseosas, también supone pérdidas energéticas debido al calentamiento del nitrógeno inerte del aire y del exceso de oxígeno que no reacciona, disminuyendo así la eficiencia del proceso.

El control cuantitativo de un proceso de combustión en una caldera sólo puede realizarse actuando sobre la alimentación de combustible y comburente (aire primario y secundario) y su relación, así como realizando un control y seguimiento de subproductos de combustión, principalmente porcentaje de oxígeno y ppm de CO en los gases de salida, para determinar la eficacia de la combustión. El porcentaje de oxígeno de salida puede dar indicaciones falsas en caso de filtraciones de aire, convirtiendo las emisiones de CO (entre 100 y 200 ppm para combustión “completa”), como el indicador más fiable.

En el caso del presente trabajo, se comenzó con cargas fijas de 150g de combustible (péllets de madera de una marca comercial, cuyas propiedades aparecen en la tabla 10) y se estimó la cantidad de aire a la que correspondería la cantidad estequiométrica aplicando el siguiente balance:

$$\overline{m_{aire}} = \overline{m_{N_2}} + \overline{m_{O_2}} \quad [18]$$

$$\text{Donde } \overline{m_{O_2}} = \left(X_C \cdot \frac{M_{O_2}}{M_C} + \frac{X_H}{4} \cdot \frac{M_{O_2}}{M_H} + X_S \cdot \frac{M_{O_2}}{M_S} - X_O \right) \cdot (1 - X_{H_2O}) \cdot \lambda \quad [19]$$

$$\overline{m_{N_2}} = \overline{m_{O_2}} \cdot \frac{Y_{N_2}}{Y_{O_2}} \cdot \frac{M_{N_2}}{M_{O_2}} \quad [20]$$

m_i = flujo másico del compuesto i, medido en kg_i/kg_{combustible}

M_i = pesos moleculares de oxígeno, carbono, hidrógeno y azufre, respectivamente

X_i = fracciones molares de cada compuesto en el combustible medidas en base seca

λ = exceso de aire

Y_i = fracción volumétrica del gas i . 0,21 para O_2 y 0,79 para N_2 .

Tabla 10. Características del combustible empleado

Análisis elemental				
C	N	H	O	S
46.79	0.6	6.13	46.15	0.33
Análisis inmediato				Calorimetría
Hu	Cn	MW	CF	PCS
7.7	1.3	82	16.7	18218

Donde C, H, H, O y S representan el porcentaje en peso de dichos elementos químicos. Hu, Cn, MV y CF el porcentaje en peso de humedad, cenizas, materia volátil y carbono fijo y PCS el poder calorífico superior en J/g.

Aplicado el balance de materia expuesto en las ecuaciones 18, 19 y 20 con los datos expuestos en la tabla 10, se obtiene un resultado próximo a los 30 L/min como cantidad de aire estequiométrico teórico, pero se prefirió tomar este dato como punto de partida para determinar experimentalmente las condiciones óptimas de alimentación de aire primario y secundario. Así se realizaron por triplicado experimentos con diversas alimentaciones de aire (20, 25, 30, 35, 45 y 55 L/min) y se monitorizaron las temperaturas de humos, de llama y las del agua a la salida de los cambiadores, lo que permite realizar un balance de energía y obtener el rendimiento teórico del proceso, partiendo del poder calorífico del combustible empleado.

5.1.1 Balance de energía, rendimiento térmico y medidas de gases de combustión en planta piloto

La relación empleada para el cálculo del rendimiento es la siguiente:

$$\eta = \frac{Q_W}{Q_C} \quad [21]$$

Donde Q_W es la cantidad de calor transferido al fluido térmico que circula por los cambiadores, que se calcula como $Q_W = m_W \cdot C_p \cdot (T_s - T_e)$ [22] y Q_C es la energía teórica que produce la combustión, calculado como $Q_C = m_c \cdot PCS$ [23].

Siendo m_W la masa de fluido que ha circulado por los cambiadores en el tiempo de reacción ($m_W = W_W \cdot t$) y m_c la del combustible procesado en ese mismo tiempo, C_p es el calor específico del fluido térmico, T_s y T_e las temperaturas de entrada y salida, todos ellos en unidades coherentes y siendo PCS el poder calorífico de cada combustible en particular, siendo el de este caso concreto el que aparece en la tabla 10.

Además se midieron los gases de salida para las distintas alimentaciones. Puesto que la combustión no es homogénea, para poder comparar resultados se trabajó con los valores medios obtenidos durante el tiempo de medida (1 hora). En la figura 54 se resumen los resultados obtenidos. Como se observa, las emisiones de CO y la relación CO/CO₂ disminuyen en el intervalo 25-35 L/min, que es el punto donde el rendimiento térmico obtenido es mayor. Las emisiones de NO_x aumentan ligeramente, pero manteniéndose bastante estables. La alimentación que se considerará como “óptima”, y sobre la que se harán pruebas de relación aire primario/aire secundario, será por tanto la de 35 L/min.

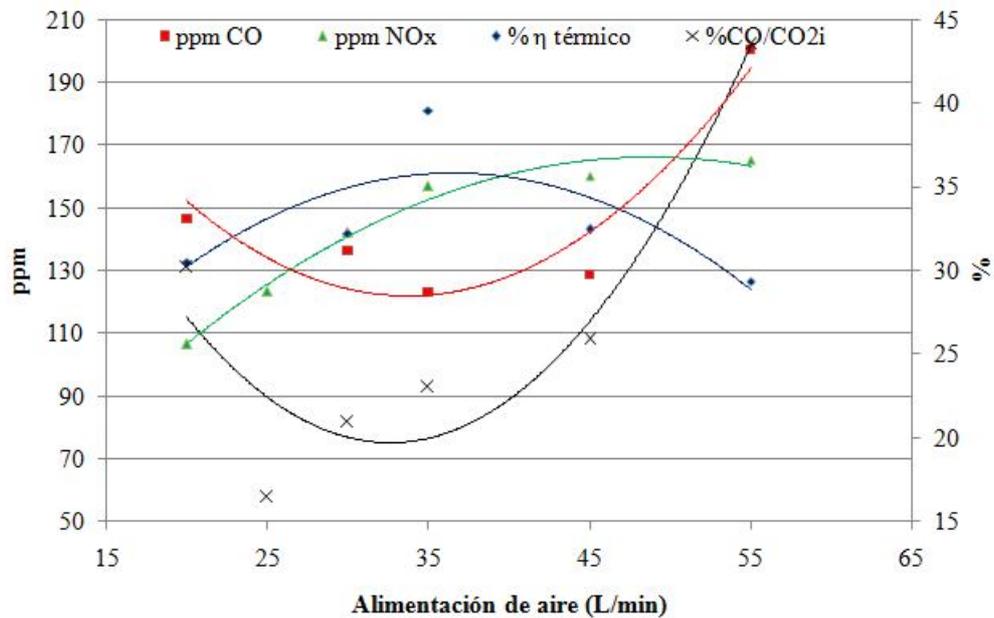


Figura 54. Emisiones de CO y NO_x, relación CO/CO₂ y rendimiento para diferentes alimentaciones de aire.

Para determinar cuál es la mejor relación aire primario/aire secundario, se hicieron pruebas análogas a las anteriores, tomando como cantidad de aire total alimentada 35 L/min, pero dividida en dos secciones, una cantidad de aire primario que entra directamente en la zona de combustión del combustible y otra unos 10 centímetros por encima de la zona de llamas, con la idea de eliminar posibles gases que queden acumulados y ayudar a quemar gases inflamables que se producen durante la combustión. Se emplearon 4 relaciones distintas de aire primario/aire secundario (15/20, 20/15, 25/10 y 30/5), que corresponden al 43, 57, 71 y 86% de aire primario respectivamente. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 55, donde se observa que tanto las emisiones de CO como la relación CO/CO₂ se minimizan en torno al 50% de aire primario, valor excesivamente elevado, que podría deberse a algún fallo

en el proceso de medida o fugas en el sistema de tuberías. El rendimiento térmico, sin embargo, es máximo en torno al 70% de aire primario, valor más acorde con lo esperado a priori. Debido a esto, y de cara a la realización de las simulaciones, se considerará una entrada total de aire de 35 L/min, distribuido en 2 fases, 25 L/min de aire primario y 10 L/min de secundario.

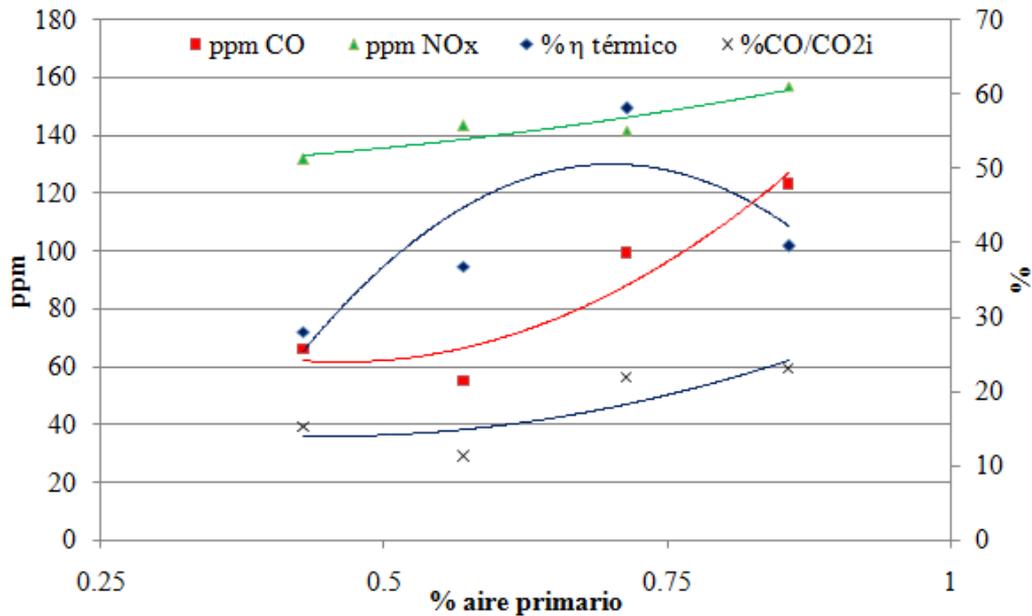


Figura 55. emisiones de CO y NOx, relación CO/CO₂ y rendimiento para diferentes relaciones de alimentación aire primario/aire secundario.

5.2 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS:

5.2.1 Formulación del modelo

La combustión es una reacción heterogénea (sólido-gas) no catalítica, que a priori parece integrada por dos dobles etapas físicas de transferencia de materia (difusión del comburente a través de la fase gaseosa y a través de las cenizas hasta la zona sin reaccionar y difusión en sentido contrario de los gases de reacción) y otra etapa nuclear de reacción química, que se puede exponer de forma general como:



Esta última tiene 3 fases principales, que se exponen en la figura 56. Una primera etapa de secado y descomposición térmica, una segunda fase que consiste en la reacción de la materia volátil con un agente reactivo gaseoso generando un gas combustible y una pequeña fracción líquida (alquitranes), y finalmente la reacción del residuo carbonoso sólido (char), generando otro gas combustible. Ésta última al tratarse de una reacción

sólido-gas, es mucho más lenta que las etapas anteriores y por lo tanto será la etapa limitante de la reacción global.

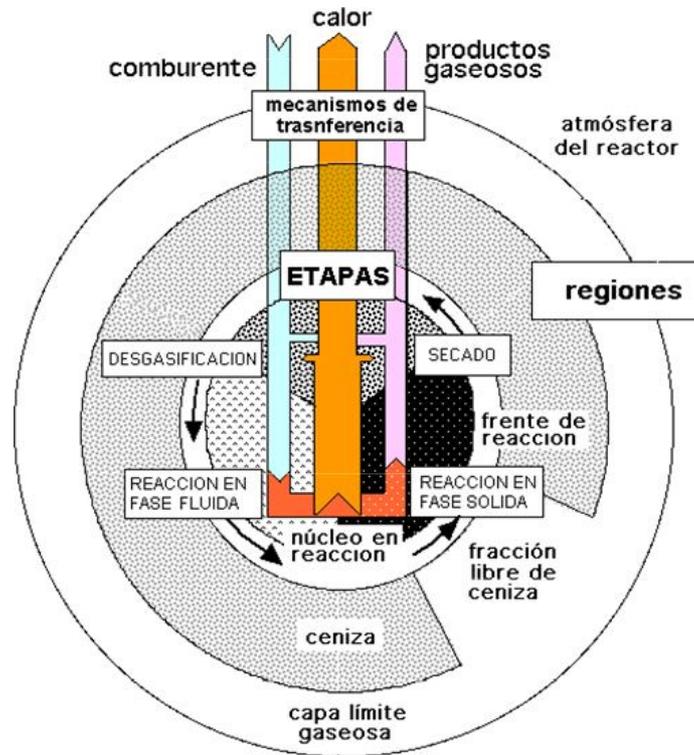


Figura 56. Elementos del modelo cinético para la combustión de biomasa particulada

Se ha tratado de ajustar la reacción de combustión globalmente a múltiples modelos cinéticos. El habitualmente empleado es el de núcleo reactivo, bien dentro de una partícula de tamaño constante (debido a la formación de cenizas) o decreciente (no hay cenizas). Una explicación gráfica del modelo de núcleo decreciente se expone en la figura 57:

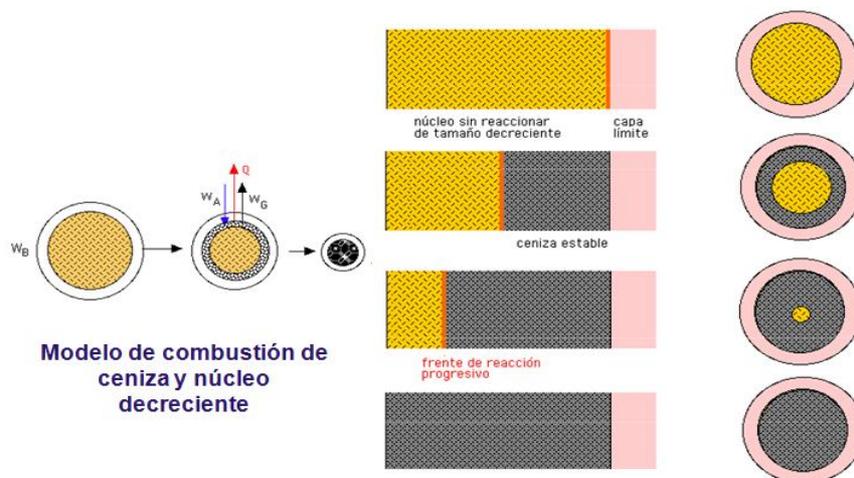


Figura 57. Modelo de combustión con núcleo decreciente con ceniza. [Pizarro 2008a y 2008b].

A continuación se resumen las principales ecuaciones que modelizan estos procesos según cuál sea la etapa controlante, suponiendo orden de reacción 1:

Núcleo sin reaccionar de tamaño decreciente, partícula de tamaño constante:

- Etapa controlante es la difusión a través de la capa gaseosa

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_n}{R}\right)^3 = X_B \quad [25]$$

- Etapa controlante es la difusión a través de la capa de cenizas:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \quad [26]$$

- Etapa controlante es la reacción química:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad [27]$$

Núcleo sin reaccionar de tamaño decreciente, partícula de tamaño decreciente:

- Etapa controlante es la difusión a través de la capa gaseosa

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{2/3} \quad [28]$$

- Etapa controlante es la reacción química

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad [29]$$

Donde:

t = tiempo de reacción.

τ = tiempo de reacción completa.

r_n = radio del núcleo sin reaccionar

R = radio de la partícula de biomasa.

X_B = grado de conversión

Los métodos clásicos de análisis cinético, consisten en obtener pares de datos tiempo-conversión y probar su nivel de ajuste a alguno de los modelos anteriores, o de otros órdenes de reacción, son los llamados métodos de ajuste a modelos (o model-fitting).

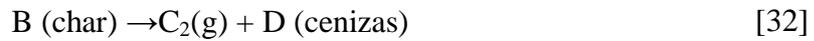
Asumiendo que la relación conversión-temperatura puede describirse mediante la ecuación de Arrhenius [Rangel 2011, Font 2011], pueden emplearse otro tipo de métodos que no requieren de un modelo previo cinético de ajuste (métodos isoconversionales o model-free) [Cai 2012] que permiten la determinación del triplete cinético (modelo de la función de descomposición $f(x)$, factor pre-exponencial y energía de activación) partiendo de datos de descomposición térmica obtenidos en una termobalanza [Bahng 2009]. Este tipo de métodos presentan una serie de ventajas operacionales. Son métodos flexibles que permiten cambios en el orden de reacción durante la combustión, así como realizar la labor experimental con diversas rampas de

calentamiento (β), limitando el efecto de la temperatura [Sánchez 2009]. Si la reacción es muy compleja, como es el caso de la combustión, también puede considerarse la energía de activación aparente como función de la temperatura.

Estos métodos también son flexibles en cuanto al planteamiento de la propia combustión, algunos autores consideran una sola reacción global dividida en tres fases diferenciadas en un diagrama termogravimétrico, como son como son secado, pirolisis y combustión del char [Gangavati 2005].



Otros autores consideran dos reacciones enlazadas [Shen 2009, Gil 2010]



Si el estudio se centra en la fase de pirolisis [Fang 2006], se plantea también como dos reacciones, una primera de combustión (oxidación), seguida de una reducción:



Todos ellos parten de una misma definición general de la conversión respecto al tiempo:

$$\frac{dX}{dt} = k(T) \cdot f(X) \quad [35]$$

donde la constante $k(T)$ se define según la ecuación cinética de Arrhenius:

$$k(T) = k_0 \cdot e^{-E_a/RT} \quad [36]$$

Se define conversión como la relación entre masas de muestra inicial y final, datos que se obtienen de la gráfica TG:

$$X = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad [37]$$

La expresión cinética $f(X)$ varía según las condiciones y la parte de la reacción que quiera estudiarse, pero es habitual encontrarla representada como $1 - X$ [Fang 2006, Bahng 2009, Shen 2009], si se considera reacción de primer orden o $(1 - X)^n$ [Zhaosheng 2008, Munir 2009] si se considera otro orden de reacción. Combinando las expresiones anteriores, se obtiene que:

$$\frac{dX}{dt} = k_0 \cdot e^{-E_a/RT} \cdot f(X) \quad [38]$$

Como $\beta = \frac{dT}{dt}$ [39], se incluye en la expresión anterior, dando lugar a una nueva expresión de la conversión en función de la temperatura:

$$\frac{dX}{dT} = \frac{1}{\beta} A \cdot e^{-E_a/RT} \cdot f(X) \quad [40]$$

De donde se obtiene la expresión diferencial:

$$\frac{dX}{f(X)} = \frac{k}{\beta} \cdot dT \rightarrow \frac{dX}{f(X)} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{-E_a/RT} dT \quad [41]$$

Se integra esta expresión y se obtiene que:

$$g(X) = \int_0^X \frac{dX}{f(X)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E_a/RT} dT \quad [42]$$

Esta integral no tiene solución analítica, de forma que ha de resolverse por métodos numéricos. Los más habitualmente empleados son del tipo integral-lineal, que usan resoluciones aproximadas a esta integral, siendo los más empleados el método Coats-Redfern [Fang 2006, Shen 2009, Gil 2010, Miranda 2012] y el Flynn-Wall-Ozawa usando la aproximación de Doyle [Otero 2008, Sánchez 2009, Jankovic 2009] o el de Vyazovkin [Ramajo-Escalera 2006]. Otras opciones son los métodos Kissinger-Akahira-Sunose, Friedman, *differential master point* [Gangavati 2005], Bahng [Bahng 2009] o Reina-Hernández [Reina-Hernández 2010]. Existe un método normalizado, el ASTM E-1641 [ASTM 2007] que permite determinar las constantes de Arrhenius, en atmósfera inerte, pero presenta el inconveniente de que los cálculos están pensados para resolver a mano, lo cual no es interesante para cálculos rutinarios como los presentes.

En este trabajo se empleó el método integral-lineal Coats-Redfern, que resuelve la ecuación anterior como:

$$\ln\left(\frac{g(X)}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{\beta E_a}\left(1 - \frac{2RT}{E_a}\right)\right] - \frac{E_a}{RT} \quad [43]$$

Se considera que el término $2RT/E_a$ es $\lll 1$, de forma que puede obviarse, siendo el término logarítmico de la derecha constante;

$$\ln\left[\frac{g(X)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E_a}\right] - \frac{E_a}{RT} \quad [44]$$

Si se considera que el orden de reacción es 1 (suposición habitual), entonces $f(X) = (1-X)$, siendo $g(X) = -\ln(1-X)$. Por tanto la expresión a representar gráficamente y que daría el valor de la energía de activación, sería:

$$\ln\left(\frac{-\ln(1-X)}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{\beta E_a}\right] - \frac{E_a}{RT} \quad [45]$$

Este sistema se resuelve a partir de datos obtenidos en termogravimetrías a distintas rampas de calentamiento (β), así representando gráficamente $-\ln(-\ln(1-X)/T^2)$ frente a $1/T$, para distintas β , se obtendrá una recta con pendiente $-E_a/R$ y ordenada en el origen $-\ln(AR/\beta E_a)$. Puesto que el valor de R es conocido, se determina la energía de activación E_a y posteriormente el factor pre-exponencial A .

Si el orden es distinto de uno, la ecuación general es:

$$\ln \left[\frac{-\ln (1 - (1 - X)^{(1-n)})}{(1 - n) \cdot T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E_a} \cdot \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right] - \frac{E_a}{RT} \quad [46]$$

En la tabla 11 se presentan otros valores de g(X) para varios órdenes de reacción:

Tabla 11. Funciones g(X) distintos órdenes de reacción.

Orden de reacción	g(X)
1	$-\ln(1-X)$
2	$(1-X)^{-1}$
3	$(1-X)^{-2}$

Un resumen de las otras posibles soluciones de esta integral se encuentra en la tabla 12, obtenida de la revisión realizada por Gangavati [2005].

Todos estos métodos tienen la característica común de que comparan los diagramas TG obtenidos tras varias rampas a distintas velocidades de calentamiento (β), variando las condiciones de operación según el criterio del autor, que se resumen en la tabla 13. Normalmente suelen emplearse rampas no muy elevadas, que además implican bajas desviaciones de la temperatura requerida, flujos de comburente altos y diámetro de partícula pequeño para garantizar control por parte de la reacción química. Además una cantidad pequeña de muestra, implica una fina capa de reacción y evita gradientes de temperatura y concentración, lo que asegura un control cinético de reacción.

Tabla 12. Métodos de análisis de parámetros cinéticos por TG.

AUTOR	Rampas	Gas comburente	Gas arrastre	Masa muestra	Intervalo temperaturas
ASTM E-1641 [2007]	Al menos 4 (entre 1 y 10 K/min)	N ₂ (20-50 ml/min)	N/D	20 mg	100-1100 °C
Fang [2006]	N/D (entre 15 y 40 K/min)	N/D (30 ml/min)	N/D (40 ml/min)	15 mg	N/D
Gangavati [2005]	4 (10,20,30 y 40 K/min)	Aire (50 ml/min)	N/D	10 mg	N/D
Jankovic [2009]	3 (2,5;5 y 20 K/min)	Aire (20 ml/min)	N/D	5-10 mg	20-650 °C
Otero [2008]	4 (5,10,25 y 40 K/min)	Aire (100 ml/min)	N/D	25 mg	T _{amb} -1000 °C
Ramajo-Escalera [2006]	3 (5,10 y 20 K/min)	Aire (50 ml/min)	N/D	N/D	N/D
Sánchez [2009]	4 (5,10,25 y 50 K/min)	Aire (100 ml/min)	N/D	25±1 mg	N/D
Shen [2009]	5 (10,30,60,80 y 100 K/min)	Aire (60 ml/min)	N/D	N/D	N/D
Este trabajo	4 (5,10,15 y 20 K/min)	Aire (40 ml/min)	N ₂ (40 ml/min)	20 mg	25-950 °C

Agrawal-Sivasubramanian	n=1	$\ln\left(\frac{-\ln(1-X)}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{\beta E_a} \cdot \left(\frac{1-2(RT/E_a)}{1-5(RT/E_a)^2}\right)\right] - \frac{E_a}{RT}$ [47]
	n≠1	$\ln\left[\frac{-\ln(1-(1-X)^{(1-n)})}{(1-n) \cdot T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E_a} \cdot \left(\frac{1-2(RT/E_a)}{1-5(RT/E_a)^2}\right)\right] - \frac{E_a}{RT}$ [48]
Flynn-Wall-Ozawa (con aproximación de Doyle)	n	$\ln\beta = \ln\frac{AE}{Rg(X)} - 5.331 - 1.052 \cdot \frac{E_a}{RT}$ [49]
Freeman-Carroll		$\frac{\Delta\log(\beta \frac{dX}{dT})}{\Delta\log(1-X)} = n - \frac{E_a}{2.303R} \cdot \frac{\Delta(1/T)}{\Delta\log(1-X)}$ [50]
Horowitz-Metzger	n=1	$\ln(\ln(1-\omega)) = \frac{E_a}{RT_p^2}$ [51]
	n≠1	$\ln\left[\frac{1-(1-X)^{(1-n)}}{(1-n)}\right] = \frac{E_a\theta}{RT_p^2}$ [52]
Kissinger-Akahira-Sunose	n	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) \cong \ln\left(\frac{AR}{Eg(X)}\right) - \frac{E_a}{RT}$ [53]
Piloyan-Novikova		$\ln\left(\frac{X}{T^2}\right) = \ln\frac{AR}{\beta E_a} - \frac{E_a}{RT}$ [54]
Reich-Stivala		$\ln\left[\frac{1-(1-\omega_i)^{(1-n)}}{(1-\omega_{i+1})} \cdot \left(\frac{T_{i+1}}{T_i}\right)\right] = \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{i+1}}\right)$ [55]
Vyazovin	n	$\ln\frac{\beta}{T^2} = \ln\left(\frac{RA}{E_a g(X)}\right) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$ [56]

Tabla 13. Resoluciones analíticas propuestas en literatura para la integral anterior

Donde: ω = fracción descompuesta en el tiempo t , T_p = temperatura de pico, obtenida en el diagrama TG, $\theta = T - T_p$, X = conversión, A = factor pre-exponencial de Arrhenius, en $\text{mg}^{(1-n)}/\text{min}$, E_a = energía de activación, en kJ/kg , R = constante de los gases ideales, kJ/mol

5.2.2. Optimización del método de análisis y resultados obtenidos:

En este trabajo se decidió elaborar nuestro propio método de análisis para obtener los parámetros cinéticos, esto implica optimizar el número de rampas a aplicar sin perjuicio de obtener resultados adecuados. Para ello se realizaron 11 experimentos a 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 K/min. Tras la realización de estos experimentos se concluyó que en las condiciones aplicadas por este grupo, rampas que conllevan un calentamiento muy agresivo, aproximadamente a partir de 40 °C/min, suponen reacciones incompletas a temperaturas elevadas, implicando una ostensible caída del rendimiento, lo que indica la ausencia de control en la fase de reacción química. Para conversiones de hasta un 70 %, los resultados obtenidos para el valor de E_a fueron esencialmente iguales independientemente del número de rampas empleadas, pero para conversiones muy elevadas (80-90 %) los resultados empiezan a ser sensiblemente distintos, por las razones anteriormente mencionadas.

Por las razones previamente explicadas, se descarta el uso de rampas mayores de 30°C/min. Puesto que la normativa ASTM recomienda el uso de 4 rampas de calentamiento distintas, se escoge el uso de 4 rampas entre 5 y 20 °C/min, cada 5°C, que se representan en la figura 58. Si se desearan aplicar rampas de calentamiento elevadas, por otras cuestiones operacionales, se podrían tomar varias soluciones para conservar el control por reacción química, como aumentar la molienda (lo cual resulta complejo de realizar con equipo estándar de laboratorio), aumentar el flujo de aire comburente o aumentar el tiempo de reacción y por tanto la temperatura objetivo con una rampa determinada.

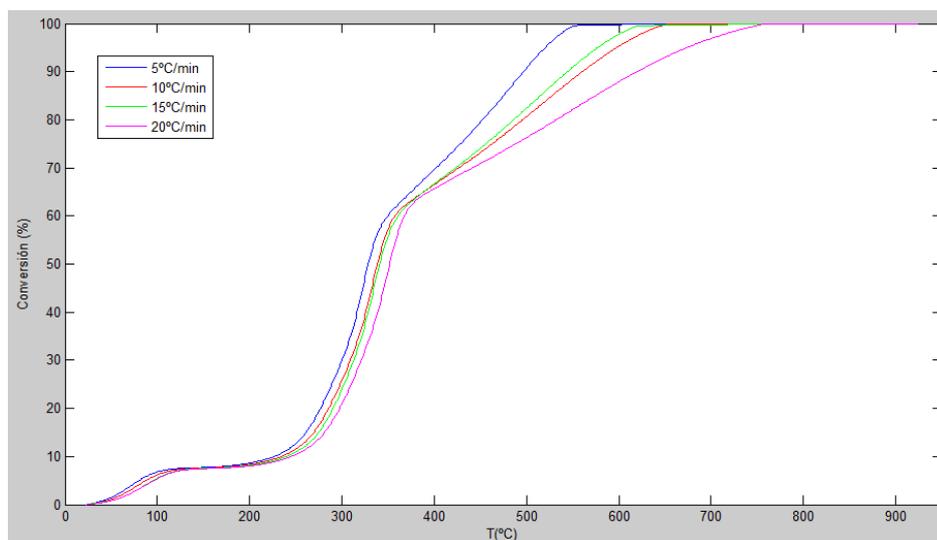


Figura 58. Curvas de conversión obtenidas para pellets de madera.

En la figura 59 se aprecian las variaciones en el cálculo de energías de activación para diversas rampas consideradas, como se aprecia para conversiones altas, la predicción varía apreciablemente.

Se escogió el método Coats-Redfern y se probó en primer lugar con orden de reacción global 1 ($g(X)=1-X$), obteniéndose un muy buen ajuste para todas las muestras probadas. Se aplicó a más de 20 muestras de biomasa, de todos tipos (combustibles comerciales, residuos industriales y agrícolas, cultivos energéticos, cereales, herbáceos y lignocelulósicos) dando valores de E_a y A para cada conversión calculada (entre 10 y 90%), de forma que se pueden aplicar individualmente a las 3 fases en que se consideran en la reacción, secado, pirólisis y combustión de char. Los resultados detallados se presentan en las tablas 14 y 15. Además en las figuras 60 y 61 se comparan gráficamente los resultados obtenidos para 5 de las muestras biomásicas, tanto de E_a como de A .

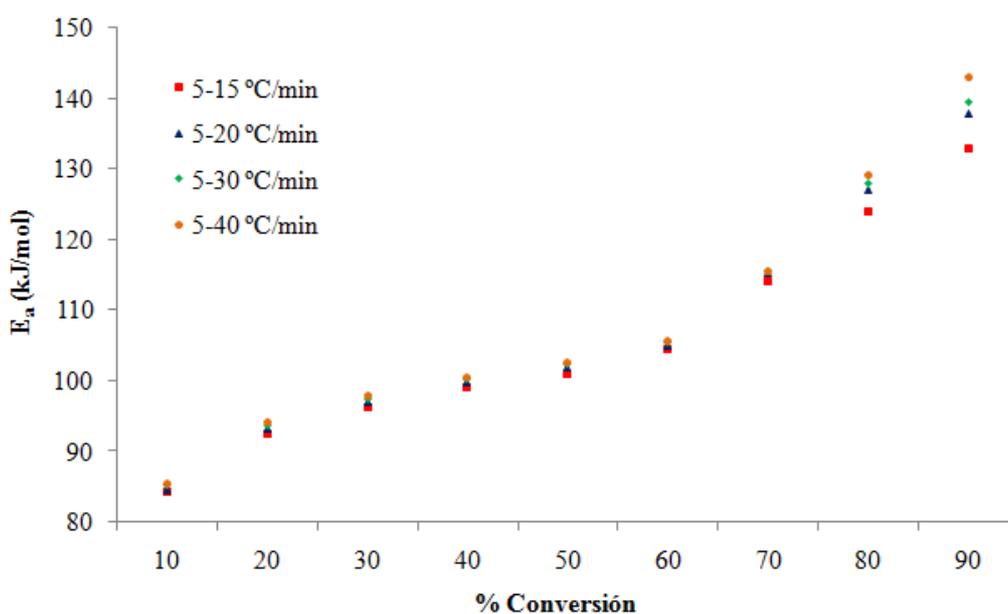


Figura 59. Diferencias en la predicción de energías de activación según el rango de rampas consideradas.

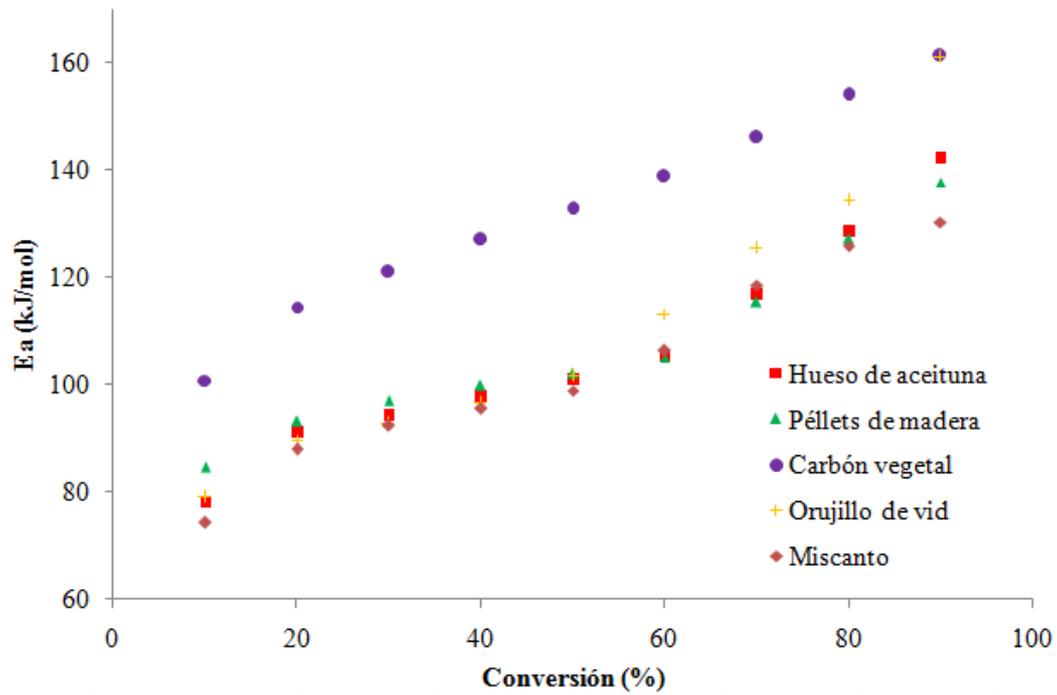


Figura 60. Valores de E_a obtenidos para diversas muestras biomásicas.

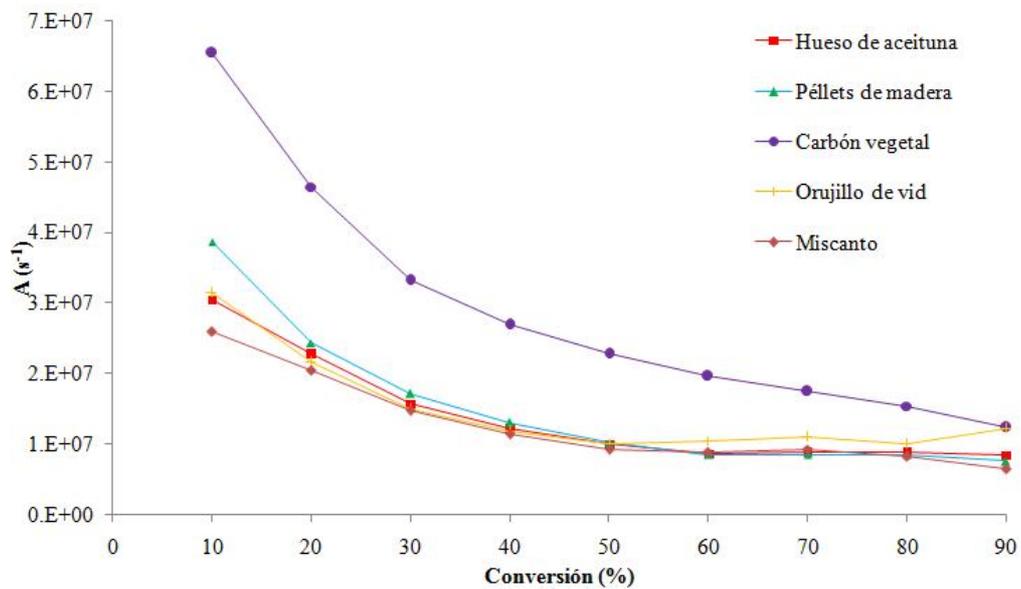


Figura 61. Valores de factor pre-exponencial A obtenidas para diversas muestras

Tabla 14. Valores de Ea (kJ/mol) obtenidos para las muestras estudiadas

Muestra	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Astillas de eucalipto	76.8	92.1	95.9	99.1	101.1	103.9	110.9	118.4	123.7
Astillas de madera	87.5	94.9	98.4	100.8	102.4	104.2	110.3	118.8	125.0
Briqueta	85.4	93.2	97.1	99.8	101.6	104.4	111.7	120.3	126.7
Carbón vegetal	100.8	114.4	121.1	126.9	132.7	138.8	146.1	154.0	161.4
Cardo	67.3	89.1	94.1	97.8	100.7	103.3	110.4	120.7	127.5
Cáscara de almendra	83.6	91.5	94.8	98.4	102.0	107.2	118.6	128.3	137.8
Cáscara de arroz	83.0	91.9	95.0	97.7	100.2	103.6	111.5	119.0	125.8
Cáscara de cacao	76.6	87.6	91.8	95.9	100.0	111.5	121.1	127.8	135.6
Cáscara de café	78.9	89.0	93.4	96.8	99.9	105.4	116.6	123.4	127.9
Cáscara de piñón	69.1	92.5	96.8	100.1	102.8	109.7	121.9	133.1	145.4
Grano de trigo	66.1	91.4	94.1	95.5	96.7	98.6	107.1	122.0	134.3
Harina de granilla de uva	71.1	86.4	96.7	101.7	109.2	119.6	128.7	136.3	144.7
Hoja de piña	71.4	91.4	95.7	99.1	102.1	107.0	114.3	120.6	125.6
Hojas de manzano	77.2	86.8	91.3	95.2	99.2	108.1	118.0	124.7	132.4
Hueso de aceituna	78.1	91.3	94.4	97.9	101.1	105.6	117.0	128.7	142.4
Mazorca de maíz	86.8	90.7	92.8	95.0	97.4	100.3	107.9	116.2	123.3
Miscanto	74.2	88.0	92.4	95.5	98.8	106.4	118.6	125.9	130.4
Orujillo de vid	79.0	89.6	92.7	96.4	101.6	113.2	125.5	134.2	160.9
Orujillo de vid extractado	80.9	87.6	92.3	96.8	101.5	112.0	123.3	131.2	138.6
Poda de monte bajo	62.1	89.5	95.2	99.3	103.5	110.7	118.6	125.0	131.9
Poda de olivo	70.5	89.5	94.2	97.9	101.2	106.2	115.3	122.8	129.2
Péllets de hoja de piña y pino	71.5	91.1	94.8	97.6	100.3	105.8	114.8	124.0	135.4
Péllets de madera	84.6	93.1	97.0	99.9	102.0	105.0	115.3	127.1	137.8
Péllets de paja	82.1	89.6	92.3	94.6	96.8	100.3	109.0	117.4	125.3
Péllets de remolacha	74.3	85.8	90.2	95.0	99.4	103.3	114.5	124.9	134.6
Residuos de pimienta	71.4	84.9	91.4	96.3	102.3	115.8	119.6	129.9	138.6
Sarmiento	71.9	90.4	94.0	96.7	99.2	102.3	109.2	116.8	122.4
Tojo	77.9	90.9	96.1	100.1	103.8	110.1	119.4	126.6	132.2

Tabla 15. Valores de A (s⁻¹) obtenidos para las muestras estudiadas

Muestra	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Astillas de eucalipto	2.9E+07	2.3E+07	1.7E+07	1.3E+07	1.0E+07	8.2E+06	7.6E+06	6.9E+06	5.5E+06
Astillas de madera	4.2E+07	2.6E+07	1.8E+07	1.3E+07	1.0E+07	6.9E+06	7.5E+06	7.0E+06	5.7E+06
Briqueta	3.9E+07	2.4E+07	1.7E+07	1.3E+07	1.0E+07	8.3E+06	7.7E+06	7.2E+06	5.9E+06
Carbón vegetal	6.5E+07	4.6E+07	3.3E+07	2.7E+07	2.3E+07	2.0E+07	1.8E+07	1.5E+07	1.2E+07
Cardo	1.9E+07	2.1E+07	1.6E+07	1.2E+07	9.9E+06	8.1E+06	7.5E+06	7.3E+06	6.0E+06
Cáscara de almendra	3.7E+07	2.3E+07	1.6E+07	1.3E+07	1.0E+07	9.1E+06	9.2E+06	8.8E+06	7.6E+06
Cáscara de arroz	3.6E+07	2.3E+07	1.6E+07	1.2E+07	9.7E+06	8.2E+06	7.7E+06	7.0E+06	5.8E+06
Cáscara de cacao	2.9E+07	2.0E+07	1.5E+07	1.2E+07	9.7E+06	1.0E+07	9.9E+06	8.7E+06	7.3E+06
Cáscara de café	3.1E+07	2.1E+07	1.5E+07	1.2E+07	9.6E+06	8.5E+06	8.8E+06	7.7E+06	6.1E+06
Cáscara de piñón	2.1E+07	2.4E+07	1.7E+07	1.3E+07	1.0E+07	9.6E+06	1.0E+07	9.9E+06	9.0E+06
Grano de trigo	1.8E+07	2.3E+07	1.6E+07	1.1E+07	8.8E+06	7.0E+06	6.8E+06	7.6E+06	7.1E+06
Harina de granilla de uva	2.3E+07	2.1E+07	1.7E+07	1.4E+07	1.3E+07	1.2E+07	1.2E+07	1.1E+07	8.9E+06
Hoja de piña	2.3E+07	2.3E+07	1.6E+07	1.3E+07	1.0E+07	8.8E+06	8.5E+06	7.3E+06	5.6E+06
Hojas de manzano	2.9E+07	2.0E+07	1.4E+07	1.1E+07	9.4E+06	9.2E+06	9.1E+06	8.1E+06	6.8E+06
Hueso de aceituna	3.0E+07	2.3E+07	1.6E+07	1.2E+07	1.0E+07	8.7E+06	8.9E+06	8.9E+06	8.5E+06
Mazorca de maíz	4.2E+07	2.2E+07	1.5E+07	1.1E+07	8.9E+06	7.4E+06	7.0E+06	6.5E+06	5.5E+06
Miscanto	2.6E+07	2.0E+07	1.5E+07	1.1E+07	9.3E+06	8.8E+06	9.3E+06	8.3E+06	6.5E+06
Orujillo de vid	3.1E+07	2.2E+07	1.5E+07	1.2E+07	1.0E+07	1.1E+07	1.1E+07	1.0E+07	1.2E+07
Orujillo de vid extractado	3.3E+07	2.0E+07	1.5E+07	1.2E+07	1.0E+07	1.0E+07	1.0E+07	9.4E+06	7.8E+06
Poda de monte bajo	1.5E+07	2.2E+07	1.6E+07	1.2E+07	1.1E+07	9.9E+06	9.2E+06	8.1E+06	6.7E+06
Poda de olivo	2.2E+07	2.2E+07	1.6E+07	1.2E+07	1.0E+07	8.8E+06	8.5E+06	7.7E+06	6.3E+06
Péllets de hoja de piña y pino	2.3E+07	2.3E+07	1.6E+07	1.2E+07	1.7E+07	8.7E+06	8.4E+06	8.0E+06	7.3E+06
Péllets de madera	3.9E+07	2.4E+07	1.7E+07	1.3E+07	1.0E+07	8.5E+06	8.5E+06	8.5E+06	7.6E+06
Péllets de paja	3.5E+07	2.2E+07	1.5E+07	1.1E+07	8.8E+06	7.4E+06	7.2E+06	6.7E+06	5.7E+06
Péllets de remolacha	3.6E+06	1.9E+07	1.4E+07	1.1E+07	9.5E+06	8.0E+06	8.3E+06	8.1E+06	7.1E+06
Residuos de pimiento	2.3E+07	1.8E+07	1.4E+07	1.2E+07	1.0E+07	1.1E+07	1.0E+07	9.2E+06	7.8E+06
Sarmiento	2.4E+07	2.2E+07	1.6E+07	1.2E+07	9.4E+06	7.8E+06	7.3E+06	6.6E+06	5.3E+06
Tojo	3.0E+07	2.3E+07	1.7E+07	1.3E+07	1.1E+07	9.8E+06	9.5E+06	8.4E+06	6.7E+06

5.3 EXTENSIÓN HACIA LA SIMULACIÓN DE UNA CALDERA PILOTO EMPELANDO SOFTWARE CFD-FLUENT:

5.3.1 Antecedentes

La *dinámica computacional de fluidos* (CFD, por su acrónimo en inglés) es la técnica que permite simular el movimiento de fluidos y otros fenómenos asociados empleando un software informático, tanto para su aplicación a nivel industrial, como para enseñanza o investigación. Proporciona información complementaria detallada sobre parámetros difíciles de medir de forma experimental, y con su uso se reducen el número de réplicas experimentales necesarias, cuándo estas medidas son posibles, y además, su tiempo y coste de desarrollo, también permite reproducir condiciones difíciles de obtener experimentalmente o peligrosas con un nivel de detalle prácticamente ilimitado. Obviamente este tipo de software también presenta inconvenientes; así la información proporcionada por una simulación de este tipo, es correcta o errónea en la medida que los datos (y otros parámetros y ajustes del programa empleado) proporcionados por el usuario lo sean. Es imprescindible, por tanto, el conocimiento detallado del tema a abordar, así como una formación suficiente en dinámica de fluidos y la interpretación de resultados “guía” experimentales, que permitan confirmar o descartar los resultados obtenidos mediante simulación. Además es un software costoso, lo que aleja su uso de la investigación de recursos limitados y que requiere ordenadores con una elevadísima potencia de cálculo en el caso de estructuras complejas. Finalmente los propios modelos empleados, en algunos casos como combustión o turbulencia en fluidos, presentan limitaciones intrínsecas, que limitan la exactitud del cálculo.

Este tipo de software basa sus cálculos en las ecuaciones diferenciales en derivadas parciales de Navier y Stokes, que definen la velocidad y presión de un fluido en cualquier punto, particularizándose cada caso por las condiciones de contorno y valores iniciales. Son ecuaciones complejas que, excepto en casos muy elementales, no pueden ser resueltas analíticamente, por lo que se requiere elevada potencia de cálculo para resolverlas numéricamente. El uso de software CFD queda, por tanto, descartado para casos donde se hayan encontrado simplificaciones adecuadas (golpe de ariete o pérdida de carga en tuberías), así como para sistemas muy extensos, no pudiéndose, en este momento, simular una planta industrial completa, por ejemplo, aunque sí podría estudiarse por partes integrables. Para resolver numéricamente las ecuaciones de

Navier-Stokes planteadas (además de los fenómenos de turbulencia asociados), el software CFD empelado, en este caso ANSYS-FLUENT, emplea discretización numérica de las ecuaciones diferenciales mediante el método de volúmenes finitos [UNIOVI 2006].

Sus usos más tradicionales son la realización de estudios aerodinámicos de vehículos (coches, barcos, aviones, ...), la optimización de molinos eólicos, diseño de motores de combustión y turbomáquinas (bombas, ventiladores, compresores o turbinas), diseño de equipos de procesos físicos y químicos (reactores, sedimentadores, cambiadores de calor,...), desarrollo de sistemas de calefacción y refrigeración, predicción meteorológica y en general cualquier operación que necesite un conocimiento detallado de la dinámica de fluidos para obtener un nivel refinado de precisión en los resultados, como puede ser el diseño de calderas de combustión. En este punto del trabajo hemos asumido las dificultades de expresar e implantar esta metodología cara a la confirmación del proyecto marco en el que esta tesis se inscribe.

5.3.2 Aplicación a reactores de combustión

El hecho de que el software CFD en general, y ANSYS-FLUENT en particular tengan las exigencias de inversión y manejo ya señaladas, no excluye que sea un sistema en progresiva implantación en la actualidad. En el campo de aplicaciones de la biomasa cada vez aparecen referenciados más trabajos que aplican esta técnica a procesos más o menos concretos. De esta forma Wu [2013] la aplica para predecir el comportamiento de diversos tipos de bio-reactores empleados en la producción de metano e hidrógeno, Antonopoulos [2012] a un sistema de gasificación de residuos agrícolas de 500 kW y Zhang [2013] lo emplea como herramienta predictiva del comportamiento de un sistema de co-combustión de cáscara de avena y carbón en lecho fluidizado. Holtmeyer [2012] estudia la influencia del tamaño de partículas de biomasa en la longitud de llama y formación de NO durante un proceso de co-combustión con carbón. Black [2013] emplea software CFD para prever el comportamiento de una planta energética de 500 MW de co-combustión de carbón y biomasa y Li [2012] estudia un novedoso sistema de co-combustión de carbón pulverizado y biomasa torrefactada, analizando el funcionamiento de la caldera y las emisiones de CO₂ y NO_x. Otros campos a los que puede aplicarse este tipo de simulación con éxito son a los puramente dinámicos, así Dastoori [2013] realizó un análisis de trayectorias de partículas de combustión y

determinó la eficacia de instalar diversos precipitadores electrostáticos para eliminarlas, Duffy [2013] estudió la formación de canales en lechos fijos de combustión y Weber [2013] y Borello [2013] estudiaron fenómenos de deposición de cenizas (slagging y fouling) en sistemas de combustión aplicando submodelos al programa global CFD.

En cuanto a combustión en lecho fijo o de parrillas, que es el más concernido este trabajo, se encontró información de gran valor en bibliografía. Así Mehrabian [2012] propone un complejo y detallado modelo de combustión en lecho fijo, diferenciando las 3 fases de secado, pirolisis y conversión del char, en el proceso global de reacción, ya comentado en un apartado anterior, destacando la complejidad de la tercera de las fases. Para la pirolisis obtiene las constantes cinéticas por TG, siguiendo el orden de reacción 1, como sucede en nuestro caso. Plantea reacciones y subrutinas para el cálculo de CO, CO₂, H₂O, H₂ y C_xH_y (entre ellos CH₄, ligeros y pesados) y valida el modelo respecto a los resultados obtenidos en un reactor experimental de un solo péllet.

Los problemas detectados para predecir el comportamiento de la reacción heterogénea, también son descritos por Collanzo [2012] en su trabajo, en el que trata de simular la reacción en el lecho y el espacio existente sobre él en una caldera. Por su parte Djurovic [2012] aprovecha un modelo genérico de combustión de FLUENT para proponer la simulación de una caldera de biomasa a partir de los datos de análisis elemental e inmediato y calorimétrico (PCS) del combustible empleado, el flujo másico del mismo y el de aire comburente. Menghini [2008] realiza un modelizado tipo CSTR a una caldera de lecho fijo, centrándose en la optimización geométrica de los combustores, para mejorar la relación aire primario/aire secundario y el exceso total de aire, de forma que se mejore el rendimiento, la temperatura de llama y las emisiones gaseosas. Para ello emplea un sistema bastante semejante a la caldera piloto descrita en este trabajo, con termopares para la medida de temperaturas y analizador de gases para determinar los gases de salida. Shiehnejadhesar [2013] trata así mismo, la importancia de la optimización de la alimentación de aire secundario para reducir emisiones de CO y su diseño geométrico, estudiando tanto el ángulo de entrada de aire como la sección de la boquilla. Chaney [2012] realiza un review en el que separa la reacción en dos partes, por un lado la modelización en fase gas, estudiado mediante CFD y por otro la reacción en el lecho fijo que desarrolla de forma experimental. Aporta subrutinas de usuario programables en C++ y acoplables a un programa CFD principal para determinar la descomposición de péllets y las interacciones en fase gas. Propone distintas

estequiometrias de reacción biomasa/oxígeno y evalúa la alimentación de aire secundario. Finalmente Yin [2008] en otro review expone diversos modelos para optimizar la alimentación aire primario/secundario, así como para predecir emisiones de NO_x , HCl , SO_x , partículas y metales pesados, deposiciones y corrosión.

5.3.3 Aplicación y proyección

La realización de este campo dentro de los límites de esta tesis pueden verse como un primer paso para llegar a cotas más complejas, que serían la proposición y confirmación experimental de modelos de combustión. Ese objetivo, a completar en el futuro, tiene varias complicaciones, la primera de ellas es la propia estequiometría de reacción, pues es tremendamente complicado, establecer en rigor suficiente la fórmula molecular equivalente del combustible empleado, saliéndose de aproximaciones, más o menos acertadas, tomadas a partir del análisis elemental del mismo, válidas para estimaciones termodinámicas pero más insatisfactorias para estimaciones cinetoquímicas. Además, presentar un modelo aproximado de una reacción en la que intervienen cientos de reacciones intermedias, incluso sin tener en cuenta la emisión de gases, deposiciones, corrosión u otros problemas, ya referenciados a la hora de simular la fase heterogénea de la reacción (conversión de char), sobre los que se basa la investigación presente y futura de este grupo, justifica la extensión de lo aquí hecho al trabajo que tendrá continuidad en la tesis de Ana Fernández.

Se ha limitado el objetivo de este trabajo a formular una analogía para simular de forma rápida y sencilla, sin requerir demasiada potencia de cálculo, la combustión de biomasa en la caldera piloto para comprobar que la fluidodinámica supuesta es correcta en esas condiciones, es decir, que no hay puntos muertos, ni recirculación de gases, ni puntos calientes o fríos en el reactor.

Para ello se ha comenzado por dibujar la caldera en GAMBIT con un mallado fino para tener resolución en la caracterización de los fenómenos que ocurren en ella, (figura 62) y que se traslada a FLUENT. Debido a la ausencia de modelo de combustión propio mínimamente fiable, la reacción se simula aprovechando uno de los paquetes predefinidos de FLUENT, considerando la parrilla una placa calefactora con potencia semejante a la que aporten 150g de pellets de PCS conocido, por la que fluyen volátiles de madera con características conocidas y expuestas en la tabla 10. Por dos entradas

practicadas en la carcasa se inyectan sendas dos corrientes de aire (primario y secundario) en las cantidades óptimas iniciales determinadas en el apartado anterior.

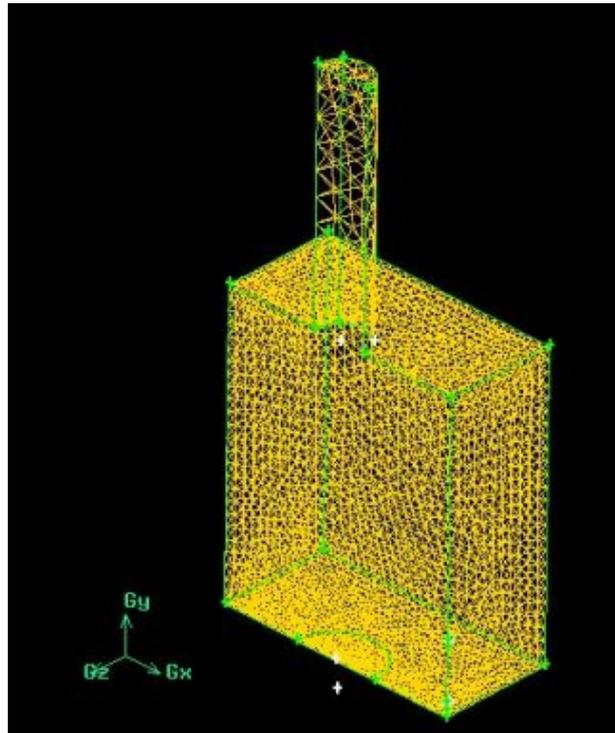


Figura 62. Mallado de la caldera, realizado en Gambit

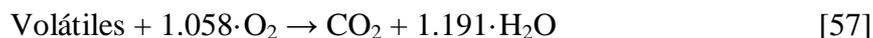
En primer lugar se fija el tipo de solver a emplear (3D), se importa a FLUENT el mallado realizado en GAMBIT y se comprueba para que no haya errores. El tamaño del mallado en este caso se refleja en la tabla 16.

Tabla 16. Características del mallado realizado

Levels	Cells	Faces	Nodes	Partitions
0	32288	68559	7497	1

FLUENT nos informa de que el mallado es correcto, con 1 zona de celdas y 8 caras. A partir de este momento se comienzan a definir las propiedades de cálculo que se consideran más adecuadas para el sistema planteado. Así se define el algoritmo de resolución (*solver*), utilizando el modelo de tiempo *unsteady* y se indica que se emplee la ecuación de energía en el modelo energético, ya que interesa conocer la distribución de temperaturas. Como modelo de viscosidad se elige el *k-epsilon* estándar con las constantes facilitadas por la base de datos de FLUENT, que es lo habitualmente empleado en bibliografía y como modelo de radiación el P1 [Rodríguez Lastra 2010]. Se define un modelo multi-especie de transporte y reacciones volumétricas, empelando como material de mezcla volátiles de madera más aire, predefinido en FLUENT. El

modelo de turbulencia fijado es el de *ratio finito/disipación Eddy*. Estas condiciones predefinen la reacción:

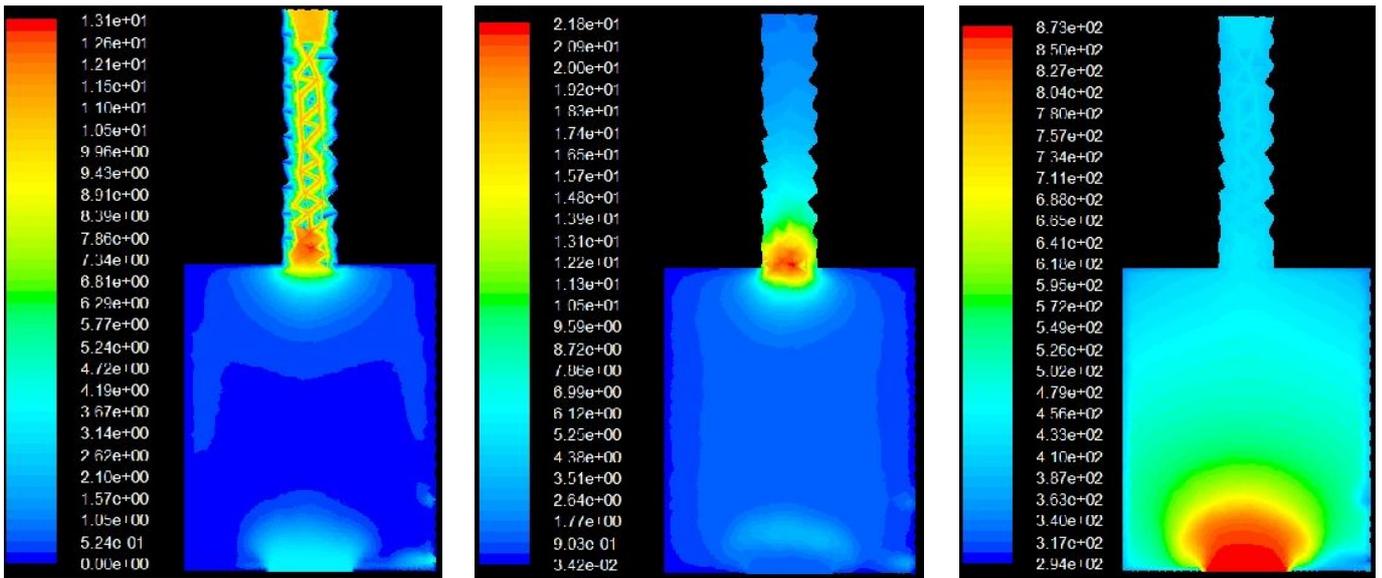


En ausencia de otro mecanismo mejor se acepta este, fijando las constantes cinéticas obtenidas en apartados anteriores para péllets de madera ($E_a = 9.94 \cdot 10^7$ J/kmol y $A = 1.45 \cdot 10^7$ s⁻¹; ambos valores medios para la fase de pirolisis de la reacción, entre un 10 y un 60% de conversión). A continuación se fijan las condiciones de contorno, donde se determina la “función” de cada parte de la caldera, así las partes sólidas (paredes laterales y chimenea) realizan mera función de paredes de acero, material fijado en la base de datos de FLUENT, la parte superior de la chimenea de salida de presión, las entradas de aire primario y secundario de entrada de flujo y la zona de combustión del combustible será una placa calórica donde entrar  una corriente de volátiles a la temperatura de llama medida en experimentos realizados. En la tabla 17 se resumen los datos introducidos:

Tabla 17. Valores introducidos para la simulación

Entrada	Velocidad (m/s)	Composición	Temperatura (�C)
Aire primario	5.30	21 % (O ₂)	21
Aire secundario	2.12	21 % (O ₂)	60
Combustible	3.62	82 % (MV)	600

En la figura 63 se exponen gráficamente los resultados obtenidos para los contornos de temperatura, velocidad y turbulencia que a continuación se discuten. En la imagen a) se representan los contornos de velocidad en el interior de la caldera. Como se aprecia, el movimiento de fluidos es muy homogéneo y simétrico, va aumentando progresivamente al aproximarse al embudo que forma la chimenea, donde aumenta considerablemente pero sin que haya reflujos perjudiciales para la combustión. El aumento de la velocidad en la zona central de la chimenea indica que el diseño y longitud son correctos para permitir la salida de humos. La imagen b) es análoga pero obtenida para la turbulencia esperada en la caldera, la conclusión es semejante a la anterior, se observa una gran simetría, con valores elevados en las entradas de flujo (aire primario, secundario y placa quemadora), pero que se distribuyen muy homogéneamente a lo largo de toda la caldera. Se aprecia una importante turbulencia, como es lógico, en el embudo que supone a entrada a la chimenea pero rápidamente vuelve a un flujo más pausado que permite la salida de los gases de combustión al exterior.



a) Velocidad

b) Turbulencia

c) Temperatura

Figura 63. Contornos de velocidad, turbulencia y temperatura obtenidos

Se adjunta también la imagen c) semejante, pero realizada para el estudio de temperaturas, en la que se advierte una distribución muy homogénea de las mismas a lo largo de toda la caldera, obteniéndose valores próximos a los 500-600°C a lo largo de toda la caldera, lo cual es muy positivo para colocar en el futuro un sistema de cambiadores de calor, como se tiene pensado. Como nota negativa, cabe destacar que la salida de humos es demasiado elevada, por lo que habría que idear un sistema de refrigeración para los mismos.

Así, tras estudiar detenidamente la fluidodinámica de la caldera que se dispone mediante el programa de simulación ANSYS-FLUENT puede concluirse que el diseño es adecuado para realizar futuros experimentos de combustión.

Por otro lado, en la figura 64 se adjuntan algunas imágenes obtenidas para las posibles emisiones gaseosas en las condiciones planteadas para la simulación actual. La imagen a), correspondiente las emisiones de O₂ en los gases de salida indica que exceptuando en las entradas de aire primario y secundario, donde se dan las máximas concentraciones y en la placa de combustión donde bajan drásticamente, en la zona de la caldera de salida de humos la concentración está entre un 5 y un 8% de forma casi constante, lo que indica un exceso de aire de entrada de entre un 20 y un 40%, lo que concuerda aceptablemente con los límites aproximados de excesos óptimos disponibles en bibliografía, y con los cálculos previos expuestos en el apartado 1 de este capítulo. Las imágenes b) y c) facilitan datos de emisiones de CO₂ y NO_x producido

térmicamente, respectivamente. A estos datos hay que darles un valor relativo, pues realmente no se está simulando una reacción de combustión con reacción propia, lo cual se deja abierto como una línea de trabajo futura de este grupo, si no un calentamiento de gases volátiles procedentes de madera. Aún así ambos datos son muy bajos, excesivamente bajos quizá, lo que indica, que a falta de experimentos y simulaciones más concisas en este aspecto, a priori el proyecto planteado y la forma de desarrollar tanto la caldera como el sistema de combustión, parecen adecuados.

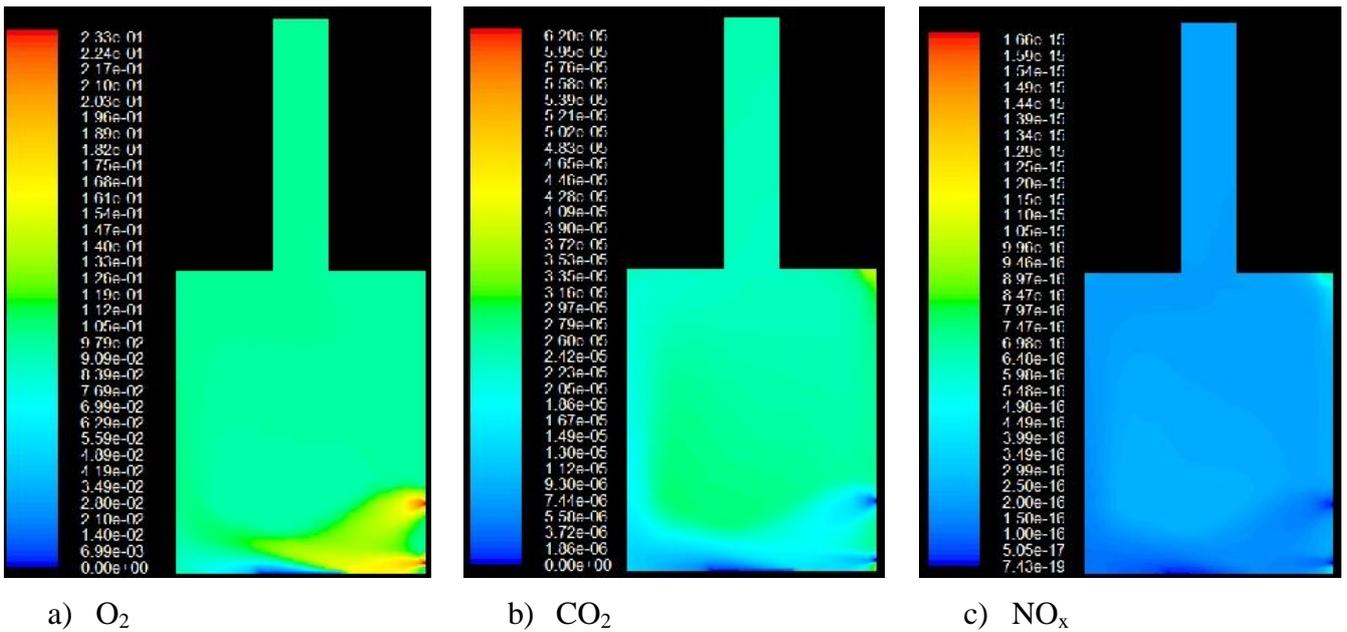


Figura 64 - Contornos de O₂, CO₂ y NO_x.

5.4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO

Antonopoulos S, Karagiannidis A, Gkouletsos A, Perkoulidis G. 2012. Modelling of a downdraft gasifier fed by agricultural residues I. *Waste Management* 32; 710–718.

ASTM. 2007. Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry. ASTM E-1641.

Bahng MK, Mukarakate C, Robichaud DJ, Nimlo MR. 2009. Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing: A review. *Analytica Chimica Acta* 651:117-138.

Black S, Szuhánszki J, Pranzitelli A, Ma L, Stanger PJ, Ingham DB, Pourkashanian M. 2013. Effects of firing coal and biomass under oxy-fuel conditions in a power plant boiler using CFD modeling. *Fuel* 113; 780–786.

- Borello D, Venturini P, Rispoli F, Saavedra GZR. 2013. Prediction of multiphase combustion and ash deposition within a biomass furnace. *Applied Energy* 101;413–422.
- Cai J, Chen Y. 2012. Iterative linear integral isoconversional method: Theory and application. *Bioresource technology*. 103; 309-312.
- Chaney J, Liu H, Li J. 2012. An overview of CFD modelling of small-scale fixed-bed biomass pellet boilers with preliminary results from a simplified approach. *Energy Conversion and Management* 63; 149–156.
- Collazo J, Porteiro J, Patiño D, Granada E. 2012. Numerical modeling of the combustion of densified wood under fixed-bed conditions. *Fuel* 93; 149–159.
- Dastoori K, Makin B, Kolhe M, Des-Roseaux M, Conneely M. 2013. CFD modelling of flue gas particulates in a biomass fired stove with electrostatic precipitation. *Journal of Electrostatics* 71; 351-356.
- Djurovic D, Nemoda S, Dakic D, Adzic M, Repic B. 2012. Furnace for biomass combustion – Comparison of model with experimental data. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 55; 4312–4317.
- Duffy NTM, Eaton JA. 2013. Investigation of factors affecting channelling in fixed-bed solid fuel combustion using CFD. *Combustion and Flame* 160; 2204–2220.
- Fang MX, Shen DK, Li YX, Yu CJ, Luo ZY, Cen KF. 2006. Kinetic study on pyrolysis and combustion of wood under different oxygen concentrations by using TG-FTIR analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 77:22–27.
- Font R, Molto J, Egea S, Conesa JA. 2011. Thermogravimetric kinetic analysis and pollutant evolution during the pyrolysis and combustion of mobile phone case. *Chemosphere* In press
- Gangavati PB, Safi MJ, Singh A, Mishra IM. 2005. Pyrolysis and thermal oxidation kinetics of sugar mill press mud. *Thermochimica Acta* 428:63-70.
- Gil MV, Casal D, Pevida C, pis JJ, Rubiera F. 2010. Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion. *Bioresource Technology* 101; 5601-5608.
- Holtmeyer ML, Kumfer BM, Axelbaum RL. 2012. Effects of biomass particle size during cofiring under air-fired and oxyfuel conditions. *Applied Energy* 93; 606–613.

- Jankovic B, Kolar-Antic L, Smiciklas I, Dimovic S, Arandjelovic D. 2009. The non-isothermal thermogravimetric tests of animal bones combustion. Part. I. Kinetic analysis. *Thermochimica Acta*.495:129-138.
- Jones JM, Pourkashanian M, Williams A, Hainsworth D. 2000. A comprehensive biomass combustion model. *Renewable Energy* 19; 229-234.
- Li J, Brzdekiewicz A, Yang W, Blasiak W. 2012. Co-firing based on biomass torrefaction in a pulverized coal boiler with aim of 100% fuel switching. *Applied Energy* 99; 344–354.
- Márquez M. 2005. *Combustión y quemadores*. NP NovaProductiva-Marcombo SA. Barcelona, España.
- Mehrabian R, Zahirovic S, Scharler R, Obernberger I, Kleditzsch S, Wirtz S, Scherer V, Lu H, Baxter LL. 2012. A CFD model for thermal conversion of thermally thick biomass particles. *Fuel Processing Technology* 95; 96–108.
- Menghini D, Marra FS, Allouis C, Beretta F. 2008. Effect of excess air on the optimization of heating appliances for biomass combustion. *Experimental Thermal and Fluid Science* 32; 1371–1380.
- Miranda T, Román S, Montero I, Nogales-Delgado S, Arranza JI, Rojas CV, González JF. 2012. Study of the emissions and kinetic parameters during combustion of grape pomace: Dilution as an effective way to reduce pollution. *Fuel Process Technology* 103; 160-165.
- Munir S, Daood SS, Nimmo W, Cunliffe AM, Gibbs BM. 2009. Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. *Bioresource Technology* 100; 1413-1418.
- Otero M, Calvo LF, Gil MV, García AI, Morán A. 2008. Co-combustion of different sewage sludge and coal: A non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis. *Bioresource Technology* 99; 6311-6319.
- Pizarro C, Bueno JL, Lavín AG. 2008. Diseño y selección de equipos para combustión de biomasa (I). *Energía*. 206; 82-88.
- Pizarro C, Bueno JL, Lavín AG. 2008. Diseño y selección de equipos para combustión de biomasa (II). *Energía*. 208; 90-96.

- Ramajo-Escalera B, Espina A, García JR, Sosa-Arno JH, Nebra SA. 2006. Model-free kinetics applied to sugarcane bagasse combustion. *Thermochimica Acta* 448; 111-116.
- Rangel N, Pinto C. 2011. Kinetic and diffusive data from batch combustion of wood chars in fluidized bed. *Biomass and Bioenergy* in press
- Reina-Hernández J, Velo E, Puigjamer-Corbella L. 2010. Estudio cinético del aprovechamiento de maderas residuales (I): Estudio de la reactividad de la madera en atmósfera oxidante. *Ingeniería Química*. 483; 94-100.
- Rodríguez Lastra M. 2010. Simulación de la combustión en una caldera de central térmica. Trabajo DEA. Universidad de Oviedo.
- Sánchez ME, Otero M, Gómez X, Morán A. 2009. Thermogravimetric kinetic analysis of the combustion of biowastes. *Renewable Energy*. 34; 1622-1627.
- Sebastián-Nogués F; García-Galindo D; Rezeau A. 2010. Energías renovables-Energía de la biomasa Volumen I. Prensas Universitarias de Zaragoza. Zaragoza, España.
- Shen DK, Gu S, Luo KH, Bridgewater AV, Fang MX. 2009. Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment. *Fuel*. 88; 1024-1030.
- Shiehnejadhesar A, Schulze K, Scharler R, Ingwald Obernberger. 2013. A new innovative CFD-based optimisation method for biomass combustion plants *Biomass and Bioenergy*. 53; 48-53.
- UNIOVI. 2006. FLUENT-Prácticas de simulación numérica en mecánica de fluidos. Área de mecánica de fluidos. Universidad de Oviedo
- Van Loo S; Koppejan J. 2010. The handbook of biomass combustion and co-firing. Earthscan. Londres.
- Weber R, Mancini M, Schaffel-Mancini N, Kupka T. 2013. On predicting the ash behaviour using Computational Fluid Dynamics. *Fuel Processing Technology* 105; 113–128.
- Wu B. 2013. Advances in the use of CFD to characterize, design and optimize bioenergy systems. *Computers and Electronics in Agriculture* 93; 195–208.

Zhang X, Ghamari M, Ratner A. 2013. Numerical modeling of co-firing a light density biomass, oat (*Avena sativa*) hulls, and chunk coal in fluidized bed boiler. *Biomass and Bioenergy*. 56; 239-246.

Zhaosheng Y, Xiaoqian M, Liu A. 2008. Kinetic studies on catalytic combustion of rice and wheat straw under air- and oxygen-enriched atmospheres, by using thermogravimetric analysis. *Biomass and Bioenergy*. 32; 1046-1055.

6. APLICACIÓN DE CONOCIMIENTOS ADQUIRIDOS A UNA CALDERA DOMÉSTICA DE BIOMASA

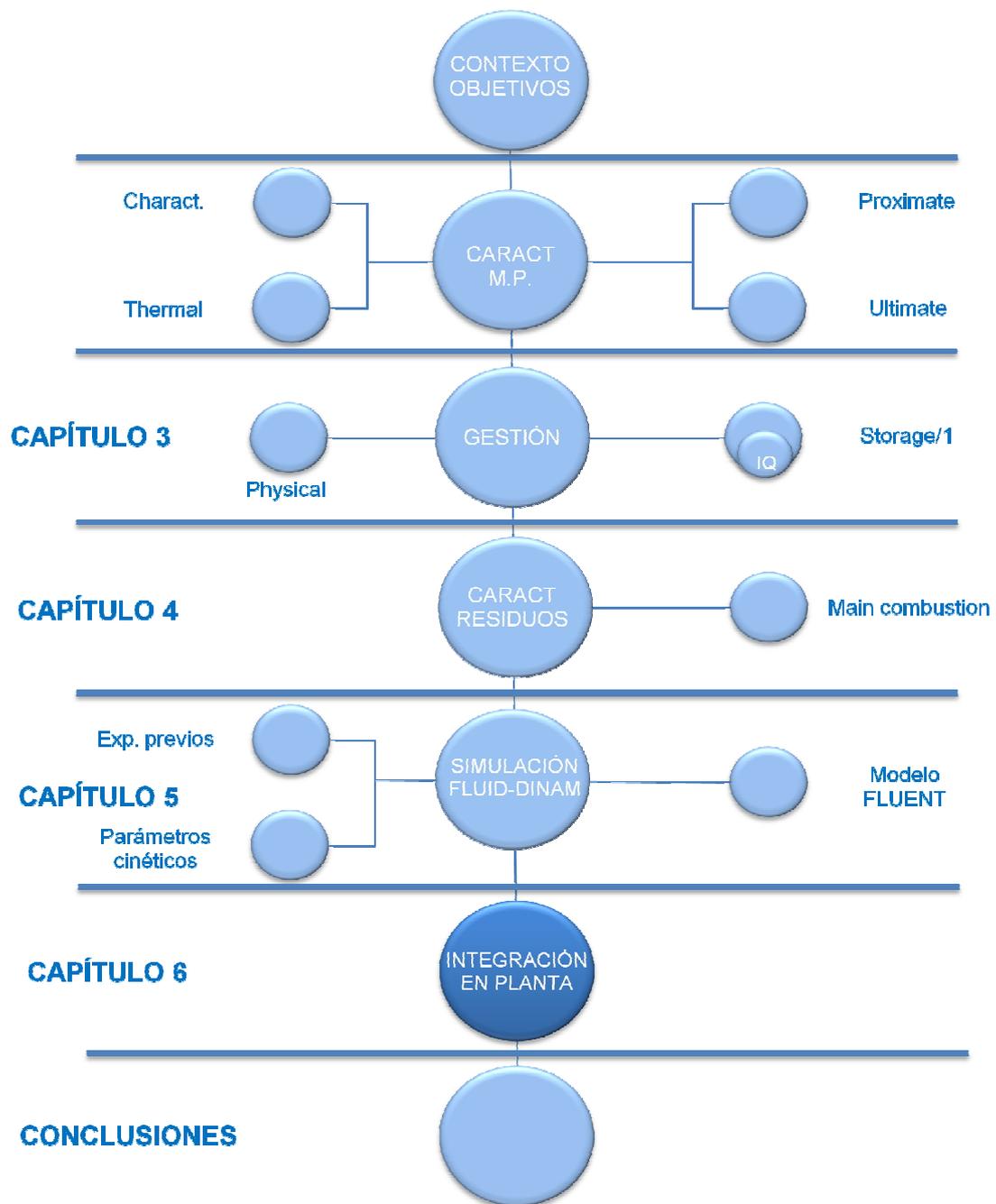


Figura 65. Situación general en el contexto de la tesis (VI)

6.1. DESCRIPCIÓN DE LA INSTALACIÓN

El último capítulo de este trabajo, se dedica a exponer la aplicación de gran parte del conocimiento adquirido, y descrito es fases previas, sobre una caldera doméstica de biomasa, para realizar un exhaustivo control y mejora de las prestaciones de la misma, que era el objetivo inicial del proyecto singular estratégico ARFRISOL que ha servido de marco y soporte para la realización de esta tesis. El equipo monitorizado fue un caldera modelo LASIÁN BioSystem 105, de 105 kW de potencia nominal, situada en el edificio contenedor-demostrador del proyecto ARFRISOL, perteneciente a la empresa Fundación Barredo, arrendado a TST (TunnelSafeTesting) y situado en San Pedro de Anes, Noreña-Asturias. Esta caldera comercial, seleccionada de acuerdo a los requisitos del proyecto, está diseñada para soportar el consumo de total de calefacción y agua caliente sanitaria (ACS) de un edificio de 5 oficinas con cafetería, sala de reuniones y salón de actos, distribuidos en 3 pisos con unos 500m² de planta. La alimentación del combustible se realiza de manera automática mediante dos tornillos sin-fin en paralelo desde 2 depósitos tipo “big-bag” situados en una sala anexa. Además existe un ciclón a la salida de la caldera para eliminar partículas inquemadas.

Una imagen general de la caldera se aprecia en la figura 66:



Figura 66. Vista de la caldera, ciclón, sin-fines de alimentación, acumulador de agua caliente y búnkeres con big-bags.

Nuestras actuaciones, de las que el autor de esta tesis fue responsable inmediato, tenían la finalidad de optimizar, o mejorar en la medida de lo posible, sus prestaciones, esto implica reducir las emisiones gaseosas contaminantes, la producción de residuos sólidos y el consumo de combustible, sin que ello repercutan negativamente en la potencia desarrollada, aumentando, por tanto el rendimiento del proceso. Sobre un sistema comercial cerrado como el descrito, sólo puede actuarse sobre la entrada de aire y de combustible (modificando, por tanto, la relación combustible/comburente) así como la

relación de aire primario y secundario introducidos. La eficacia de esta operación se evalúa mediante el seguimiento de varios parámetros de combustión (temperaturas y gases de salida, principalmente), previa selección los puntos de medida más indicados. En este caso fueron cinco puntos de medida de temperaturas mediante sondas termopares (ida y retorno de agua, salida de humos de la caldera, salida del ciclón y chimenea) y un sistema de almacenamiento de datos Testo 175-T3 (con 2 puertos de medición) y 177-T4 (con 4 puertos de medición), así como 2 posibles puntos de medida de gases de combustión y opacidad (salida de humos de la caldera y chimenea), que se detallan en la figura 67. Los datos de flujo de agua y medida de potencia son tomados del sistema de control de la propiedad.

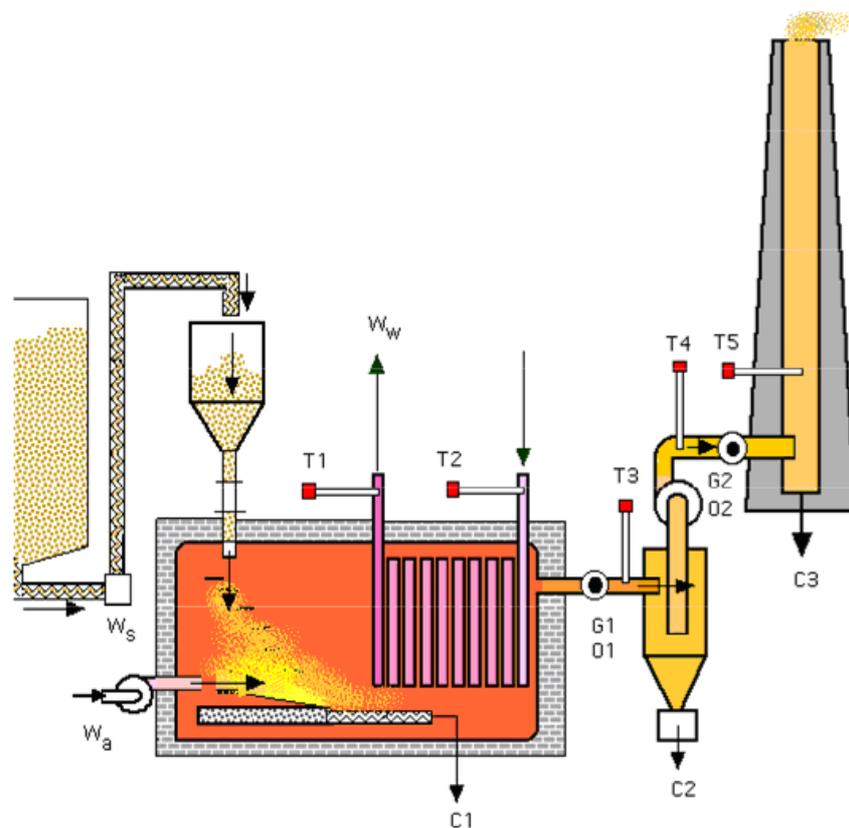


Figura 67. Puntos de medida tomados en el sistema

Donde:

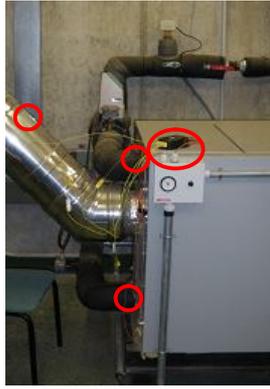
Ti = puntos de medida de temperatura

Gi = puntos de medida de gases de salida

Ci = puntos de toma de muestras de residuos

Wi = medidas de caudales de alimentación (Ws es el flujo de combustible, Wa el flujo de aire comburente y Ww el de fluido caloportador, agua en este caso).

La figura 68, ilustra la situación real de los puntos de medida en la instalación.



a) Data-logger conectado a ida y retorno de agua y salida de humos.



b) Data-logger conectado a la chimenea y toma de muestra para análisis de gases y opacidad.



c) Data-logger conectado a la chimenea y punto de muestra para opacidad.



d) Analizador de gases conectado a la chimenea.

Figura 68. Puntos de medida en la instalación.

El procedimiento de trabajo consistió en probar diferentes relaciones de alimentación de aire primario y secundario, actuando manualmente sobre sus respectivas trampillas de entrada e ir siguiendo la evolución de gases de combustión y temperaturas en la salida mediante el sistema de medida anteriormente descrito, así como un control del caudal de combustible consumido y de la potencia generada por la caldera, para determinar su eficacia. Simultáneamente se fueron recogiendo muestras de combustibles y residuos que fueron periódicamente analizadas, para conocer la calidad del combustible alimentado a la caldera y observar cambios composicionales en los residuos que sirviesen como herramienta para determinar la calidad del proceso de combustión.

6.2. MODIFICACIONES LLEVADAS A CABO EN LA ALIMENTACIÓN DE AIRE EN LA CALDERA

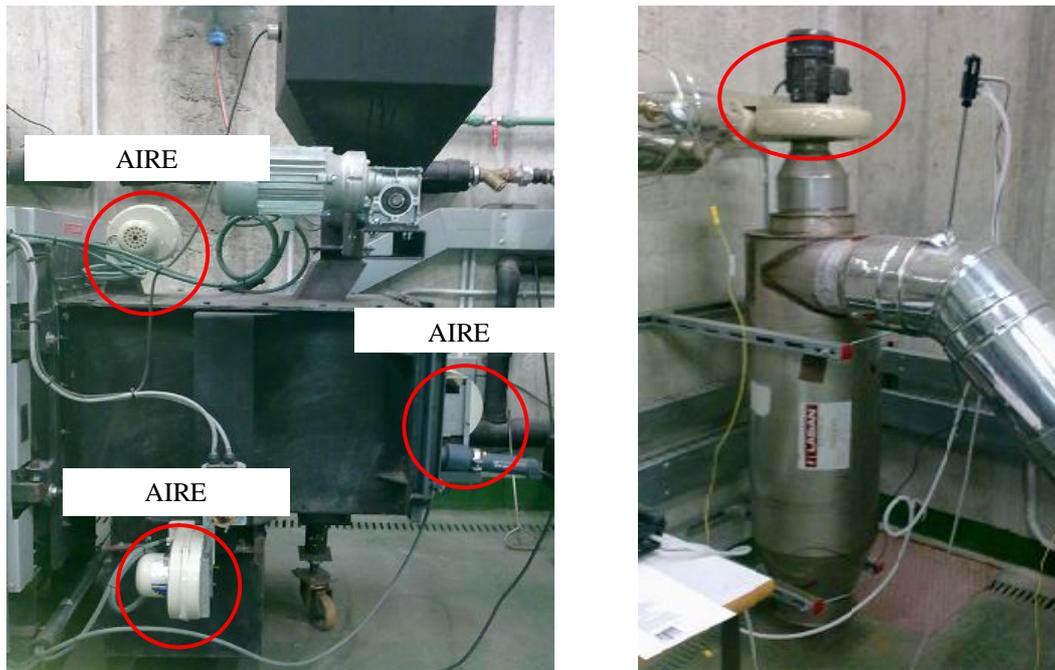
Aún a perjuicio de que en una extensión de este proyecto se propuso disponer de una mayor capacidad de intervención en la caldera destinada a combustión de biomasa, en esta fase y de acuerdo con las condiciones de contrato, sólo fueron posibles las actuaciones aquí descritas.

Las modificaciones realizadas se centraron en variar el caudal de aire de entrada por cada una de las tres soplantes disponibles en la caldera, primario, secundario y terciario, cuya función es la siguiente:

- Aire primario: situado anexo al decapador que inicia el encendido de la biomasa en el hogar. Su función es suministrar el aire necesario para la combustión. La potencia de dicha soplante es de 50 W.
- Aire secundario: situado sobre el cuerpo de la caldera, en la parte superior del hogar y próximo a los cambiadores de salida. Tiene la doble función de mantener la combustión de gases inquemados, así como impulsarlos para evitar su acumulación en el hogar. Su potencia es de 10 W.
- Aire terciario: no siempre existe en este tipo de calderas. Su entrada está situada bajo la parrilla de combustión, de forma que aporta el aire bajo el combustible que está quemando, avivando la combustión. Su potencia es de 10 W.

La regulación del aire de entrada se realiza mediante una serie de trampillas metálicas, mostradas en la figura 69, que no disponen de ningún sistema de control y medida.

El sistema de flujo se complementa mediante una bomba situada sobre el ciclón para aspirar los gases de combustión a la salida de los cambiadores, imprimiéndoles la velocidad necesaria para producir el impacto de las partículas contra las paredes del ciclón, reteniéndolas y separándolas eficientemente de la corriente depurada de salida. La potencia de esta bomba es de 370 W. La situación de estos elementos se expone gráficamente en la figura 70.



a) Situación de las 3 soplantes en el cuerpo de la caldera

b) Situación de la bomba de aspiración sobre el ciclón.

Figura 69. Situación de a) las soplantes y b) bomba de aspiración en el sistema



a) Trampilla de aire primario



b) Trampilla de aire secundario



c) Trampilla de aire terciario

Figura 70. Trampillas de entrada de aire primario, secundario y terciario

Una tarea preliminar consistió en calibrar las soplantes. Para ello se empleó como caudalímetro diferencial un tubo Pitot Testo de 0.5 metros de longitud, modelo 0635.2140 introducido en el tramo de chimenea que va de la caldera al ciclón, acoplado a una caja analizadora Testo 350 XL-454 apto para velocidades de 1 a 26 m/s. La tubería en la que se lleva a cabo la medida es de 0,031 m² de sección circular.

Posteriormente se realizaron más de una decena de experimentos combinando todas las variables concernidas, soplantes, bomba de aspiración y trampilla de entrada de aire a distintos niveles de apertura, tendencia en la temperatura de humos y salto térmico entre

la ida y retorno del agua de la caldera. En todos los casos se mantuvo control visual e instrumental de la llama en el hogar de la caldera, manteniendo un nivel de combustión adecuado.

Estudios previos:

- Las tres soplantes encendidas en condiciones nominales, y bomba de aspiración encendida al 100%. Velocidad de fluido: 5.5 m/s.
- Mismas condiciones anteriores, pero con todas las trampillas de entrada de aire de las soplantes abiertas al 100%. Velocidad de fluido: 5.3 m/s.
- Aire primario y secundario abiertos y terciario cerrado al 100 %. Velocidad de fluido: 5.6 m/s.
- Aire primario y terciario abiertos y secundario cerrado al 100 %. Velocidad de fluido: 5.6 m/s.
- Aire primario y terciario abiertos y primario cerrado al 100 %. Velocidad de fluido: 6.1 m/s.
- Aire primario, secundario y terciario cerrados 100%. Velocidad de fluido: 5.7 m/s.
- T^a de humos aumenta, hasta unos 219 °C. Salto térmico aumenta, hasta llegar a unos 20 °C.

Estos experimentos, ponen de manifiesto que el aire secundario y terciario a penas influyen, así que los posteriores ensayos se realizan en función del primario, cuya mayor importancia quedó confirmada.

- Aire primario totalmente cerrado, aire secundario y terciario desconectados. Velocidad de fluido: 6.1 m/s. Temperatura de humos decrece ligeramente, hasta unos 217 °C y el salto térmico se mantiene, hasta llegar a unos 20 °C. Además se detecta entrada de aire en el secundario a pesar de estar desconectado, posiblemente debido a la aspiración del ciclón.
- Aire primario abierto al 100 %, aire secundario y terciario desconectados. Velocidad de fluido: 6.8 m/s. La temperatura de humos decrece notablemente. El salto térmico decrece, hasta llegar a unos 16-17°C y se detecta entrada de aire en el secundario a pesar de estar desconectado, de nuevo debido probablemente a la aspiración del ciclón.

- Aire primario abierto al 50 %, aire secundario y terciario desconectados. Velocidad de fluido: 6.7 m/s. La temperatura de humos continúa estable respecto a la anterior. El salto térmico decrece, hasta llegar a unos 14 °C.
- Aire primario abierto al 50 %, aire secundario anulado y terciario conectado con sus trampillas abiertas. Velocidad de fluido: 6.7 m/s. Temperatura de humos aumenta hasta unos 218 °C y el salto térmico aumenta, nuevamente, hasta llegar a unos 18 °C. En este caso se aprecia una llama especialmente viva, de ello se deduce que pese al bajo caudal que mueve, la presencia del aire terciario es importante para apoyar la combustión.
- Aire primario abierto al 50 %, aire secundario y terciario conectados con sus trampillas totalmente abiertas. Velocidad de fluido: 6.7 m/s. La temperatura de humos decrece, así como el salto térmico que se sitúa en unos 16 °C.

La tabla 18 es un resumen de los resultados de caudales obtenidos considerando la sección indicada de 0,031 m²:

Tabla 18. Resultados de caudales obtenidos en las condiciones consideradas

SITUACIÓN	VELOCIDAD (m/s)	CAUDAL (m ³ /s)	CAUDAL (m ³ /h)
1	5.5	0.17	622
2	5.3	0.17	599
3	5.6	0.18	633
4	5.6	0.18	633
5	6.1	0.19	690
6	5.7	0.18	645
7	6.1	0.19	690
8	6.8	0.21	769
9	6.7	0.21	758
10	6.7	0.21	758
11	6.7	0.21	758

Los caudales horarios medidos oscilan entre los 600 y 750 m³/h, variación relativa no muy grande que indica que, posiblemente debido a la excesiva diferencia de potencia de diseño comercial entre la bomba de aspiración (370 W) y las soplantes auxiliares (50, 10 y 10 W), es ésta la que controla el proceso. Puesto que en el escaso margen de control de uso de una caldera comercial reside el también estrecho margen de control del rendimiento energético, resulta imprescindible una optimización, en primer lugar del proceso de combustión básico, para luego buscar mejoras en el salto térmico entre el agua de ida y retorno de la caldera (lo que implica una más importante contribución al buen rendimiento), y una temperatura de humos de la caldera, lo más baja posible (ya

que temperaturas excesivamente elevadas repercuten negativamente en la duración física del hogar, siendo recomendadas por el fabricante temperaturas próximas a los 180 °C).

Posteriormente se realizaron experimentos complementarios para tratar de determinar la contribución de los dispositivos de entrada de aire a la caldera. Así se analizaron los gases de salida de combustión de la caldera, simultáneamente a distintos cambios en el reglaje de las trampillas de entrada de aire, siguiendo la evolución en las emisiones, para ello se realizaron una serie de marcas de referencia en las trampillas, que pueden apreciarse en la figura 69. El punto de partida fue la posición inicial considerada hasta la fecha, representada por una i en las imágenes anteriores, y que corresponde a las muescas 9, 5 y 8 respectivamente, y a partir de ahí se procedió a realizar modificaciones, que se detallan en la tabla 19. Los mejores resultados corresponden a la posibilidad encuadrada al final de la tabla.

Tabla 19. Experimentos realizados para comprobar la eficacia de la apertura de las trampillas de aire.

ESTADO AIRE 1º	ESTADO AIRE 2º	ESTADO AIRE 3º
Inicial (9)	Inicial (5)	Cerrado (0)
Inicial (9)	Inicial (5)	Abierto (15)
Inicial (9)	Cerrado (0)	Abierto (15)
Inicial (9)	Abierto (14)	Abierto (15)
Cerrado (0)	Abierto (14)	Abierto (15)
3	Abierto (14)	Abierto (15)
4	Abierto (14)	Abierto (15)
6	Abierto (14)	Abierto (15)
6	6	Abierto (15)
6	4	Abierto (15)
6	2	Abierto (15)
6	3	Abierto (15)
7	2	Abierto (15)
7	2	3
6	3	Abierto (15)

Mediante este tipo de experimentos se demostró también que durante el proceso de “stand-by”, en el que no existe combustión, las condiciones óptimas de reglaje de las trampillas de entrada de aire, son diferentes a las correspondientes al proceso de combustión, puesto que el sistema es manual y no existen tiempos predeterminados de combustión/stand-by, lo que limita la posibilidad de una optimización más profunda de las condiciones de operación. Sería recomendable la colocación de una sonda lambda que controle la concentración de CO a la salida de la chimenea, conectada a unas

soplantes de funcionamiento automático que permitan optimizar el consumo de aire, y combustible en todo momento.

Como última posibilidad se sustituyó la soplante de aire terciario por una rejilla, como se ve en la figura 71, que facilita una entrada de aire terciario más localizada bajo las brasas del hogar, evitando el riesgo de obstrucción de los orificios de alimentación del aire, como venía ocurriendo previamente. Con este nuevo cambio se observó una evidente disminución en el consumo de pélets, la obtención de menor cantidad de cenizas (mucho más finas), así como una drástica reducción en la producción de escorias fijadas en la parrilla del hogar, que dificultaban en gran medida la limpieza de la caldera. Esto era, en parte debido a la excesiva alimentación de combustible, que fue progresivamente reduciéndose. También se detectaron bajas emisiones de CO, NO_x y SO₂ durante el proceso de combustión, en cambio durante el stand-by los resultados no fueron tan positivos. Para reducir esas emisiones se bajó la temperatura de consigna de la caldera a 75 °C en el depósito de agua.



Figura 71. Rejilla instalada en sustitución de la soplante de aire terciario.

Más adelante se realizó una nueva tanda de experimentos para optimizar las nuevas condiciones de trabajo con rejilla abierta (situaciones 1 a 9), ocluída a la mitad (situaciones 10 a 15) y en tres cuartas partes (situación 16), mediante algo tan simple como cinta adhesiva ignífuga, variando la abertura de las 2 turbinas restantes y midiendo el intervalo de emisiones instantáneas de CO, cuyos resultados se reflejan en la tabla 20. Además, como se acaba de indicar, se cambió la temperatura de consigna de la caldera a 75 °C y la alimentación a ciclos 10 segundos alimentando y 20 segundos de parada.

Tabla 20. Optimización apertura de las rejillas de las soplantes en las nuevas condiciones de trabajo.

	Pos.T1	Pos.T2	ppm CO	T humos (°C)
1	6	1	1000	
2	6	2	600-800	
3	6	3	600-800	
4	6	4	700-1000	
5	6	6	700-1000	
6	8	3	700-1000	
7	10	3	650-800	200
8	12	3	600-800	190
9	18	3	500-700	180
10	10	3	250-550	190
11	10	4	350-500	190
12	10	6	400-550	195
13	6	3	500-800	195
14	8	3	500-700	190
15	10	3	450-600	190
16	10	3	500-700	210

Como conclusiones se destaca que la alimentación de aire debería funcionar de dos formas bien diferenciadas, según la caldera esté en stand-by o en combustión, algo imposible con el equipo comercial empleado.

Durante el experimento 10, se llegó al stand-by en la caldera, momento aprovechado para determinar la diferencia de emisiones en ese momento con respecto al de combustión. Se determinó un intervalo de emisiones, en esas condiciones de 250-550 ppm. En otras circunstancias, por ejemplo las del experimento 12, se llegó a pasar de valores en torno a las 500 ppm en combustión a las 1100 en stand-by, lo que refuerza, una vez más la necesidad de una doble vía de optimización.

Además se detectaron picos de emisión de CO en el momento de carga de la caldera. En condiciones del experimento 10, se midió una temperatura de retorno del agua de la caldera de unos 63 °C, siendo éste un valor muy variable, dependiente, además del consumo instantáneo del edificio. Sería otro grado de libertad más a considerar (éste, en cambio de control automático) que dificulta aún más la optimización total del comportamiento del sistema.

Para concluir esta ronda de experimentos, se realizó un último, en las mejores condiciones determinadas hasta el momento, las de los experimentos 10 y 15, pero con la rejilla ocluída $\frac{3}{4}$ partes, reduciendo así aún más la entrada de aire terciario. Este último experimento empeora ligeramente los datos de emisión registrados, de forma que

se optó por mantener la configuración del experimento 10, turbina 1 abierta hasta la señal 10, turbina 2 abierta hasta 3 y rejilla ocluida a la mitad.

6.3. MEDIDAS DE CONSUMO DE COMBUSTIBLE

Obviamente el control de la cantidad de biomasa que alimenta la caldera es un dato de vital importancia para obtener una buena relación instantánea entre la cantidad de combustible y comburente. Además, teniendo en cuenta que la potencia obtenida en la caldera, es un dato monitorizado en continuo, se puede obtener en tiempo real información muy aproximada sobre el rendimiento global del proceso como relación entre la energía contenida en el combustible consumido y la aprovechada térmicamente. A tal efecto se realizó un estudio del consumo horario de la caldera, mediante sencilas medidas de aforado en la tolva secundaria de alimentación de combustible, mostrada en la figura 72.



Figura 72. Tolva de alimentación de pélets en la caldera

Tanto los datos energéticos (PCS), como mecánicos (densidad volumétrica) de cada lote de pélets fueron determinados en su momento. Como variables operacionales se consideró un tiempo de encendido de la caldera de 14 horas diarias, con un ciclo de alimentación-parada de 10-18 segundos, indicado por el fabricante. Con estos parámetros se determinó un consumo, aproximado de unos 20 kg/h de combustible para las primeras medidas.. Este dato permitió un cálculo aproximado de la potencia teórica aportada:

$$20 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \cdot \frac{1000\text{g}}{\text{kg}} \cdot \frac{18897\text{J}}{\text{g}} \cdot \frac{\text{h}}{3600\text{s}} = 104983\text{kW} \cong 105\text{kW}$$

Consultando los datos en continuo proporcionados por el software de control de la propiedad (figura 73), se determinó que la potencia desarrollada era próxima a los 80-85 kW, dando por tanto un rendimiento global del proceso medio aproximado del 79 %. En las siguientes medidas se redujo el intervalo alimentación-parada, de forma que se introdujo menos cantidad horaria de combustible. En la tabla 21 se exponen los datos obtenidos para las siguientes variaciones en el flujo de combustible.

Estos experimentos demostraron que el sistema puede funcionar con relaciones alimentación-parada mayores, por tanto con menor cantidad de combustible alimentado, lo que reduce la cantidad del mismo que permanece en la caldera tras el apagado de la entrada de aire, y por tanto en la cantidad que piroliza dejando costras de escoria difíciles de limpiar en las parrillas.

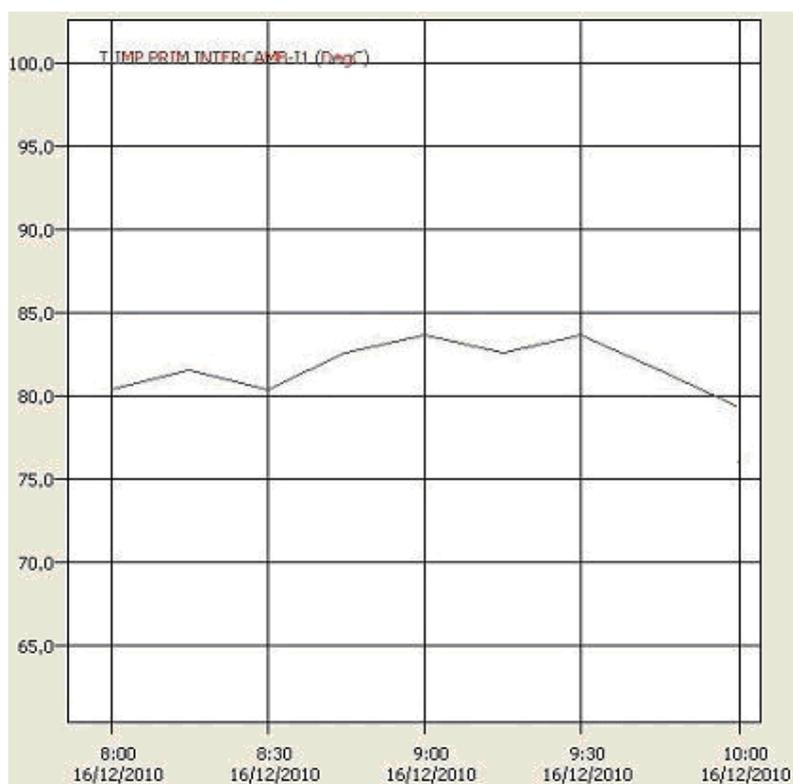


Figura 73. Potencia medida en la caldera el día 16-12-2010.

Tabla 21. Rendimientos obtenidos para varias relaciones alimentación-parada

Relación alim:parada	kg/h combustible	PCS (J/g)	kW teóricos	kW medidos	η (%)
10:18	20	18897	104	80-85	79
10:20	18.6	18756	96	80-85	86
10:22	17.4	18965	91.6	80-85	90
10:25	16	18965	84.3	80	95

Por todo ello se puede concluir que un correcto mantenimiento y reglaje de la caldera permite reducir ostensiblemente el consumo de combustible sin perjuicio de mantener las prestaciones energéticas proporcionadas por la caldera, aumentando, por tanto el rendimiento obtenido del combustible.

6.4. ANÁLISIS DE GASES DE COMBUSTIÓN DE SALIDA

Durante el seguimiento realizado al funcionamiento de la caldera, correspondiente a las evoluciones en la entrada de aire y combustible, se realizaron sucesivas medidas de emisiones gaseosas, empleando un analizador de gases Testo 350 XL, acoplado a la caja analizadora Testo 454, que permite la medida de O_2 de salida, C_xH_y , CO y CO_2 , NO_x , SO_2 y H_2 . Los datos completos de la campaña, que exceden los objetivos de esta tesis, se recogen en el capítulo correspondiente del informe final del proyecto ARFRISOL, aunque aquí sí se resumen los datos finales y conclusiones obtenidas.

En la figura 74 se presentan 2 gráficas que ilustran el porcentaje mínimo de O_2 obtenido en cada medida y las emisiones máximas de H_2 , NO_x y SO_2 (en ppm), para cada una de ellas. Se tomaron estas medidas puntuales máximas por considerarse una adecuada referencia comparativa

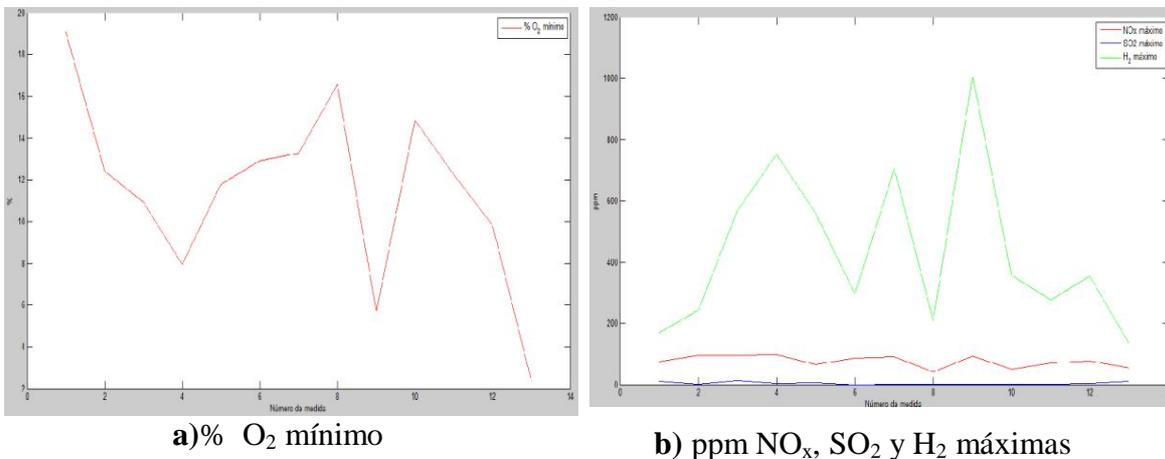


Figura 74. Resumende las emisiones medidas de a) % O_2 mínimo y b) ppm máximas de NO_x , SO_2 y H_2

La gráfica de % O_2 consumido indica si el exceso de aire introducido es suficiente. Tal exceso contribuye a garantizar la combustión completa (que se comprueba con el valor de CO de salida), pero ha de ser lo bastante bajo para no absorber energía en el calentamiento de un aire que posteriormente se perderá, si no existen sistemas de recuperación. Como se observa en la gráfica a) las primeras medidas presentan mínimos demasiado elevados, progresivamente esta tendencia mejora hasta un empeoramiento

tras los cambios desarrollados en la estructura de la caldera. Posteriormente se mejora esta tendencia, llegando a un 10% de O_2 en gases de salida, lo que supone un valor próximo al 45-50 % de exceso, y que concuerda con valores de exceso óptimo aproximado obtenidos en las referencias bibliográficas [Van Loo 2010].

En la gráfica correspondiente a los valores de H_2 , NO_x y SO_2 puede observarse que los datos de H_2 son muy fluctuantes, aunque esta será la medida menos indicativa para la combustión. En cambio, los valores de NO_x y SO_2 son bastante homogéneos (y bajos) durante todo el proceso de seguimiento, inferior a los límites marcados por la legislación vigente para ambos gases.

Como los valores de emisiones máximas y mínimas de CO deben ser lo más bajos posibles, otro indicador de combustión completa, mejor que considerarlos de forma absoluta, es debe recurrir a la relación % CO/CO_2 máximo, presentada en las figuras 75 y 76 donde se aprecia una tendencia creciente desde los últimos ajustes realizados en la caldera.

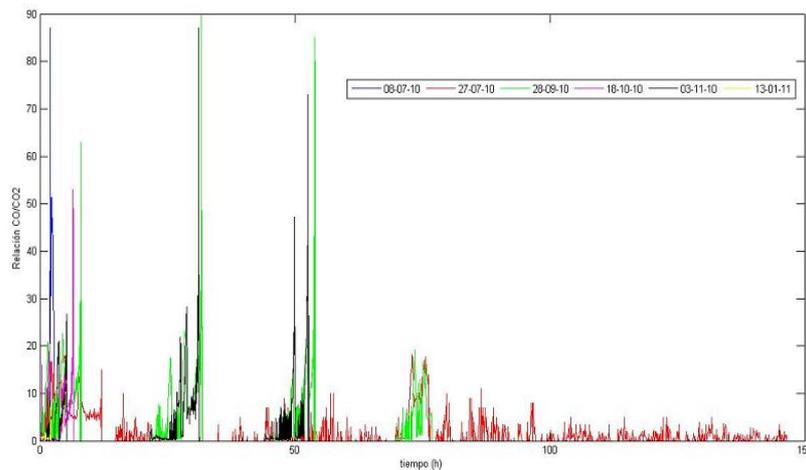


Figura 75. Evolución en la relación de salida CO/CO_2 para las 6 primeras medidas

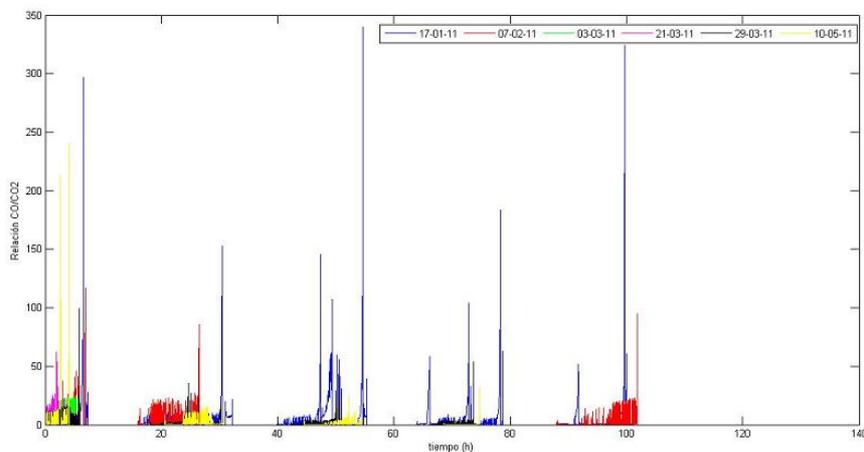


Figura 76. Evolución en la relación de salida CO/CO_2 para las 5 últimas medidas.

De las medidas realizadas se concluyó que el punto de máxima emisión corresponde al de mayor caída en la concentración de O_2 a la salida, por tanto de combustión máxima. Observando la figura 77 [Van Loo 2010], la línea C, que es la correspondiente más aproximada a la tecnología disponible en este trabajo, el óptimo de emisiones de CO se produce a un exceso de aire aproximado de entre un 25 y un 50 %, o lo que es lo mismo, a unas medidas de O_2 de salida entre 5.25 y 10.5 %, que implicarían emisiones de CO por debajo de 100 ppm. Fuera de esos límites, las emisiones aumentan de forma exponencial.

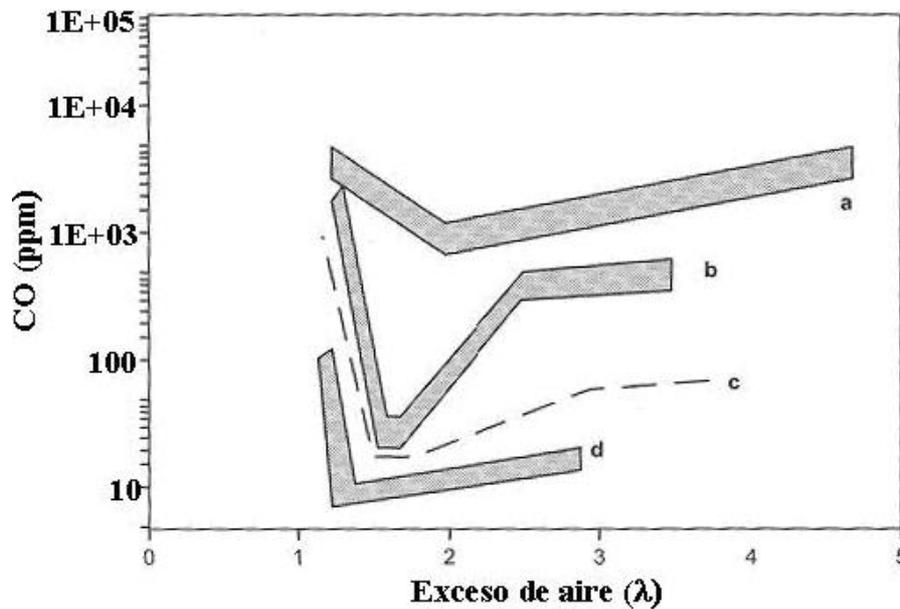


Figura 77. Gráfica de emisiones de CO frente al exceso de aire obtenida en bibliografía para distintos tipo de tecnología

6.5. MEDIDAS DE TEMPERATURAS

Además de las emisiones gaseosas se realizó un seguimiento de las temperaturas alcanzadas, en los puntos de medida anteriormente expuestos, empleando un sistema de termopares y data-loggers. Los datos detallados se presentan, de igual forma en el informe final del proyecto ARFRISOL, y por las razones ya expuestas, en este trabajo solamente se recopilan las conclusiones.

La figura 78 expone las temperaturas máximas obtenidas antes del ciclón, a la salida de la caldera y de los humos en la chimenea. Como se aprecia, una vez han discurrido por el ciclón, los gases se enfrían considerablemente, desde unos 250-300°C hasta unos 150°C, temperatura que permanece aproximadamente constante entre la salida del ciclón y la salida a la atmósfera ya en la chimenea, lo que indica un buen aislamiento del sistema, que propicia la temperatura necesaria para que los gases sean expulsados a

la atmósfera por convección natural. Tras la instalación de la rejilla para el aire terciario, sustituyendo a la soplante original, que corresponde a las últimas 4 medidas, se percibe aumento en la temperatura de la caldera, aunque las de salida a las temperaturas de salida a la atmósfera se mantienen próximas a los 150°C, un valor sobre la temperatura de condensación, no excesivo y por tanto aceptable.

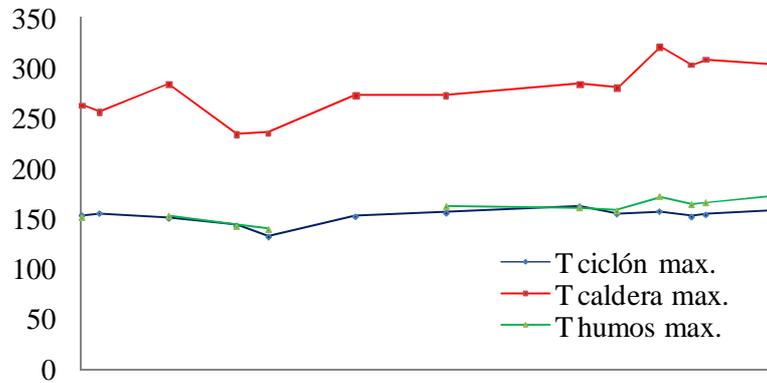


Figura 78. Evolución de las temperaturas máximas medidas a la salida de la caldera, tras el paso por ciclón y la medida en el tramo vertical de chimenea (humos).

La figura 79 refleja los datos obtenidos para el salto térmico medio en cada medida, como se aprecia se mantiene bastante constante tras los últimos cambios realizados, con valores cercanos a los 6-7 °C mientras que el máximo tiende a decrecer frente a medidas inmediatamente anteriores, situándose próximo a los 20 °C. Teniendo en cuenta que según las especificaciones de la caldera, el salto térmico debe de rondar los 20 °C, se puede determinar que en ese aspecto los últimos reglajes dispuestos en la caldera son eficaces.

Teniendo en cuenta que la temperatura habitual de ignición de la madera que se encuentra cerca de los 250°C, y que la temperatura de salida de los humos es inferior a la temperatura interna de la caldera, se puede determinar que el grueso de las emisiones contaminantes se producen en el entorno de temperatura de ignición del combustible, es decir cuándo se produce la combustión, en cambio los periodos de stand-by son menos conflictivos en cuánto a emisiones se refiere.

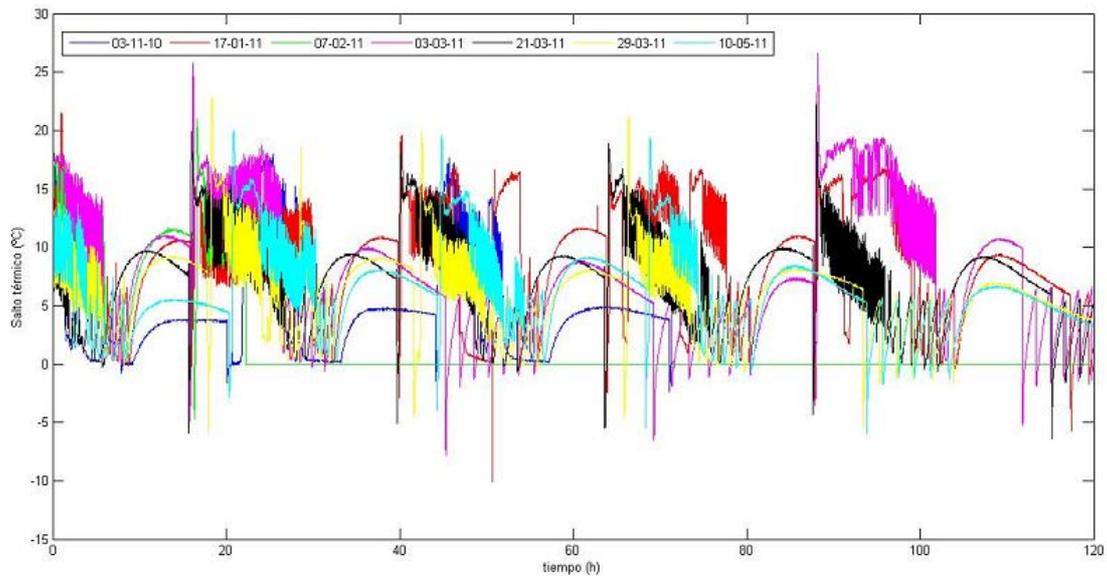


Figura 79. Seguimiento del salto térmico para las medidas realizadas.

6.6. COMPARACIÓN COMBUSTIBLES EMPLEADOS

En esta fase de experimentación todos los combustibles utilizados fueron proporcionados por el mismo suministrador, la empresa Carbones Lamuño, situada en el Polígono Industrial de Riaño, en Langreo, Asturias. Al no ser fabricante la calidad del combustible puede variar, influyendo en las propiedades de combustión, para lo cual es necesario realizar un control exhaustivo de diversos parámetros del mismo.

Como luego e indicará, justificándose la extensión del proyecto la normalización de los combustibles biomásicos es una necesidad ineludible cara a un mercado transparente y competitivo.

- **Distribución de Tamaño de Partículas (DTP):**

La distribución de tamaño de partículas es un parámetro importante a analizar tanto por su influencia en la cinética de combustión como por su vinculación a la naturaleza de los residuos quizá con más interés para los residuos, por lo que su estudio comparativo permite avanzar que tipo de combustible genera mayor cantidad de cenizas y fundentes. En el caso de los pélets usados como combustible, esta caracterización fue realizada tras su molienda.

Observando la figura 80, los pélets 1 y 7 presentan una distribución de tamaños menos homogénea y promediada que los demás, con un tamaño más frecuente próximo a las 600 micras. Puesto que el proceso de molienda fue el mismo en todos los casos, puede informar a cerca de las características de las maderas o residuos precursores más duros en la fabricación de este lote.

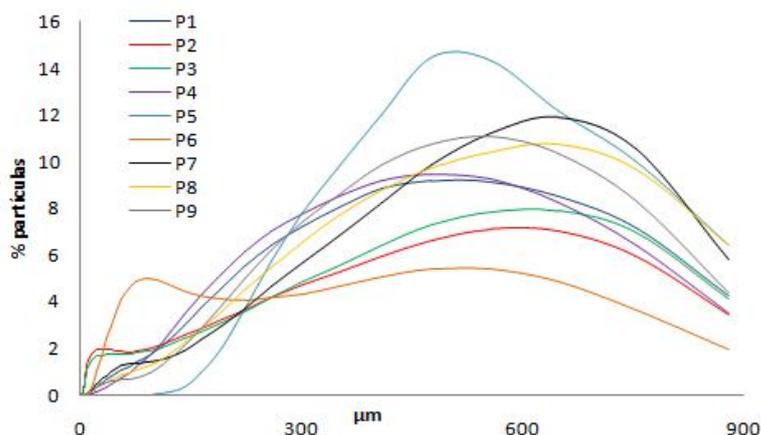


Figura 80. Comparación de distribución de tamaño de partículas para pélets 1 a 9.

- **Análisis elemental y análisis elemental por Energía Dispersiva de Rayos-X (EDR-X):**

El experimento se realizó utilizando un analizador elemental Perkin-Elmer, disponible en el servicio científico-técnico de la Universidad de Oviedo. Este procedimiento aporta los resultados de N, C, S e H puesto que los combustibles tienen una composición asumible en su totalidad como orgánica y se puede calcular el porcentaje de oxígeno por diferencia, como ya se expuso previamente. Además se realizó otro tipo de analítica mediante el EDR-X acoplado al SEM, que aún siendo semi-cuantitativa permite una confirmación aproximada de los resultados, así como la detección de la presencia de trazas de otros elementos, si los hubiese.

El análisis de los resultados permite ver que la composición de las 9 variedades de pélets estudiadas es muy semejante, lo que sí marcará un poder calorífico y emisiones parecidas, como se refleja en la figura 81. La muestra 1 presenta trazas de Ca y la 5 de Ca y K.

La humedad intrínseca presenta un valor bastante homogéneo cercano al 8 % para todas las muestras excepto la 7, que es próximo al 5 %, valores todos ellos inferiores al límite óptimo para combustión, que suele considerarse de un 10 %.

En cuanto a las cenizas que forman, el valor máximo registrado es de un 2,3 % para la muestra 1, y el inferior de un 0,9 % para las muestras 7 a 9.

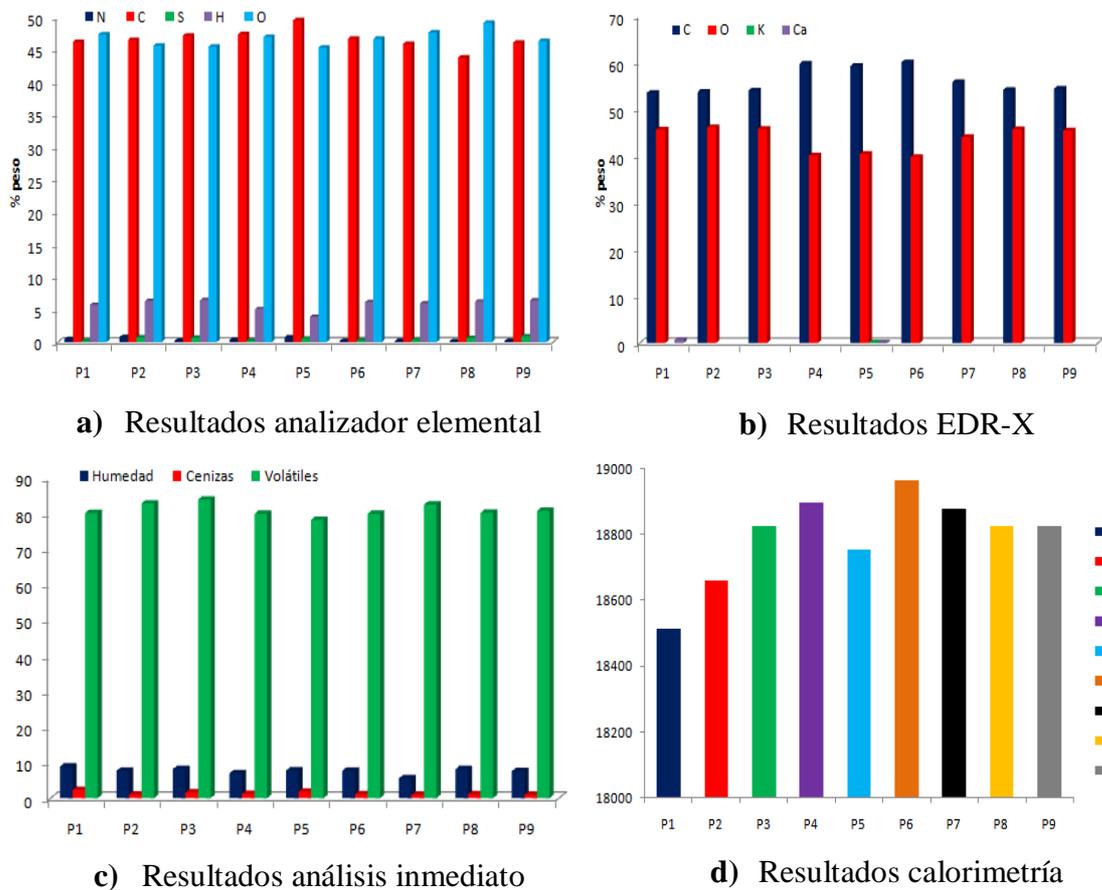


Figura 81. Resultados análisis elemental mediante uso de **a)** un analizador elemental y por **b)** micro-energía dispersiva de Rayos-X, **c)** inmediato y **d)** calorimétrico obtenidos para las muestras de combustibles analizadas.

Sí se puede determinar una ligera mejora progresiva en la calidad del combustible empleado, posiblemente debida al mencionado cambio de fabricante.

Por último se exponen los datos obtenidos para el análisis de los gases de combustión de los pélets usados. Las emisiones corresponden a la combustión controlada, en condiciones homogéneas, realizada en el laboratorio, que permita la comparación de las emisiones producidas.

Para ello se dispuso de aproximadamente 1 gramo de muestra y un caudal de 3 L/min de comburente (aire comprimido), con un programa de temperaturas que supone un secado previo a 150 °C, posterior rampa a 10 °C/min, hasta 500 °C, durante la cual se produce la combustión y mantenimiento de la temperatura final durante aproximadamente una hora hasta que la misma decrece. En la gráfica aparecen la temperatura de entrada del aire comprimido y la temperatura alcanzada en el horno.

Observando la figura 82, se concluye que las emisiones de CO de los pélets 4 son elevadísimas, llegando a las 6000 ppm de emisión pico, en cambio las de las muestras 3

y 5 se quedan en torno a las 2000 ppm. El resto presentan valores próximos a las 4000 ppm. Todas ellas son superiores al límite de emisiones fijado por la legislación, aunque éste es un aspecto bastante difuso, fijado en muchos casos por las autonomías.

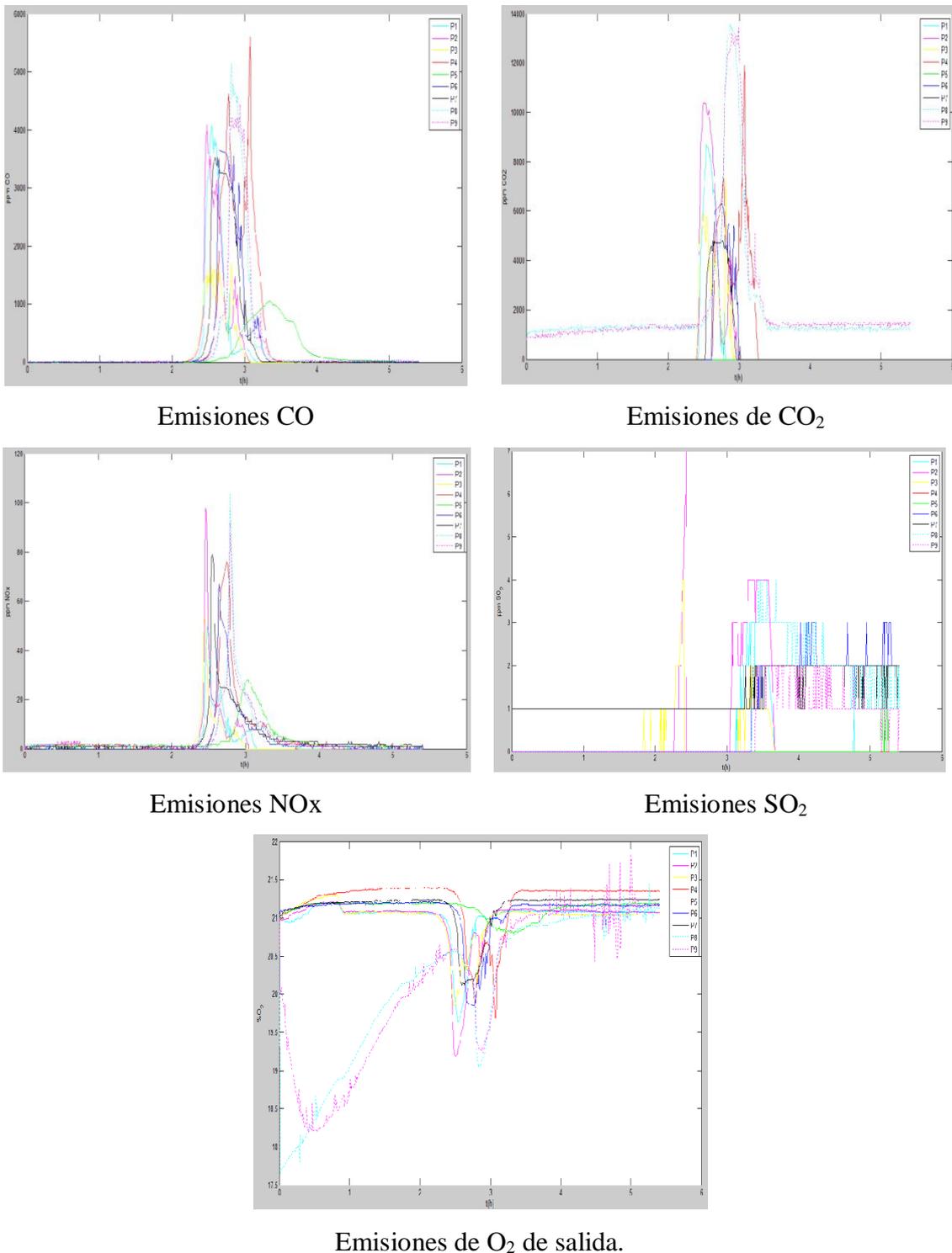


Figura 82. Emisiones de CO, CO₂, NO_x, SO₂ y O₂ residual de salida para los combustibles utilizados (pélets 1 a 9).

Estas emisiones dependen de muchos aspectos como por ejemplo la cantidad de aire comburente suministrada, que debería aumentarse considerablemente en todos los casos, lo que hace que este experimento, realizado de forma previa al uso cada variedad de combustible, sólo sirva para determinar cuáles de las muestras necesitan más o menos comburente para su oxidación completa.

En cambio las emisiones de NO_x y SO_2 no dependen de esta alimentación, con lo que dan resultados son más extrapolables al funcionamiento de la caldera.

Observando la tabla anterior, se determina que la especie 2 es la que presenta peores registros de emisión, tanto para NO_x como SO_2 llegando a las 100 ppm del primero, y con un valor casi despreciable de 7 ppm del segundo, ambas lejos de las 200 y 350 ppm pico, límite legal para las emisiones de SO_2 y NO_x respectivamente. El resto de muestras analizadas presentan valores de emisión aún mejores para estas emisiones contaminantes.

6.7. COMPARACIÓN DE RESIDUOS OBTENIDOS

Como se ha indicado la deposición de las cenizas en los intercambiadores de calor así como en las paredes refractarias y la formación de escorias en la parrilla de combustión depende de la composición de las cenizas y de los parámetros térmicos, físicos y químicos.

La formación de depósitos (hollín) en las superficies de los cambiadores de calor es una de los principales inconvenientes que conlleva la combustión de biomasa. Estos depósitos agravan los problemas de aglomeración, deposición y corrosión en la caldera, reduciendo la eficiencia de la caldera e incrementando los costes de mantenimiento la misma. Además al depositarse el hollín en los intercambiadores de calor, se reduce la superficie de intercambio de calor. Los depósitos son difíciles de retirar y en algunas ocasiones pueden llegar a ocasionar fallos mecánicos en los intercambiadores.

Por otra parte la aglomeración de cenizas en las calderas implican una serie de inconvenientes como por ejemplo la formación de un aglomerado de cenizas que impide el contacto aire-biomasa obteniéndose un rendimiento más bajo en la combustión.

Para mejorar el funcionamiento de la caldera y teniendo en cuenta los motivos citados anteriormente es necesario realizar también un estudio de este tipo de residuos.

- **Distribución de Tamaño de Partículas (DTP):**

En primer lugar, en la tabla 22 se exponen la procedencia de cada uno de los residuos, ya que los hay obtenidos durante la limpieza general de la caldera, y proceden, por tanto

de la combustión de los varias remesas de pélets; y otros fueron recogidos con cada cambio de combustible.

Tabla 22. Origen de cada uno de los residuos estudiados.

RESIDUO	ORIGEN
Cenizas 1	Pélets 1
Cenizas 2	Pélets 1 y Pélets 2
Cenizas 3	Pélets 2
Cenizas 4	Pélets 3 y 4
Cenizas 5	Pélets 5
Cenizas 6	Pélets 6
Cenizas 7	Pélets 7
Cenizas 8	Pélets 8
Cenizas 9	Pélets 9
Residuos ciclón 1	Pélets 1
Residuos ciclón 2	Pélets 1 y Pélets 2
Residuos ciclón 3	Pélets 6
Residuos ciclón 4	Pélets 8
Residuos ciclón 5	Pélets 9
Hollín 1	Pélets 1
Hollín 2	Pélets 4
Hollín 3	Pélets 4 y 5
Hollín 4	Pélets 7
Pélets combustión incompleta	Pélets 1
Residuos quemador	Pélets 1 y Pélets 2
Residuos intercambiador	Pélets 1 y Pélets 2
Residuos pasante del ciclón	Todos

En la figura 83 se exponen los resultados obtenidos para el análisis de la distribución de tamaño de partículas de los residuos de la caldera.

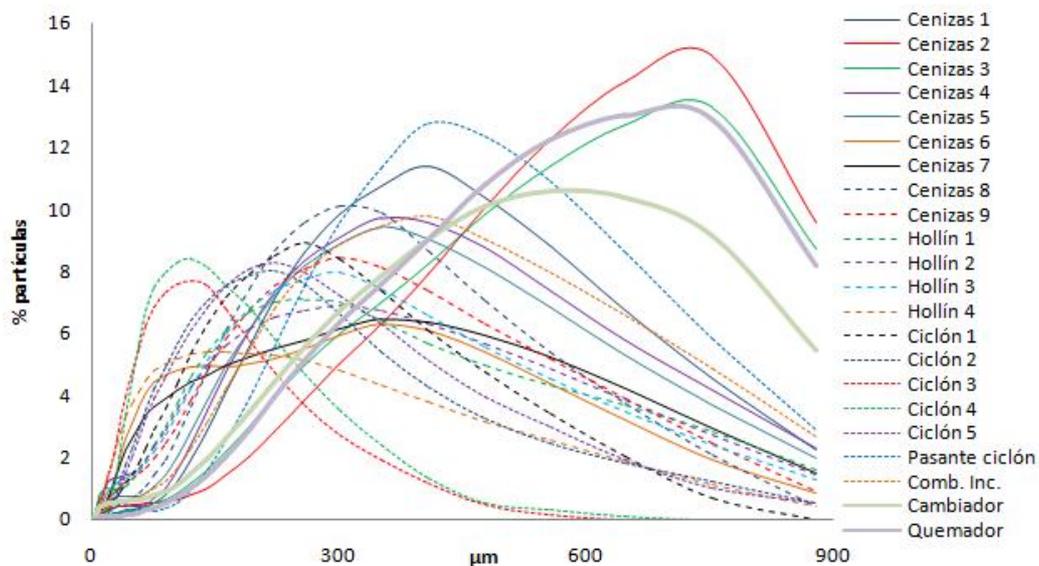


Figura 83. DTP para los residuos obtenidos.

Como es de esperar se observa que las partículas más finas son los residuos retenidos en el ciclón, siendo las cinco muestras de tamaños y distribución muy semejantes, pese a su distinto origen.

Los hollines, tras adecuación, también presentan un tamaño de partícula en el que predominan los finos menores de 300 micras. Otros residuos como los pélets de combustión incompleta presentan la mayor parte de partículas en torno a las 400 micras, estando posicionados en un punto intermedio entre los residuos estudiados.

Por último las partículas más gruesas, con tamaños, mayoritariamente próximos a las 800 micras, son los residuos obtenidos en el quemador y los depositados sobre los intercambiadores, además de dos tipos de cenizas, concretamente las 2 y 3.

Respecto a éstas últimas es necesario mencionar la gran diferencia entre las cenizas 1, 4, 5 6 y 7, que presentan un máximo en torno a las 400 micras de tamaño, mientras que las cenizas 2 y 3, procedentes de la combustión de los pélets 1 y 2, y 2 respectivamente presentan un máximo por encima de las 700 micras.

• **Análisis elemental y análisis elemental por Energía Dispersiva de Rayos-X (EDR-X):**

En este apartado se muestran los resultados obtenidos para el análisis elemental de los residuos producidos en el proceso de combustión. En la figura 84 se presentan de forma gráfica los resultados para la composición elemental en N, C, S y H para todos ellos.

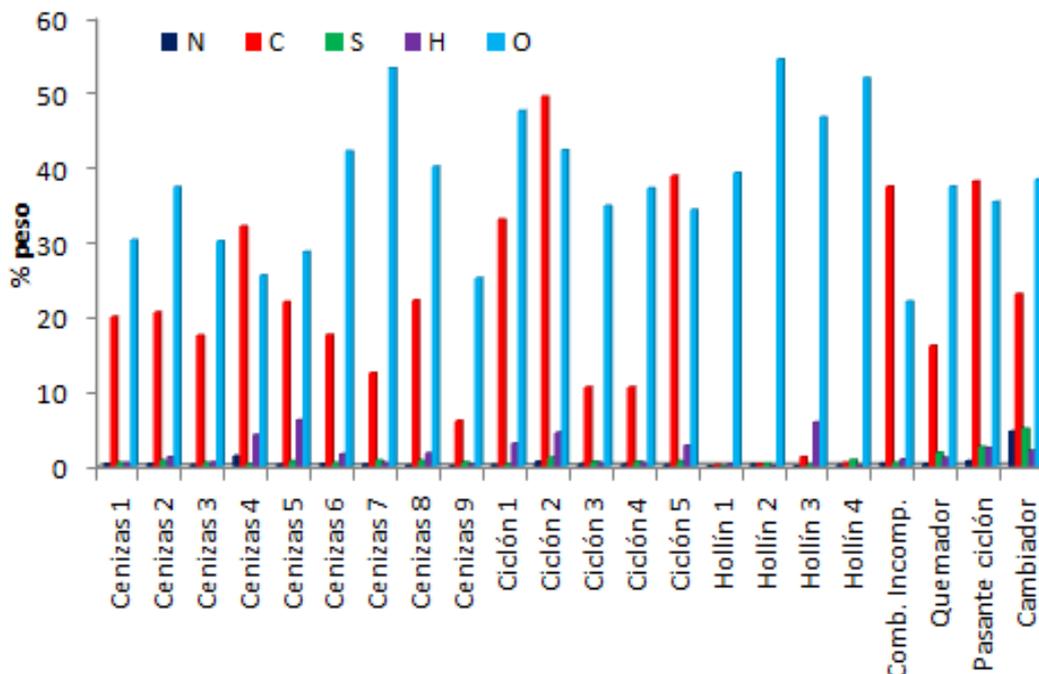


Figura 84. Análisis elemental (N, C, S y H) y de O por EDR-X.

Puesto que no son de naturaleza totalmente orgánica, ya que tras el proceso de combustión sufrido, la proporción de C debería disminuir considerablemente, para producir CO₂ (y CO en caso de combustión incompleta), presentan porcentajes apreciables de otros elementos, razón por la cual no puede aplicarse el criterio utilizado con los combustibles de calcular la composición el oxígeno por diferencia, de forma que el % O que aparece en la figura es el obtenido por EDR-X, pese a ser ésta una medida semi-cuantitativa, que aquí es suministrada con criterio orientativo.

Se observa que los residuos del ciclón y pélets quemados presentan elevado contenido de C, y todos los residuos, excepto los hollines, obtenidos por quemado excesivo del combustible y pegados a las parrillas, presentan porcentajes apreciables de éste elemento, lo que es una clara prueba de que la combustión es incompleta.

En las figuras 85, 86 y 87 se exponen los resultados obtenidos por EDR-X para la composición en algunos elementos principales como Na, Mg, Al, Si y P en la x; S, Cl, K, Ca Ti, Mn, Fe, W y Br).

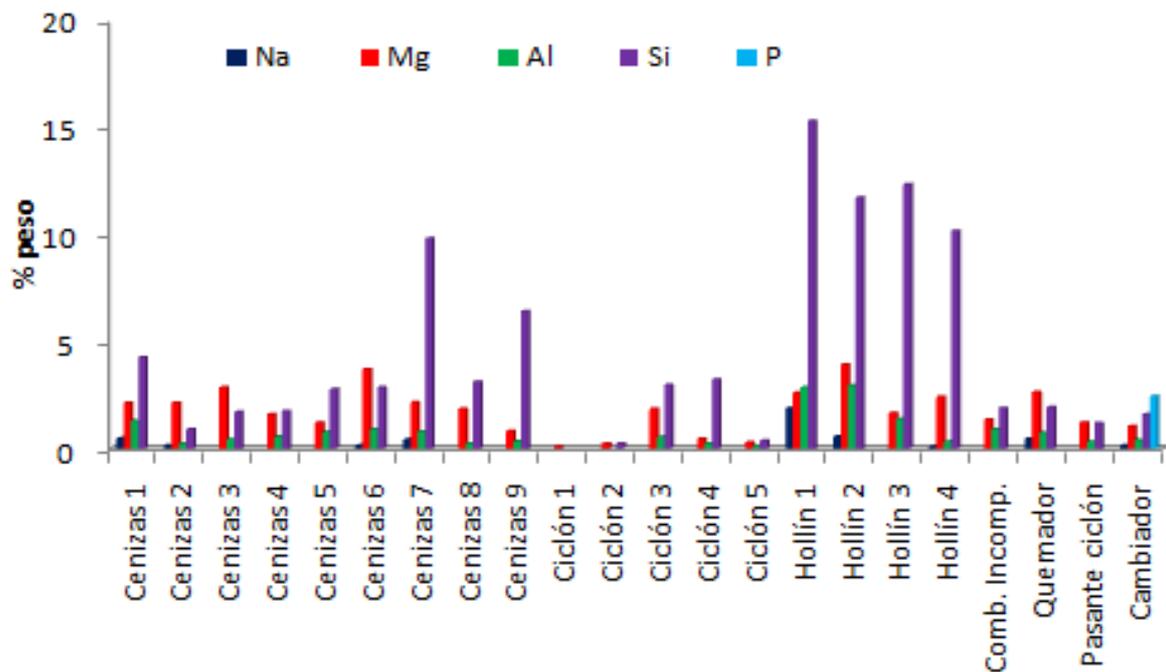


Figura 85 .Composición en porcentaje en peso de Na, Mg, Al, Si y P para los residuos.

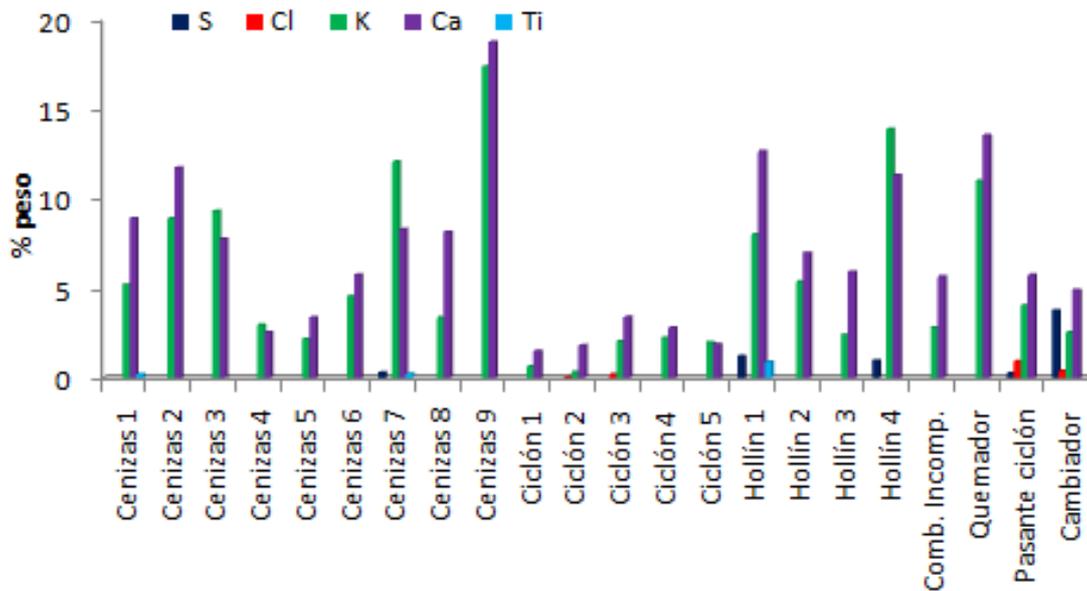


Figura 86. Composición en porcentaje en peso de S, Cl, K, Ca y Ti para los residuos.

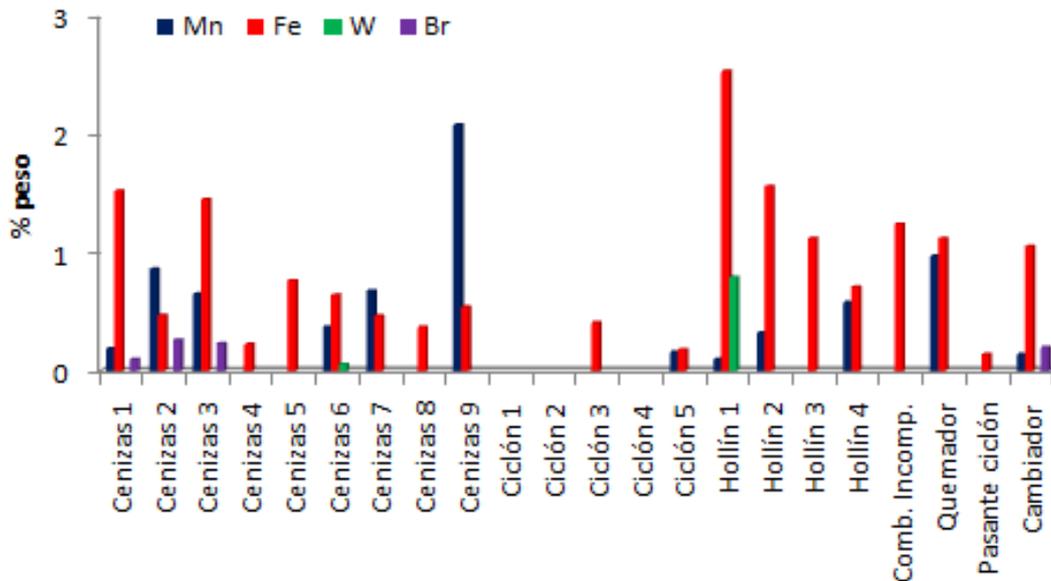


Figura 87. Composición en porcentaje en peso de Mn, Fe, W y Br para los residuos.

Si se analizan los resultados obtenidos en las gráficas se aprecia que varios residuos presentan porcentajes elevados, en torno al 15 % en peso en Si (hollín), K y Ca (cenizas, hollín y residuos del quemador), elementos interesantes para otras aplicaciones, en las cuales se trabaja actualmente.

Es importante destacar la práctica ausencia de Cl, que podría proceder del sulfatado accidental o no de los residuos utilizados para la fabricación de pélets, así como de metales pesados en los residuos, de forma que no necesitarían, a priori, ningún tratamiento especial. En una etapa posterior del proyecto se pretende acometer la

inclusión del análisis de dioxinas en los criterios de normalización de la calidad de materiales biomásicos destinados a combustión.

- **Composición en óxidos por fluorescencia de Rayos-X:**

Este análisis proporciona información acerca de la composición elemental de los residuos agrupándolos como óxidos inorgánicos, sin tener en cuenta la especiación del elemento inorgánico, sino que recoge toda la composición, por ejemplo en Fe como el óxido más habitual, de forma que FeO y Fe₂O₃, se agrupan como Fe₂O₃.

Como se ve en la figura 88, los más habituales son los de Si, Ca, y en algunos casos K, especialmente para hollín y cenizas, lo que confirma las predicción semi-cuantitativa hecha por EDR-X.

Esta elevada composición en óxidos de Si de los hollines, podría sugerir un estudio futuro para comprobar su posible reutilización en la industria cementera.

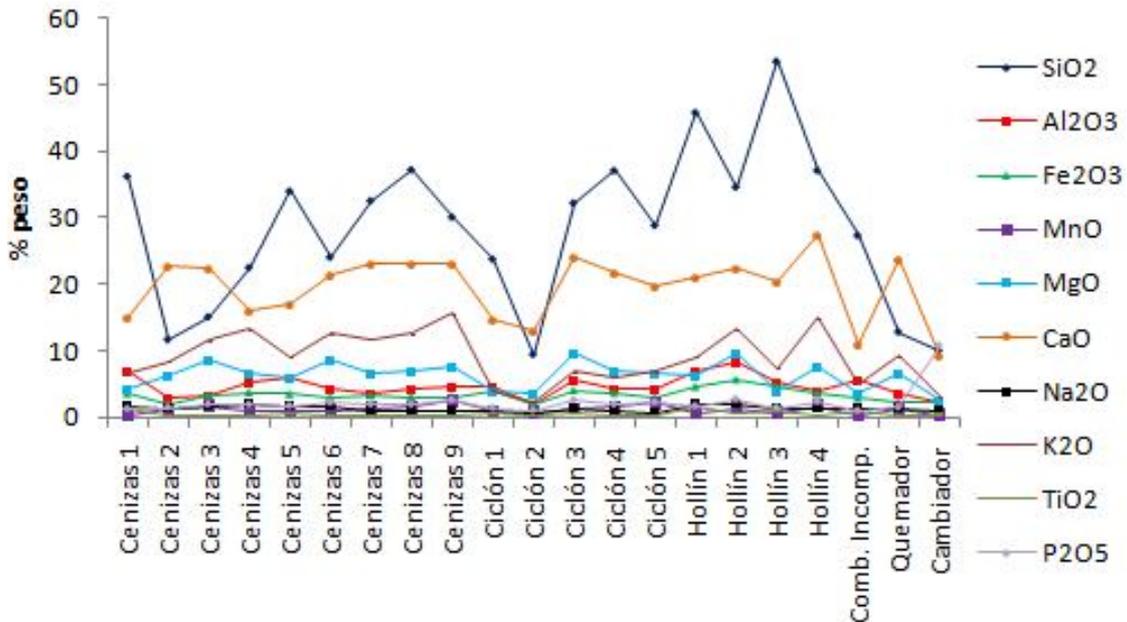


Figura 88. Análisis por fluorescencia de rayos X.

- **Análisis inmediato y calorimétrico:**

El último apartado consiste en un análisis inmediato de las muestras obtenidas, en el que se calcula la humedad, cenizas y contenido en materia volátil. Estos datos se representan en la figura 89. Se realizó también un análisis calorimétrico (figura 90), mediante el que se determina el poder calorífico residual de las muestras y el poder calorífico medio de los combustibles utilizados. El análisis de estos resultados servirá como referencia para determinar el grado de combustión del proceso, relacionando el residual obtenido, principalmente en las cenizas y el total de los pélets, lo que constituye una relación entre

la energía inherente del combustible y la que permanece tras la combustión. Se trata de unos de los parámetros nucleares de la normalización.

En la figura 89, se aprecia que todas las muestras presentan bajas cantidades de humedad, y elevadas cantidades de cenizas. En cuanto a los volátiles todos presentan relativamente elevados porcentajes, lo que indica una mala combustión, excepto el hollín que es incombustible, debido al alto tiempo permanecido en las parrillas.

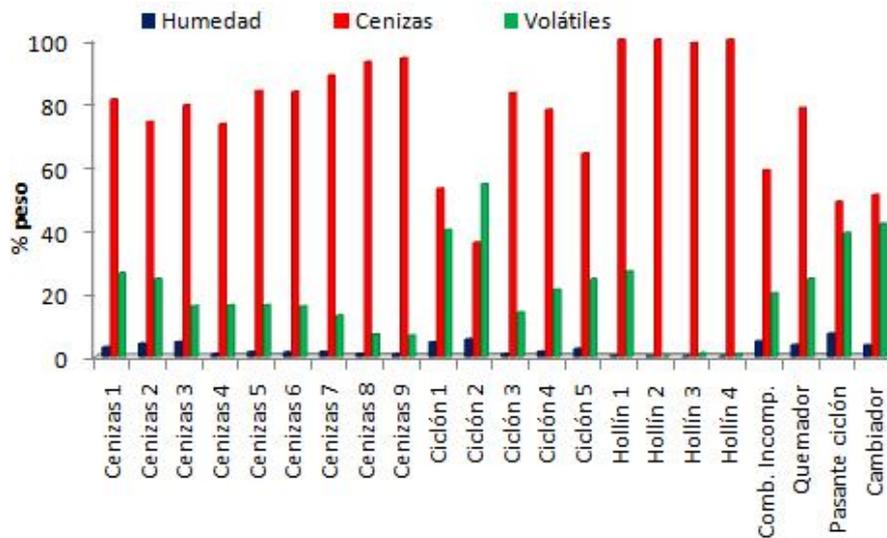


Figura 89. Análisis inmediato de los residuos de combustión.

Por último se ha relacionado el PCS residual de las muestras obtenidas y el PCS medio de los combustibles (figura 90). Se observa que las cenizas tienen un PCS residual que ronda los 7000 J/g, que resulta, aproximadamente un 35 % del PCS de los combustibles, lo que implica una mala combustión, bien por defecto de aire, de temperatura en el hogar o de tiempo de residencia.

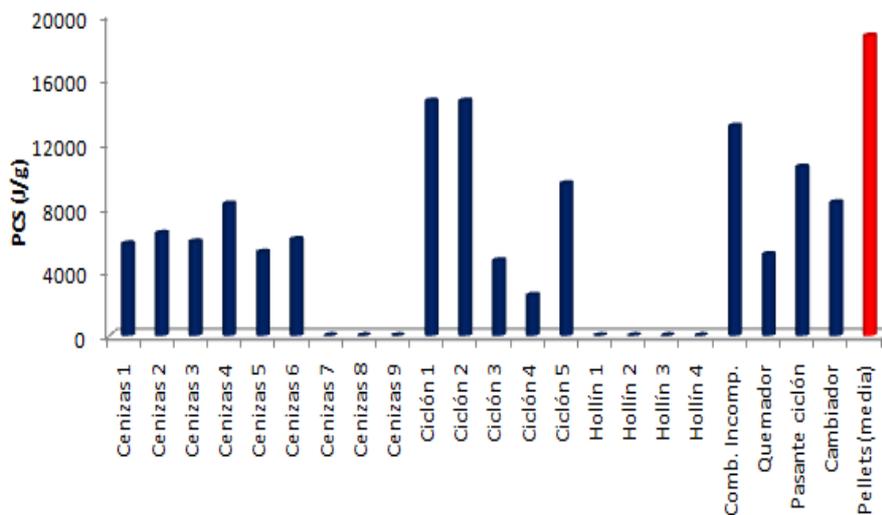


Figura 90. Poder calorífico de los residuos comparados con la media de los combustibles empleados.

6.8. OTROS ANÁLISIS REALIZADOS:

- **Determinación de la acidez de aguas de condensación:**

Para evitar posibles problemas en lo que respecta al mantenimiento de la caldera, por la aparición de problemas de corrosión, se han tomado muestras de las aguas de condensación, presentando un aspecto amarillento con pH próximo a 3, acorde con los datos habituales, debido a la presencia de ácidos disueltos generados durante la combustión. Para tener una idea más concreta de los ácidos presentes, se realizó una determinación cualitativa por HPLC, mediante comparación con análisis individuales de cada uno de los ácidos más susceptibles de estar presentes, empelando un equipo Agilent 1200. Los resultados se exponen en la tabla 23:

Tabla 23. Compuestos identificados mediante HPLC.

Tiempo de retención (min)	Compuesto identificado	Observaciones	Orden de concentración
6.121	H ₃ PO ₄		1
6.324	HCl		2
6.776 y 7.870	HNO ₃	Los dos picos son del mismo compuesto	3-4
9.904	Fenol		3-4
11.018 y 19.844	Xileno	Podría ser el orto o el meta	5-7
12.273	Bromobenceno		6
21.3	Estireno		8

Pese a que las muestras proporcionadas tenían concentraciones muy bajas (en torno al 0.5 %, que no las hace adecuadas para la cuantificación, ya que no se consideraba relevante para el interés de este trabajo), las concentraciones pueden clasificarse en función del orden de intensidad encontrado, ya que los patrones mantenían intensidades parecidas a igualdad de concentraciones.

- **Determinación de partículas en suspensión**

Las partículas en suspensión presentes en los gases de combustión se determinan por opacidad, usando un opacímetro Testo 308. Se han realizado 2 medidas, obteniendo la media de 3 experimentos, realizados a la salida de la caldera, y tras el paso por el ciclón, lo que permite determinar también, la eficacia del mismo. El número de opacidad obtenido a la salida de la caldera es de 6,3 y en la el tramo vertical de la chimenea es de 3,7, según la escala de Bacharach.

- **Estudio de la alcalinidad del agua de red**

Sabiendo que las aguas naturales no son puras y contienen una gran variedad de elementos químicos disueltos, entre los cuales el más frecuente es el bicarbonato cálcico, que presenta un equilibrio inestable, pudiendo dar lugar a reacciones de de disolución de carbonato cálcico (agresividad) o de precipitación (incrustación) en función del pH. Resulta interesante mantener el bicarbonato en disolución, lo que depende de la concentración de CO₂ “equilibrante” en el medio, que hace retroceder la reacción de precipitación: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \leftrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ [58]

Si el agua de red contiene CO₂ libre en cantidad superior a la necesaria para mantener el bicarbonato cálcico en solución, en este caso el excedente es el CO₂ agresivo, calificándose esta agua como “agresiva”, si el CO₂ es, en cambio, inferior al equilibrante, el agua es “incrustante”. Para determinar el tipo de agua en este trabajo se empleó el **índice de Langelier**, que se basa en el cálculo de un pH_s de saturación del agua partiendo su contenido en calcio, alcalinidad total, sólidos en suspensión y temperatura, con los que se establece un índice de saturación (I_L). Si resulta negativo, se trata de un agua agresiva y si resulta positivo, es un agua incrustante.

$$I_L = \text{pH} - \text{pH}_s \quad [59]$$

Donde:

$$\text{pH}_s = (9.3 + A + B) - (C + D) \quad [60]$$

Los sólidos totales (A) se midieron por duplicado en sendas muestras de 100 ml del agua del circuito de calefacción, obteniéndose un valor medio de unas 30 ppm, inferior al mínimo valor de la tabla (50 ppm), por ello se considera el valor de A mínimo posible: 0,1.

Temperatura (B): la temperatura de circulación del agua por el anillo de calefacción es de unos 70-75 °C, por lo que, según la tabla al parámetro B, le corresponde un valor de 1,2.

Tabla 24. Datos para el cálculo del índice de Langelier.

Sólidos totales		Temperatura		Dureza cálcica		Alcalinidad total	
ppm	A	°C	B	ppm CaCO ₃	C	ppm CaCO ₃	D
50-300	0,1	0-1	2,6	10-11	0,6	10-11	1,0
400-1000	0,2	2-5	2,6	12-13	0,7	12-13	1,1
		6-9	2,4	14-17	0,8	14-17	1,2
		10-13	2,3	18-22	0,9	18-22	1,3
		14-17	2,2	23-27	1,0	23-27	1,4
		18-21	2,1	28-34	1,1	28-34	1,5
		22-26	2,0	35-43	1,2	35-43	1,6

		27-31	1,9	44-55	1,3	44-55	1,7
		32-37	1,8	59-69	1,4	59-69	1,8
		38-43	1,7	70-87	1,5	70-87	1,9
		44-50	1,6	88-110	1,6	88-110	2,0
		51-56	1,5	111-138	1,7	111-138	2,1
		57-63	1,4	39-174	1,8	39-174	2,2
		64-71	1,3	175-220	1,9	175-220	2,3
		72-81	1,2	230-270	2,0	230-270	2,4
				280-340	2,1	280-340	2,5
				350-430	2,2	350-430	2,6
				440-550	2,3	440-550	2,7
				560-690	2,4	560-690	2,8
				700-870	2,5	700-870	2,9
				880-1000	2,6	880-1000	3,0

Dureza cálcica (C) se determinó usando kits-tests comerciales para el cálculo directo de este parámetro. La medida por triplicado del mismo, dio un como resultado unas 65 ppm CaCO₃, lo que corresponde a un parámetro C de 1,8.

Alcalinidad total (D), se determina la alcalinidad equivalente en ppm de CaCO₃ en función del pH y la temperatura del líquido, mediante la correlación siguiente:

$$\text{CaCO}_3 (\text{ppm}) = 0.94 \cdot B \cdot 10^{(\text{pH}-10)} \quad [61]$$

Donde B es:

$$B = \frac{T \cdot 5 \cdot 10^{(\text{pH}-10)}}{1 + 0.94 \cdot 10^{(\text{pH}-10)}} \quad [62]$$

El resultado obtenido, para T = 72,5 °C y el pH = 8,71 es de 3,32 ppm de CaCO₃, que no llega al valor mínimo de la tabla fijado en 10, por eso se le asigna el menor valor posible; 1.

Por tanto pH_S resulta pH_S = (9,3+0,1+1,2)-(1,8+1) = 7,8 y por tanto I_L = pH-pH_S = 8,71-7,8 = 0,91, resultando un agua ligeramente incrustante.

- **Análisis de aislamiento del sistema y puntos calientes en la instalación.**

Se realizó mediante un análisis de imágenes termográficas, empleando una cámara térmica de infrarrojos SDS InfraredHotfind DX-S que permite la obtención de fotos que mediante un adecuado tratamiento de software (SAT Report 2003) genera unas imágenes de escalas de temperaturas por colores que permiten determinar a simple vista el calor desprendido por superficies, así como la realización de diversos análisis, de puntos y superficies.

En la figura 91 se puede ver una imagen térmica, general del equipo de combustión, donde se aprecia el hogar, cuerpo de la caldera y el ciclón, al fondo. En ella se señala el punto de máxima temperatura. Además se realizó un análisis mediante 2 líneas cruzadas que facilitan diversos datos (tablas X e Y), así como la evolución de temperaturas en la estancia (figura 92).

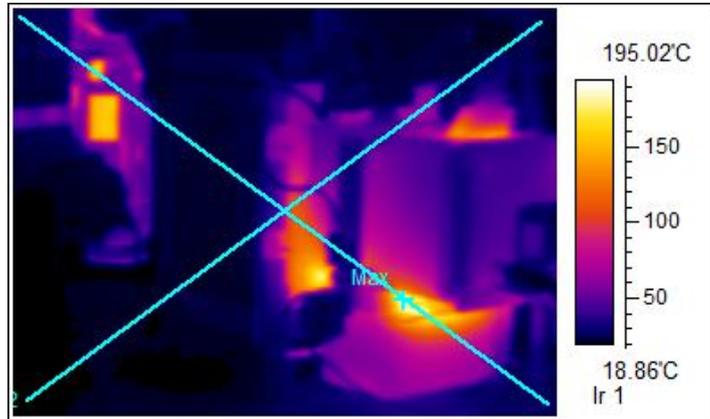


Figura 91. Imagen térmica del sistema de combustión.

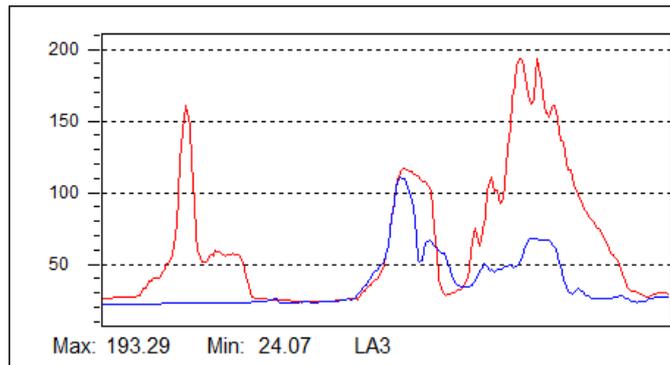


Figura 92. Evolución de temperaturas en las diagonales de la imagen.

Tabla 25. Datos del análisis de líneas del sistema de calefacción.

LÍNEA 1		LÍNEA 2	
Color	Rojo	Color	Azul
T° Máxima (°C)	193.9	T° Máxima (°C)	128.37
T° Mínima (°C)	24.07	T° Mínima (°C)	19.28
T° Media (°C)	74.78	T° Media (°C)	41.72
Posición X TMax	218	Posición X TMax	156
Posición Y TMax	163	Posición Y TMax	109
Posición X TMin	115	Posición X TMin	25
Posición Y TMin	87	Posición Y TMin	207

Tabla 26. Datos del análisis para toda la imagen.

IMAGEN	
T° Máxima (°C)	195.02
T° Mínima (°C)	18.86
T° Media (°C)	48.68

En las figuras 93 y 94 se exponen las líneas de análisis trazadas en la chimenea, así como la evolución de la temperatura en las mismas.

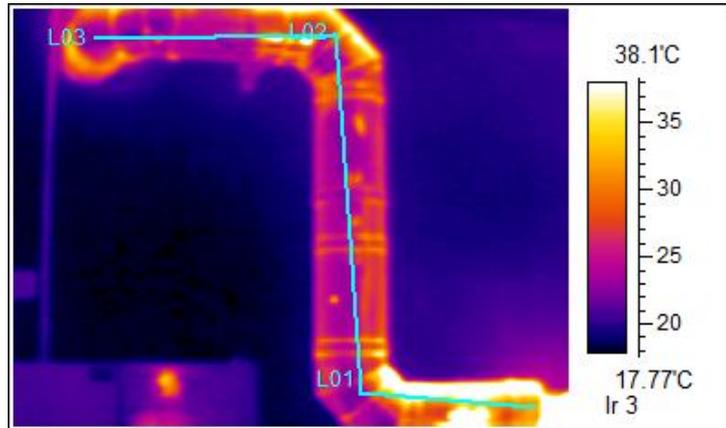


Figura 93. Imagen térmica del tramo exterior de la chimenea, con las líneas de análisis térmico trazadas.

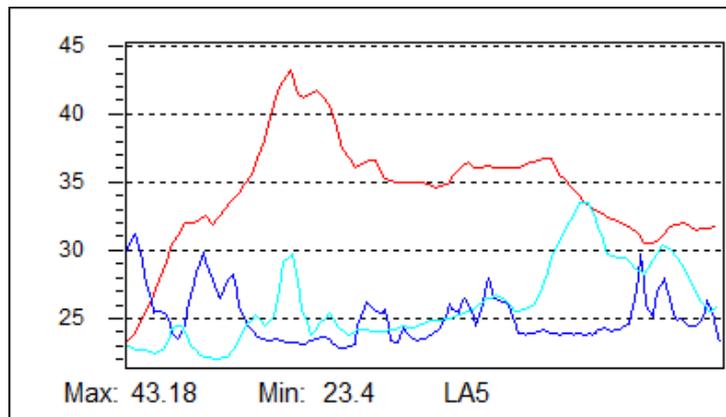


Figura 94. Evolución de temperaturas en los tramos de chimenea.

De la misma forma se observaron pérdidas de calor en los puntos no aislados de las conducciones, como son las válvulas y el cambiador de calor, como se observa en las figuras 95 y 96.

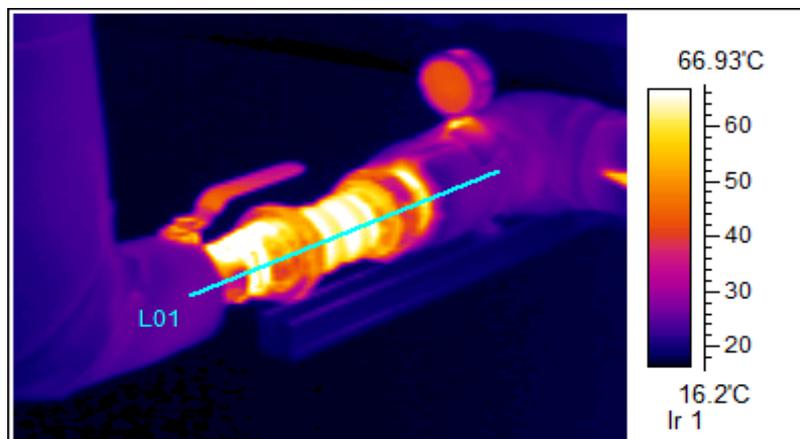


Figura 95. Pérdidas de calor en las válvulas del circuito de calefacción (I)

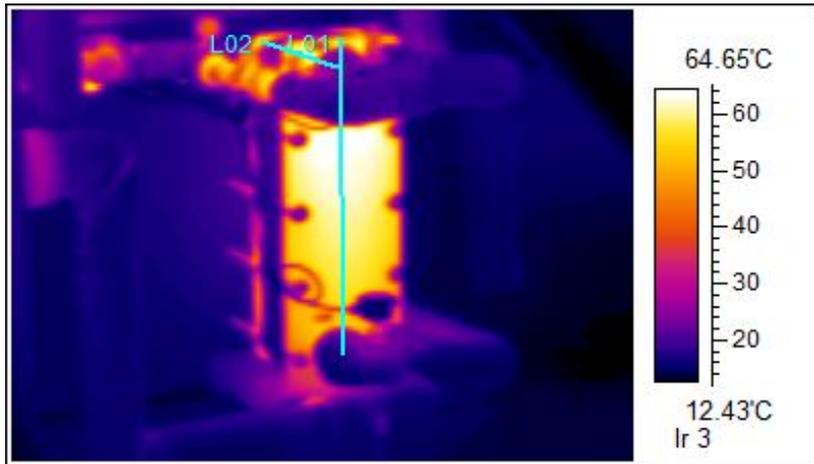


Figura 96. Cambiador de calor no aislado, con emisiones hacia la atmósfera.

7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

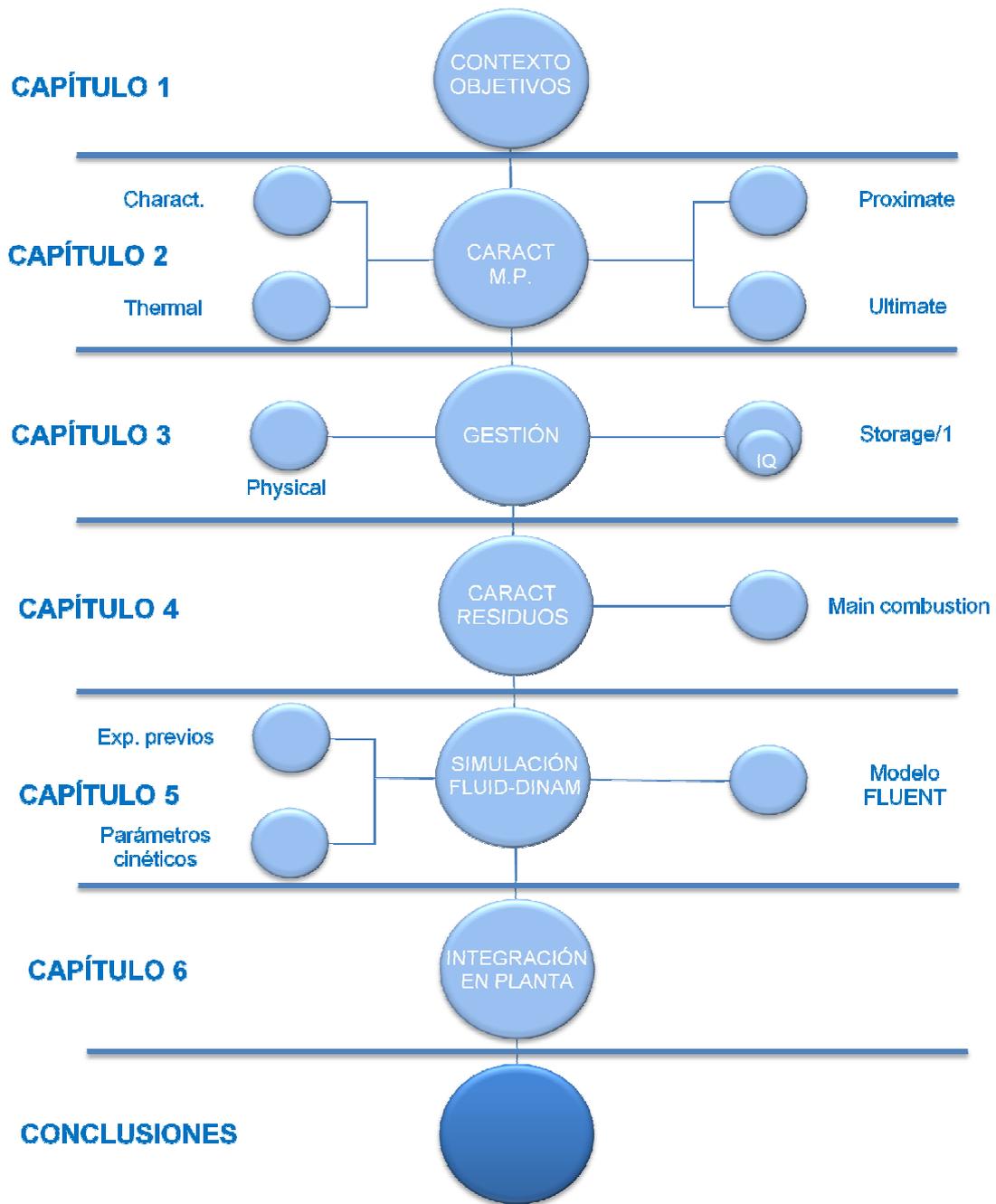


Figura 97. Situación general en el contexto de la tesis (VI)

Los resultados analizados de forma detallada pueden consultarse en cada capítulo respectivo de este trabajo, en este apartado, sólo se analizarán los resultados generales más destacados de cada punto así como las conclusiones que ellos implican.

Se realizó una base de datos de más de 200 especies biomásicas, entre combustibles comerciales y potenciales, todos originarios de España, donde se aportan datos de análisis elemental (composición en C, N, O, H y S), análisis inmediato (humedad, cenizas, volátiles y carbono fijo) y poderes caloríficos superiores. Útiles de cara a la realización de balances de materia y energía para realizar cálculos en instalaciones de combustión de biomasa.

Se propusieron varias ecuaciones que permitan estimar valores de poder calorífico superior de un amplio rango de combustibles biomásicos a partir de la composición elemental (entre ellas una como función exclusiva de O, ausente hasta entonces en la bibliografía), análisis inmediato y la combinación de ambas, todas ellas con errores inferiores al 6% y que mejoran a ecuaciones semejantes respectivas encontradas mediante revisión bibliográfica.

Se propuso un método para la determinación de parámetros de análisis inmediato mediante termogravimetría a partir de precedentes desarrollados para carbones. Este método, que permite realizar en 25 minutos experimentos que llevarían horas siguiendo la normativa ASTM, dio errores por debajo del 6% para humedad y materia volátil y en torno al 10% para carbono fijo. No existían precedentes bibliográficos exclusivos para biomasa.

Se realizó un estudio de propiedades físicas de combustibles biomásicos en general y de los densificados (péllets y briquetas en particular). Se concluyó que la elección de combustibles adecuados puede permitir ahorros de un 10% en la construcción de instalaciones y de hasta un 25% en costes de mantenimiento.

Se realizó un seguimiento de las características de residuos de biomasa, en el que se analizaron morfologías y composiciones. El cálculo de ratios predictivos permite anticiparse a potenciales problemas de deposiciones (corrosiones, gastos de mantenimiento, pérdidas de eficiencia,...) en parrillas y cambiadores de calor.

Se realizó un modelo fluidodinámico en fluent, para determinar la validez de la caldera escala planta piloto que posee este grupo de investigación, de cara a continuar con una línea más compleja de modelizado de combustión en el futuro, para lo que se emplearon parámetros de alimentación de comburente y cinéticos determinados

experimentalmente. La modelización, demuestra que el equipo es adecuado para las necesidades propuestas.

Por último se añade un capítulo con un resumen de resultados del seguimiento del trabajo realizado en San Pedro de Anes. En él se observa que consiguieron disminuirse tanto emisiones como consumo de combustible de forma notable mediante una adecuada gestión de los recursos disponibles.

8. BIBLIOGRAFÍA

- Abreu P, Casaca C, Costa M. 2010. Ash deposition during the co-firing of bituminous coal with pine sawdust and olive stones in a laboratory furnace. *Fuel* 89; 4040–4048.
- Abu-Qudais M, Abu-Qudais HA. 2000. Energy content of municipal solid waste in Jordan and its potential utilization. *Energy Conversion and Management* 41: 983-991.
- Adapa PK, Schoenau GJ, Tabil LG, Sokhansanj S, Cerer B. 2003. Pelleting of fractions alfalfa products. 2003 ASAE Annual Meeting. Paper number 036069.
- AENOR. 1959. UNE 24045. Madrid
- Ahmaruzzaman M. 2008. Proximate analyses and predicting HHV of chars obtained from cocracking of petroleum vacuum residue with coal, plastics and biomass. *Bioresource Technology*. 99: 5043–5050.
- Akkaya AV. 2009. Proximate analysis based multiple regression models for higher heating value estimation of low rank coals. *Fuel Processing Technology*. 90:165-170.
- Ali Khan MZ, Abu Gararah ZH. 1991. New approach for estimating energy content of municipal solid waste. *Journal environmental engineering*. 117: 376-380.
- Antonopoulos S, Karagiannidis A, Gkouletsos A, Perkoulidis G. 2012. Modelling of a downdraft gasifier fed by agricultural residues I. *Waste Management* 32; 710–718.
- ASTM. 2007. Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry. ASTM E-1641.
- Bahador M, Sundén B. 2008. Investigation on the effects of fly ash particles on the thermal radiation in biomass fires boilers. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 51; 2411-2417.
- Bahng MK, Mukarakate C, Robichaud DJ, Nimlo MR. 2009. Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing: A review. *Analytica Chimica Acta* 651:117-138.
- Baquero J, Llorente V. 1985. Equipos para la industria química y alimentaria. Alhambra. Madrid, pp 1-57.
- Batra VS, Urbonaitė S, Svensson G. 2008. Characterization of unburned carbon in bagasse fly ash. *Fuel*. 87: 2972-2976.
- Beamish BB. 1994. Proximate analysis of New Zealand and Australian coals by thermogravimetry. *New Zealand Journal Geological Geophysics*. 37, 387-392.

Becidan M, Sorum L, Frandsen F, Pedersen AJ. 2009. Corrosion in waste-fired boilers: a thermodynamic study. *Fuel* 88; 595-604.

Bergström D, Israelsson S, Öhman M, Dahlqvist SA, Gref, R, Boman C. Wästerlund I. 2008. Effects of raw material particle size distribution on the characteristics of Scots pine sawdust fuel pellets. *Fuel Processing Technology*. 89,1324–1329.

Berndes G, Hoogwijk M, van den Broek R. 2003. The contribution of biomass in the future global energy supply: A review of 17 studies. *Biomass and Bioenergy* 25, 1-28.

BFIN biomass database: <https://bioenergy.ornl.gov/main.aspx>

Biagini E, Narducci P, Tognoli L. 2008. Size and structural characterization of lignin-cellulosic fuels after the rapid devolatilization. *Fuel* 87; 177-186.

BIOBIB biomass database: <http://www.vt.tuwien.ac.at/biobib/>

Biodat biomass database: <http://www.biodat.eu/pages/Home.aspx>

Biswas AK, Umeki K, Yang W, Blasiak W, 2011. Change of pyrolysis characteristics and structure of woody biomass due to steam explosion pretreatment. *Fuel Processing Technology*. 92, 1849–1854.

Black S, Szuhánszki J, Pranzitelli A, Ma L, Stanger PJ, Ingham DB, Pourkashanian M. 2013. Effects of firing coal and biomass under oxy-fuel conditions in a power plant boiler using CFD modeling. *Fuel* 113; 780–786.

Blesa MJ, Fierro V, Miranda JL, Moliner R, Palacios JM. 2001. Effect of the pyrolysis process on the physicochemical and mechanical properties of smokeless fuel briquettes, *Fuel Processing Technology*. 74; 1–17.

Borello D, Venturini P, Rispoli F, Saavedra GZR. 2013. Prediction of multiphase combustion and ash deposition within a biomass furnace. *Applied Energy* 101;413–422.

Bridgeman TG, Darvell LI, Jones JM, Williams PT, Fahmi R, Bridgewater AV, Barraclough T, Shield I, Yates N, Thain SC, Donnison IS. 2007. Influence of particle size on the analytical and chemical properties of two energy crops, *Fuel* 86; 60-72.

Bruhn A, Dahl J, Nielsen HB, Nikolaisen L, Rasmussen MB, Markager S, Olesen B, Arias C, Jensen PD. 2011. Bioenergy potential of *Ulva lactuca*: Biomass yield, methane production and combustion. *Bioresource Technology*. 102, 2595-2604.

- Bucklin R, Thompson S, Abdel-Hadi A, Montross M. 2007. Handbook of farm, dairy and food machinery, in: Kutz M (Ed.). William Andrew Publishing. Burlington. Pp 113-165.
- Bueno JL, Lavín AG, Pizarro C, García R. 2012. Biomasa caracterización de un recurso energético. PSE-ARFRISOL. Universidad de Oviedo. Oviedo.
- Cai J, Chen Y. 2012. Iterative linear integral isoconversional method: Theory and application. *Bioresource technology*. 103; 309-312.
- Callejón-Ferré AJ, Velázquez-Martí B, López-Martínez JA, Manzano-Agugliaro F. 2011. Greenhouse crop residues: Energy potential and models for the prediction of their higher heating value. *Renew sustain energy rev*. 15 :948-955.
- Camps M, Marcos F. 2001. Los biocombustibles. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid.
- Carone MT, Pantaleo A, Pellerano A. 2011. Influence of process parameters and biomass characteristics on the durability of pellets from the pruning residues of *Olea europaea* L. *Biomass and Bioenergy*.35, 402-410.
- Castro Gil M, Sánchez Naranjo C. 1997. Biocombustibles. Editorial Progensa. Sevilla.
- Chaney J, Liu H, Li J. 2012. An overview of CFD modelling of small-scale fixed-bed biomass pellet boilers with preliminary results from a simplified approach. *Energy Conversion and Management* 63; 149–156.
- Chang YF, Lin CJ, Chen IM, Chang JE. 2007. Multiple regression models for the lower heating value of municipal solid waste in Taiwan. *Journal Environmental Management*. 85:891–899
- Channiwala SA, Parikh PP. 2002. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel* 81: 1051-1063.
- Cho KW, Park HS, Kim KH, Lee YK, Lee KH. 1995. Estimation of the heating value of oily mill sludges from steel plant. *Fuel*. 74:1918-1921.
- Chou CS, Lin SH, Lu WC. 2009. Preparation and characterization of solid biomass fuel made from rice straw and rice bran. *Fuel Processing Technology*. 90, 980–987.
- Collazo J, Porteiro J, Patiño D, Granada E. 2012. Numerical modeling of the combustion of densified wood under fixed-bed conditions. *Fuel* 93; 149–159.

- Cordero T, Márquez F, Rodríguez-Mirasol J, Rodríguez JJ. 2001. Predicting heating values of lignocellulosic and carbonaceous materials from proximate analysis. *Fuel*. 80: 1567-1571.
- Dai J, Grace JR. 2008a. A model for biomass screw feeding. *Powder Technology*. 186, 40–55.
- Dai J, Grace JR. 2008b. Biomass screw feeding with tapered and extended sections. *Powder Technol*. 186, 56–64.
- Dai J, Grace JR. 2011. Biomass granular screw feeding: An experimental investigation. *Biomass and bioenergy*. 35, 942-955.
- Dastoori K, Makin B, Kolhe M, Des-Roseaux M, Conneely M. 2013. CFD modelling of flue gas particulates in a biomass fired stove with electrostatic precipitation. *Journal of Electrostatics* 71; 351-356.
- Demirbas A, Gullu D, Çağlar A, Akdeniz F. 1997. Estimation of Calorific Values of Fuels from Lignocellulosics. *Energy sources*. 19:765-770.
- Demirbas A. 2004. Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in energy and combustion science*. 30:219-230.
- Demirbas A. 1997. Calculation of higher heating values of biomass fuels. *Fuel* 76 (5):431-434.
- Demirbas A. 1999. Physical properties of briquettes from waste paper and wheat straw mixtures. *Energy Convers and Manag*. 40,437-445.
- Demirbas A. 2008. Importance of biomass energy sources for turkey. *Energy Policy* 36, 834-842.
- Di Nola G, de Jong W, Spliethoff H, 2010. TG-FTIR characterization of coal and biomass single fuels and blends under slow heating rate conditions: Partitioning of the fuel-bound nitrogen. *Fuel Processing Technology*. 91;103-115.
- Djurovic D, Nemoda S, Dakic D, Adzic M, Repic B. 2012. Furnace for biomass combustion – Comparison of model with experimental data. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 55; 4312–4317.
- Dong L, Gao S, Song W, Xu G. 2007. Experimental study of NO reduction over biomass char. *Fuel Processing Technology*. 88;707-715.

- Duffy NTM, Eaton JA. 2013. Investigation of factors affecting channelling in fixed-bed solid fuel combustion using CFD. *Combustion and Flame* 160; 2204–2220.
- Esteban Pascual LS, Pérez Ortiz P, Ciria Ciria P, Carrasco García JE. 2005. Evaluación de los recursos de biomasa forestal en la provincia de Soria. Análisis de alternativas para su aprovechamiento energético. CIEMAT. Ministerio de educación y ciencia. Madrid.
- Fang MX, Shen DK, Li YX, Yu CJ, Luo ZY, Cen KF. 2006. Kinetic study on pyrolysis and combustion of wood under different oxygen concentrations by using TG-FTIR analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 77:22–27.
- Fang X, Jia L. 2012. Experimental study on ash fusion characteristics of biomass. *Bioresource Technology*. 104; 769-774.
- Fasina OO. 2008. Physical properties of peanut hull pellets. *Bioresource Technology*. 99,1259–1266.
- Fernández Llorente MJ, Carrasco García JE. 2005. Comparing methods for predicting the sintering of biomass ash in combustion. *Fuel*. 84; 1893-1900.
- Filbakk T, Skjevraak G, Høibø O, Dibdiakova J, Jirjis R. 2011. The influence of storage and drying methods for Scots pine raw material on mechanical pellet properties and production parameters. *Fuel Processing Technology*. 92,871–878.
- Font R, Molto J, Egea S, Conesa JA. 2011. Thermogravimetric kinetic analysis and pollutant evolution during the pyrolysis and combustion of mobile phone case. *Chemosphere* **In press**
- Friedl A, Padouvas E, Rotter H, Varmuza K. 2005. Prediction of heating values of biomass fuels from elemental composition. *Analitica chimica acta*. 544: 191-198.
- Gangavati PB, Safi MJ, Singh A, Mishra IM. 2005. Pyrolysis and thermal oxidation kinetics of sugar mill press mud. *Thermochimica Acta* 428:63-70.
- Gañán J, Al-Kassir Abdullá A, Cuerda Correa EM, Macías-García A. 2006. Energetic exploitation of vine shoot by gasification processes A preliminary study. *Fuel Processing Technology*. 87:891-897.

García Fernández R, Pizarro García C, Gutiérrez Lavín A, Bueno de las Heras JL. 2012. Study of main combustion characteristics for biomass fuels used in boilers. *Fuel Processing Technology*. 103, 16–26.

García R, González A, González A, Suárez T. 2008. Diseño de un sistema híbrido de biomasa y energía solar para calefacción de un núcleo de viviendas sociales. Proyecto industrial. *Ingeniería Química*.

García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. 2012. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. *Bioresource Technology*. 103:249-258.

García R. 2010. Diseño de un sistema de calefacción y ACS por biomasa y energía solar para la facultad de químicas. Trabajo fin de máster en ingeniería de procesos y ambiental.

García-Pérez M, Chalaal A, Pakdel H, Kretschmer D, Roy C. 2007. Vacuum pyrolysis of softwood and hardwood biomass. Comparison between product yields and bio-oil properties. *Journal analytical applied pyrolysis*. 78 :104–116.

Gaska K, Wandrasz AJ. 2008. Mathematical modeling of biomass fuels formation process. *Waste management*. 28, 973-985.

Ghetti O, Ricca L, Angelini L. 1996. Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. *Fuel*. 75:565–573.

Gil MV, Casal D, Pevida C, Pis JJ, Rubiera F. 2010. Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion. *Bioresource Technology*. 101:5601–5608.

Gil MV, Oulego P, Casal MD, Pevida C, Pis JJ, Rubiera F. 2010. Mechanical durability and combustion characteristics of pellets from biomass blends. *Bioresource Technology* 101, 8859-8867.

Gilbert P, Ryu C, Sharifi V, Swithenbank J. 2009. Effect of process parameters on pelletisation of herbaceous crops, *Fuel*. 88,1491–1497.

González Velasco J. 2009. *Energías renovables*. Editorial Reverté. Barcelona.

Goutal M. 1902. Sur le pouvoir calorifique de la houille. *Academie des sciences, Paris*. 477-479.

Graboski M, Bain R, Reed TB. 1981. *Properties of biomass relevant to gasification-Biomass gasification, principles and technology*. New Jersey: Noyes Data Corporation.

- Hartley ID, Wood LJ. 2008. Hygroscopic properties of densified softwood pellets. *Biomass and Bioenergy*. 32,90 – 93.
- Haykiri-Açma H, 2003. Combustion characteristics of different biomass materials. *Energy Conversion Management*. 44, 155-162.
- Haykiri-Acma H, Yaman S, Kucukbayrak S. 2010. Comparison of the thermal reactivities of isolated lignin and holocellulose during pyrolysis, *Fuel processing technology*. 91; 759–764.
- Hoffmann G, Schingnitz D, Schnap, A, Bilitewski B. 2010. Reduction of CO₂-emissions by using biomass in combustion and digestion plants. *Waste management*. 30, 893-901.
- Holm JK, Henriksen UB, Hustad JE, Sørensen LK. 2006. Toward an understanding of controlling parameters in Softwood and Hardwood pellets production. *Energy Fuels*. 20,2686-2694.
- Holtmeyer ML, Kumfer BM, Axelbaum RL. 2012. Effects of biomass particle size during cofiring under air-fired and oxyfuel conditions. *Applied Energy* 93; 606–613.
- Iakovou E, Karagiannidis A, Vlachos D, Toka A, Malamakis A. 2010. Waste biomass-to-energy supply chain management: A critical synthesis. *Waste management* 30, 1860-1870.
- Igathinathane C, Womac AR, Sokhansanj S, Narayan, S. 2009. Size reduction of high- and low-moisture corn stalks by linear knife grid system. *Biomass and Bioenergy*. 33,547–557.
- Jain SR, Sundararaja R. 1981. New method of calculating calorific values from elemental compositions of fossil fuels. *Fuel*. 60:1079-1082.
- Jankovic B, Kolar-Antic L. Smiciklas I, Dimovic S, Arandjelovic D. 2009. The non-isothermal thermogravimetric tests of animal bones combustion. Part. I. Kinetic analysis. *Thermochimica Acta*.495:129-138.
- Jarabo Friedirch F. 1999. *La energía de la biomasa*. Editorial SAPT . Madrid.
- Jenkins BM, Baxter LL, Miles JrTR, Miles TR. 1998. Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology* 54;17–46.

- Jiménez L, González F. 1991. Study of the physical and chemical properties of lignocellulosic residues with a view to the production of fuels. *Fuel* 70(8):947-950.
- Jones JM, Pourkashanian M, Williams A, Hainsworth D. 2000. A comprehensive biomass combustion model. *Renewable Energy* 19; 229-234.
- Jorquera O, Kiperstok A, Sales EA, Embiruçu, M, Ghirardi ML. 2010. Comparative energy life-cycle analyses of microalgal biomass production in open ponds and photobioreactors. *Bioresource Technology*. 101, 1406-1413.
- Kaliyan N, Morey V. 2008. Densification of biomass. Mechanisms, models, and experiments on briquetting and pelleting of biomass. Saarbrücken: VDM, pp 9-12.
- Kaliyan N, Morey V. 2009. Factors affecting strength and durability of densified biomass products. *Biomass and Bioenergy*. 33,337–359.
- Kamalakkannan G, Gupta M, Kapoor JC, 2005. Estimation of gaseous products and particulate matter emission from garden biomass combustion in a simulation fire test chamber. *Atmosphere Environment*. 39; 563-573.
- Karatepe N, Küçükbayrak S, 1993. Proximate analysis of Turkish lignites by thermogravimetry. *Thermochimica Acta*. 213,147-150.
- Kathiravale S, Yunus MNM; Sopian K, Samsuddin AH; Rahman RA. 2003. Modeling the heating value of Municipal Solid Waste. *Fuel* 2003; 82: 1119-1125.
- Kaynak B, Atımtay AT. 2008. Co-combustion of peach and apricot stone with coal in a bubbling fluidized bed, *Fuel processing Technology*. 89; 183-197.
- Kaynak B, Topal H, Atımtay AT. 2005. Peach and apricot stone combustion in a bubbling fluidized bed, *Fuel processing Technology*. 86; 1175-1193.
- Khalil RA, Meszaros E, Grønli MG, Várhegyi G, Mohai I, Marosvolgyi B, Hustad JE, 2008. Thermal analysis of energy crops Part I: The applicability of a macro-thermobalance for biomass studies. *Journal Analytical Applied Pyrolysis*. 81, 52–59.
- Khan, A.A., de Jong, W., Jansens, P.J., Spliethoff, H. 2009. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Process. Technol.* 90. 21-50.
- Küçük MM; Demirbas A. 1997. “Biomass conversion processes”. *Energy conversion and management*. 38-2, 151-165.

- Kucukbayrak S, Durus B, Mericboyu AE, Kadioglu E. 1991. Estimation of calorific values of Turkish lignites. *Fuel*. 70:979-981.
- Kuprianov VI, Permchart TW, Janvijitsakul K. 2005. Fluidized bed combustion of pre-dried Thai bagasse. *Fuel Processing Technology*. 86; 849-860.
- Lam PS, Sokhansanj S, Bi X, Lim CJ, Naimi LJ, Hoque M, Mani S, Womac AR, Ye XP, Narayan S. 2008. Bulk density of wet and dry wheat straw and switchgrass particles. *Appl. Eng. Agric.* 24,351–358.
- Lapuerta M, Hernández JJ, Rodríguez J, 2004. Kinetics of devolatilisation of forestry wastes from thermogravimetric analysis. *Biomass Bioenergy*. 27, 385 – 391
- Lehtikangas P. 2000. Storage effects on pelletised sawdust, logging residues and bark. *Biomass and Bioenergy*. 19,287-293.
- Li J, Brzdekiewicz A, Yang W, Blasiak W. 2012. Co-firing based on biomass torrefaction in a pulverized coal boiler with aim of 100% fuel switching. *Applied Energy* 99; 344–354.
- Li Z, Zhao W, Li R, Wang Z, Li ., Zhao G. 2009. Combustion characteristics and NO formation for biomass blends in a 35-ton-per-hour travelling grate utility boiler. *Bioresource Technology*. 100. 2278-2283.
- Liang XH, Koziski JA. 2000. Numerical modeling of combustion and pyrolysis of cellulosic biomass in therogravimetric system. *Fuel*. 79. 1477-1486.
- Liu X, Wang W, Gao X, Zhou Y, Shen R. 2012. Effect of thermal pretreatment on the physical and chemical properties of municipal biomass waste. *Waste manag.* 32, 692-700.
- Llorens M. 2000. Nueva enciclopedia de climatización: calefacción. Ediciones CEAC. Madrid.
- Lu H, Ip E, Scott J, Foster P, Vickers M, Baxter LL. 2010. Effects of particle shape and size on devolatilization of biomass particle. *Fuel*. 89,1156-1168.
- Majumder AK, Jain R, Banerjee P, Barnwal JP. 2008. Development of a new proximate analysis based correlation to predict calorific value of coal. *Fuel* 87:3077–3081.

- Malav D, Ganguli R, Dutta S, Bandopadhyay S. 2008. Non-impact of particle size distribution on power generation at a pulverized coal power plant burning low rank Alaska coal. *Fuel Processing Technology*. 89; 499-502.
- Mani S, Tabil LG, Sokhansanj S. 2003. An overview of compaction of biomass grinds. *Powder Handle Process*. 15,160–168.
- Mani S, Tabil LG, Sokhansanj S. 2004. Grinding performance and physical properties of wheat and barley straws, corn stover and switchgrass. *Biomass and Bioenergy*. 27,339–352.
- Mani S, Tabil LG, Sokhansanj S. 2006. Effects of compressive force, particle size and moisture content on mechanical properties of biomass pellets from grasses. *Biomass and Bioenergy*. 30,648-654.
- Marcos F. 2006. Caracterización energética de la biomasa de chopo (*Populus x euramericana* I-214) en turnos muy cortos. Dpto. de ingeniería forestal, ETSIM, Universidad Politécnica de Madrid.
- Marcos Martín F. 2000. Biocombustibles sólidos de origen forestal. AENOR. Madrid.
- Márquez M. 2005. Combustión y quemadores. NP NovaProductiva-Marcombo SA. Barcelona, España.
- Martín Mateo R. 2008. La verde energía de la biomasa. Cuadernos Civitas, Thomson-Civitas. Ed. Aranzadi. Pamplona 2008.
- Mason DM, Gandhi K. 1983. Formulas for calculating the heating value of coal and coal char: development, tests and use. *Fuel Processing Technology*. 7:11-22.
- Mayoral MC, Izquierdo MT, Andrés JM, Rubio B. 2001. Different approaches to proximate analysis by thermogravimetry analysis. *Thermochim. Acta* 370, 91-97.
- McGowan TF, Brown MI, Bulpitt WS, Walsh Jr JL. 2009. Biomass and alternate fuel systems. An engineering economic guide. New Jersey: Wiley-AIChE.
- McKendry P. 2002a. “Energy production from biomass (Part 1): overview of biomass”. *Bioresour, technol*. 83. 37-46.
- McKendry P. 2002b. Energy production from biomass (Part 2): conversion technologies. *Bioresource Technology*. 83, 47-54.

- Mediavilla I, Fernández MJ, Esteban LS. 2009. Optimization of pelletisation and combustion in a boiler of 17.5 kW for vine shoots and industrial cork residue. *Fuel Processing Technology*. 90; 621-628.
- Mehrabian R, Zahirovic S, Scharler R, Obernberger I, Kleditzsch S, Wirtz S, Scherer V, Lu H, Baxter LL. 2012. A CFD model for thermal conversion of thermally thick biomass particles. *Fuel Processing Technology* 95; 96–108.
- Menghini D, Marra FS, Allouis C, Beretta F. 2008. Effect of excess air on the optimization of heating appliances for biomass combustion. *Experimental Thermal and Fluid Science*. 32;1371–1380.
- Meraz L, Domínguez A, Kornhauser I, Rojas F. 2003. A thermochemical concept-based equation to estimate waste combustion enthalpy from element composition. *Fuel* 82:1499-1507.
- Miao Z, Grift TE, Hansen AC, Ting KC. 2011. Energy requirement for comminution of biomass in relation to particle physical properties. *Ind Crop Product*. 33,504-513.
- Miranda MT, Arranz JI, Román S, Rojas S, Montero I, López M, Cruz JA. 2011. Characterization of grape pomace and Pyrenean oak pellets. *Fuel Processing Technology*. 92, 278–283.
- Miranda T, Román S, Arranz JI, Rojas S, González JF, Montero I. 2010. Emissions from thermal degradation of pellets with different contents of olive waste and forest residue. *Fuel Processing Technology*. 91; 1459-1463.
- Miranda T, Román S, Montero I, Nogales-Delgado S, Arranza JI, Rojas CV, González JF. 2012. Study of the emissions and kinetic parameters during combustion of grape pomace: Dilution as an effective way to reduce pollution. *Fuel Process Technology* 103; 160-165.
- Moisio M, Laitinen A, Hautanen J, Keskinen J. 1998. Fine particle size distributions of seven different combustion power plants, *J. aerosol sci.* 29-1; 459-460.
- Mott RA, Spooner CE. 1940. The calorific value of carbon in coal: the Dulong relationship. *Fuel*. 19: 226-231.
- Munir S, Daood SS, Nimmo W, Cunliffe AM, Bibbs BM. 2009. Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. *Bioresource Technology*. 100. 1413-1418.

- Muthuraman M, Namioka T, Yoshikawa K. 2010. A comparison of co-combustion characteristics of coal with wood and hydrothermally treated municipal solid waste. *Bioresource Technology*. 101, 2477-2482.
- Niu Y, Tan H, Wang X, Liu Z, Liu H, Liu Y, Xu T. 2010. Study on fusion characteristics of biomass ash. *Bioresource Technology*. 101; 9973-9981.
- Obernberger I, Brunner T, Bärnthaler G, 2006. Chemical properties of solid biofuels-significance and impact. *Biomass and Bioenergy*. 30, 973-982.
- Obernberger I, Thek G. 2004. Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behaviour. *Biomass and bioenerg*. 27:653-669.
- Otero M, Calvo LF, Gil MV, García AI, Morán A. 2008. Co-combustion of different sewage sludge and coal: A non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis. *Bioresource Technology* 99; 6311-6319.
- Ottaway M. 1982. Use of thermogravimetry for proximate analysis of coals and cokes. *Fuel*. 61, 713-716.
- Parikh J, Channiwala SA, Ghosal GK. 2005. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. *Fuel* 84:487-494.
- Permchart W, Kouprianov VI. 2004. Emission performance and combustion efficiency of a conical fluidized-bed combustor firing various biomass fuels. *Bioresource Technology*. 92, 83-91.
- Perry H. 1999. *Manual del ingeniero químico*. McGraw-Hill.
- Phyllis biomass database: <http://www.ecn.nl/phyllis/single.html>
- Pis JJ, Cagigas A, Simon P, Lorenzana JJ. 1988. Effect of aerial oxidation of coking coals on the technological properties of the resulting cokes. *Fuel Processing Technology*. 20,307-316.
- Pizarro C, Bueno JL, Lavín AG. 2008. Diseño y selección de equipos para combustión de biomasa (I). *Energía*. 206; 82-88.
- Pizarro C, Bueno JL, Lavín AG. 2008. Diseño y selección de equipos para combustión de biomasa (II). *Energía*. 208; 90-96.

Pizarro C, Bueno JL, Lavín AG. 2008. Tecnología de las calderas de combustión (I). *Energía*. 211, 80-86.

Pizarro C, Bueno JL, Lavín AG. 2009. Tecnología de las calderas de combustión (II). *Energía*. 213, 90-96.

Pizarro C, García R, Lavín AG, Bueno JL. 2010. Almacenamiento de la biomasa. *Ingeniería química*. 481, 80-86.

Porteiro J, Míguez JL, Granada E, Morán JC. 2006. Mathematical modelling of the combustion of a single wood particle. *Fuel processing technology*. 87; 169-175.

PREOC. 2012. <http://www.preoc.es/#289>. Base de precios descompuestos. Last consulted 26-03-2012.

PSE ARFRISOL. 2011. Guía de servicios científico-técnicos sobre arquitectura bioclimática y frío solar en la Universidad de Oviedo.

Qian FP, Chyang CS, Huang KS, Tso J. 2011. Combustion and NO emission of high nitrogen content biomass in a pilot-scale vortexing fluidized bed combustor. *Bioresource Technology*. 102. 1892-1898.

Rabier F, Temmerman M, Böhm T, Hartmann H, Jensen PD, Rathbauer J, Carrasco J, Hernández M. 2006. Particle density determination of pellets and briquettes. *Biomass and Bioenergy*. 30,954-963.

Rajamma R, Ball RJ, Tarelho LAC, Allen GC, Labrincha JA, Ferreira VM. 2009. Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials. *J. hazard. Mater.* 172; 1049-1060.

Ramajo-Escalera B, Espina A, García JR, Sosa-Arno JH, Nebra SA. 2006. Model-free kinetics applied to sugarcane bagasse combustion. *Thermochim. Acta*. 448, 111–116.

Rangel N, Pinto C. 2011. Kinetic and diffusive data from batch combustion of wood chars in fluidized bed. *Biomass and Bioenergy* in press

Ravenet J. 1992. *Silos*. Ravenet. Barcelona, Spain.

Reina-Hernández J, Velo E, Puigjamer-Corbella L. 2010. Estudio cinético del aprovechamiento de maderas residuales (I): Estudio de la reactividad de la madera en atmósfera oxidante. *Ingeniería Química*. 483; 94-100.

- Relova I, Vignote S, León MA, Ambrosio Y. 2009. Optimisation of the manufacturing variables of sawdust pellets from the bark of *Pinus caribaea* Morelet: particle size, moisture and pressure, *Biomass and Bioenergy*. 33,1351–1357.
- Rhén C, Öhman M, Gre R, Wästerlund I. 2007. Effect of raw material composition in woody biomass pellets on combustion characteristics. *Biomass and Bioenergy*. 31,66–72.
- Richards SR. 1990. Physical testing of fuel briquettes. *Fuel Process. Technol.* 25,89-100.
- Rodríguez Lastra M. 2010. Simulación de la combustión en una caldera de central térmica. Trabajo DEA. Universidad de Oviedo.
- Rosendahl LA, Yin C, Kaer SK, Friborg K, Overgaard P. 2007. Physical characterization of biomass fuels prepared for suspension firing in utility boilers. *Biomass and Bioenergy*. 31,318-325.
- Ross AB, Jones JM, Kubacki ML, Bridgeman T, 2008. Classification of macroalgae as fuel and its thermochemical behaviour. *Bioresource Technology*. 99, 6494–6504
- Sadek FS, Herrell AY. 1984. Methods of proximate analysis by thermogravimetry. *Thermochim Acta*. 81, 297-303.
- Sáenz de Jubera Muñoz P. 2012. Estudio sobre la composición de cenizas de combustión de la biomasa y su posible valorización. Proyecto fin de carrera de Ingeniería de Minas. Universidad de Oviedo. Oviedo.
- Sáez Angulo F, Martínez García JM. 2001. Emisiones en la combustión de biomasa y el medio ambiente. *Energía*. 161:75–83.
- Saha BC, Woodward J. 1997. *Fuels and chemicals from biomass*. American Chemical Society. Washington
- Samuelsson R, Burvall J., Jirjis R. 2006. Comparison of different methods for the determination of moisture content in biomass. *Biomass and Bioenergy*. 30,929-934.
- Samuelsson R, Thyrel M, Sjöström M, Lestander TA. 2009. Effect of biomaterial characteristics on pelletizing properties and biofuel pellet quality. *Fuel Process. Technol.* 90,1129–1134.
- Sánchez ME, Otero M, Gómez X, Morán A. 2009. Thermogravimetric kinetic analysis of the combustion of biowastes. *Renewable Energy*. 34; 1622-1627.

- Sarvi A, Lyyränen J, Jokiniemi J, Zevenhoven R. 2011. Particulate emissions from large-scale medium-speed diesel engines: 1. Particle size distribution. *Fuel process. technol.* **Article in press**.
- Sebastián Nogués F, García-Galindo D, Rezeau A. 2010. *Energías Renovables-Energía de la biomasa (volumen I)*. Prensas Universitarias de Zaragoza. Zaragoza.
- Sebastián-Nogués F; García-Galindo D; Rezeau A. **2010**. *Energías renovables-Energía de la biomasa Volumen II*. Prensas Universitarias de Zaragoza. Zaragoza, España.
- Selvig WA, Wilson IH. 1945. Calorific value of coal. In: Lowry HH editor. *Chemistry of coal volume 1*. New York: Wiley 139.
- Serrano C, Monedero E, Lapuerta M, Portero H. 2011. Effect of moisture content, particle size and pine addition on quality parameters of barley straw pellets. *Fuel Processing Technology*. 92,699-706
- Shen BX, Mi T, Liu DC, Feng B, Yao Q, Winter F, 2003. N₂O emission under fluidized bed combustion condition. *Fuel Processing Technology*. 84; 13-21.
- Shen DK, Gu S, Luo KH, Bridgewater AV, Fang MX. 2009. Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment. *Fuel*. 88: 1024-1030.
- Sheng C, Azevedo JLT. 2005. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. *Biomass and bioenergy*. 28: 499-507.
- Shiehnejadhesar A, Schulze K, Scharler R, Ingwald Obernberger. 2013. A new innovative CFD-based optimisation method for biomass combustion plants *Biomass and Bioenergy*. 53; 48-53.
- Slaghuis JH, Raijmakers N. 2004. The use of thermogravimetry in establishing the Fischer tar of a series of South African coal types. *Fuel*. 83, 533–536.
- Soler A, Gómez D, Rubio M. 1981. Caracterización de residuos agrícolas del sureste español como biomasas energéticas. *Ingeniería Química*. 45: 73–78.
- Spinelli R, Picchi G. 2010. Industrial harvesting of olive tree pruning residue for energy biomass. *Bioresource Technology*. 101. 730-735.
- Spliethoff H, Hein KRG. 1998. Effect of co-combustion of biomass on emissions in pulverized fuel furnaces. *Fuel Processing Technology*. 54; 189-205.

- Strezov V, Moghtaderi B, Lucas JA. 2004. Computational calorimetric investigation of the reactions during thermal conversion of wood biomass. *Biomass and bioenergy* 27: 459–465.
- Šulc J, Štojdl J, Richter M, Popelka J, Svoboda K, Smetana J, Vacek J, Skoblja S, Buryan P. 2012. Biomass waste gasification – Can be the two stage process suitable for tar reduction and power generation?. *Waste management*. 32, 692-700.
- Szemmelveisz K, Szücs I, Palotás AB, Winkler L, Eddings EG. 2009. Examination of the combustion conditions of herbaceous biomass. *Fuel Processing Technology*. 90; 839–847.
- Tabarés JLM, Ortiz L, Granada E, Viar FP. 2000. Feasibility study of energy use for densificated lignocellulosic material (briquettes). *Fuel*.79, 1229–1237.
- Telmo C, Lousada J, Moreira N. 2010. Proximate analysis, backwards stepwise regression between gross calorific value, ultimate and chemical analysis of wood. *Bioresource Technology*. 101:3808–3815.
- Temmerman M, Rabier F, Jensen PD, Hartmann H, Böhn T. 2006. Comparative study of durability test methods for pellets and briquettes. *Biomass and Bioenergy*. 30,964-972.
- Theerarattanoona K, Xua F, Wilsonb J, Ballardc R, Mckinneyb L, Staggenborgc S, Vadlanib P, Peid ZJ, Wanga D. 2011. Physical properties of pellets made from sorghum stalk, corn stover, wheat straw, and big bluestem. *Ind Crop Product*.33,325–332.
- Thipkhunthod P, Meeyoo V, Rangsunvigit P, Kitiyanan B, Siemanond K, Rirksomboon T. 2005. Predicting the heating value of sewage sludges in Thailand from proximate and ultimate analyses. *Fuel* 84: 849-857.
- Thipse SS, Schoenitz M, Dreizin EL. 2002. Morphology and composition of the fly ash particles produced in incineration of municipal solid waste, *Fuel Processing Technology*. 75; 173– 184
- Tinaut FV, Melgar A, Pérez JF, Horrillo A. 2008. Effect of biomass particle size and air superficial velocity on the gasification process in a downdraft fixed bed. An experimental and modeling study. *Fuel Processing Technology*. 89; 1076-1089.
- Tortosa Masiá AA, Buhre BJP, Gupta RP, Wall TF. 2007. Characterising ash of biomass and waste. *Fuel Processing Technology*. 88; 1071-1081.

- Tzong-Horng L. 2004. Evolution of chemistry and morphology during the carbonization and combustion of rice husk. *Carbon*. 42; 785-794.
- Umamaheswaran K, Batra VS. 2008. Physico-chemical characterisation of Indian biomass ashes. *Fuel* 87; 628-638.
- UNIOVI. 2006. FLUENT-Prácticas de simulación numérica en mecánica de fluidos. Área de mecánica de fluidos. Universidad de Oviedo
- Van Loo S, Koppejan J. 2010. *The handbook of biomass combustion and co-firing*. London, Washington: Earthscan.
- Varol M, Atımtay AT, Bay B, Olgun H. 2010. Investigation of co-combustion characteristics of low quality lignite coals and biomass with thermogravimetry analysis. *Thermochimica Acta*. 510,195-201.
- Vassilev SV, Baxter D, Andersen LK, Vassileva CG. 2010. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel* 89; 913–933.
- Vassilev SV, Baxter D, Andersen LK, Vassileva CG. 2013a. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. *Fuel* 105; 40–76.
- Vassilev SV, Baxter D, Andersen LK, Vassileva CG. 2013b. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 2. Potential utilization, technological and ecological advantages and challenges. *Fuel* 105; 19–39.
- Vassilev SV, Baxter D, Andersen LK, Vassileva CG, TJ Morgan. 2012. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel* 94; 1–33.
- Vassilev SV, Baxter D, Vassileva CG. 2013c. An overview of the behavior of biomass during combustion: Part I. Phase-mineral transformations of organic and inorganic matter. *Fuel* 112; 391–449.
- Vassilev SV, Baxter D, Vassileva CG. 2014. An overview of the behavior of biomass during combustion: Part II. Ash fusion and ash formation mechanisms of biomass types. *Fuel* 117; 152–183.
- Vinterbäck J. 2004. Pellets 2002: the first world conference on pellets. *Biomass and bioenergy* 27; 513-52.

- Walas SM. 1990. Chemical process equipment. Butterworth-Heinemann. Reed Publising. Newton pp. 69-89.
- Wang S, Miller A, Llamazos E, Fonseca F, Baxter L. 2008. Biomass fly ash in concrete: Mixture proportioning and mechanical properties. 87; 365-371.
- Warne SSJ. 1991. Proximate analysis of coal, oil shale, low quality fossil fuels and related materials by thermogravimetry. Trends in Anal. Chem. 10(6), 195-199.
- Weber R, Mancini M, Schaffel-Mancini N, Kupka T. 2013. On predicting the ash behaviour using Computational Fluid Dynamics. Fuel Processing Technology 105; 113–128.
- Wils A, Calmano W, Dettmann P, Kaltschmitt M, Ecke H. 2012. Reduction of fuel side costs due to biomass co-combustion. J hazard mater. 207-208, 147-151.
- Wilson DL. 1972. Prediction of heat of combustion of solid wastes from ultimate analysis. Environ sci technol. 6: 1119-1121.
- Wilson L, John GR, Mhilu CF, Yang W, Blasiak W. 2010. Coffee husks gasification using high temperature air/steam agent. Fuel Processing Technology. 91,1330–1337.
- Wilson L, Yang W, Blasiak W, John GR, Mhilu CF. 2011. Thermal characterization of tropical biomass feedstocks. Energy Conserv. Manag. 52,191-198.
- Wöhlbier RH. 1986. Silos, hoppers, bins and bunkers for storing bulk materials. Trans tech publications. Clausthal-Zellerfeld. Germany
- Wu B. 2013. Advances in the use of CFD to characterize, design and optimize bioenergy systems. Computers and Electronics in Agriculture 93; 195–208.
- Wu MR, Schott DL, Lodewijks G. 2011. Physical properties of solid biomass. Biomass and Bioenergy. 35,209-215.
- Yang YB, Ryu C, Khor A, Yates NE, Sharifi VN, Swithenbank J. 2005. Effect of fuel properties on biomass combustion. Part II. Modelling approach-identification of the controlling factors. Fuel 84; 2116-2130.
- Yin CY. 2011. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. Fuel. 90: 1128-1132.
- Zanzi R, Sjöström K, Björnbom E. 2002. Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature. Biomass and bioenergy. 23: 357-366.

Zhang X, Ghamari M, Ratner A. 2013. Numerical modeling of co-firing a light density biomass, oat (*Avena sativa*) hulls, and chunk coal in fluidized bed boiler. *Biomass and Bioenergy*. 56; 239-246.

Zhaosheng Y, Xiaoqian M, Liu A. 2008. Kinetic studies on catalytic combustion of rice and wheat straw under air- and oxygen-enriched atmospheres, by using thermogravimetric analysis. *Biomass and Bioenergy*. 32; 1046-1055.

Zheng, G., Kozinski, J.A., 2000. Thermal events occurring during the combustion of biomass residue. *Fuel*. 79,181-192.

Zhu JY, Pan XJ. 2010. Woody biomass pretreatment for cellulosic ethanol production: Technology and energy consumption evaluation. *Bioresource Technology* 101; 4992-5002.

9. APÉNDICES

9.1 LISTA DE TABLAS

1	Consumo mundial y reservas estimadas de diversos recursos energéticos	11
2	Clasificación de los tipos de biomasa	17
3	Clasificación de calderas	27
t1aA1	Ultimate analysis data for forest and industry wastes	55
t1bA1	Ultimate analysis data for commercial fuels, cereals and energy crops	55
t2aA1	Proximate analysis data for commercial fuels, energy crops, cereals and industrial wastes	56
t2bA1	Proximate analysis data for forest waste samples	58
t2cA1	Proximate analysis data for a variety of branch samples	59
t1.1aA2	Raw data used to develop the proposed correlations	63
t1.2aA2	Further raw data used to develop the proposed correlations	64
t2.1aA2	Empiric equations based on ultimate analysis data selected from the cited literature	65
t2.2aA2	Empiric equations based on ultimate analysis data selected from the cited literature	66
t3aA2	P and R values for HHV selected from the Matlab squared matrix	67
t4aA2	Statistical criteria AAD, AAE and ABE for the evaluation of the tested equations	67
t1.1aA3	Empirical equations based on proximate analysis data selected from the cited literature	73
t1.2aA3	Further empirical equations based on proximate analysis data selected from the cited literature	73
t2.1aA3	Raw data used to develop the proposed empirical equations	74
t2.2aA3	Further raw data used to develop the proposed empirical equations	75
t3aA3	P and R values for HHV selected from the Matlab squared matrix	75
t4aA3	Proposed combination of parameters and average error obtained for each one	76
t5aA3	Statistical criteria AAD, AAE and ABE for the evaluation of the tested equations selected from the bibliography	77
t1A4	Summary of the studied analysis methods developed for coals and methods assayed for biomass	82
t2A4	Data obtained for moisture, ash, volatile matter and fixed carbon content of biomass samples using ASTM normative, measured in mass percentage	82
t3A4	Values obtained for each one of the chosen samples	89

4	Criterios de clasificación. Tipos de depósitos para biomasa	96
t1A5	Criterios de clasificación. Tipos de depósitos para biomasa	97
t1A6	Review of pellets analysis standards in different countries	104
t2A6	Results obtained for the dimensions determination	105
t3A6	Results obtained for the bulk density analysis of several biomass samples	106
t4A6	Results obtained for durability analysis	108
5	Valores esperados de composición en maderas.	128
6	Composiciones y temperaturas de fusión de residuos biomásicos.	131
7	Valores obtenidos por FRX para la composición elemental de muestras biomásicas	134
8	Datos obtenidos para parámetros de slagging y fouling para combustibles biomásicos estudiados	135
9	Valores de $R_{b/a}$ y S_R propuestos para riesgos de escorificación.	135
10	Características del combustible empleado	174
11	Funciones $g(X)$ distintos órdenes de reacción	181
12	Métodos de análisis de parámetros cinéticos por TG.	181
13	Resoluciones analíticas propuestas en literatura para la integral anterior	182
14	Valores de E_a (kJ/mol) obtenidos para las muestras estudiadas	186
15	Valores de A (s^{-1}) obtenidos para las muestras estudiadas	187
16	Características del mallado realizado	192
17	Valores introducidos para la simulación	193
18	Resultados de caudales obtenidos en las condiciones consideradas	211
19	Experimentos realizados para comprobar la eficacia de la apertura de las trampillas de aire.	212
20	Optimización apertura de las rejillas de las soplantes en las nuevas condiciones de trabajo.	214
21	Rendimientos obtenidos para varias relaciones alimentación-parada	216
22	Origen de cada uno de los residuos estudiados	226
23	Compuestos identificados mediante HPLC	232
24	Datos para el cálculo del índice de Langelier	233
25	Datos del análisis de líneas del sistema de calefacción	235
26	Datos del análisis para toda la imagen	235

9.2 LISTA DE FIGURAS

1	Estructura general del trabajo	1
2	Situación general en el contexto de la tesis (I)	5
3	Consumo mundial de energía por recursos a principios del siglo XXI	10
4	Esquema del proceso de obtención de biomasa a partir de la fotosíntesis	12
5	Comparación de emisiones biomasa-combustibles fósiles	12
6	Comparativa de costes biomasa-otros combustibles en el año 2010	13
7	Métodos posible de obtención energética a partir de biomasa	19
8	Esquema de la reacción de combustión	21
9	Fases de la combustión sobre una muestra de pellets de pino	22
10	Labor experimental desarrollada en cada punto de la obtención energética a partir de biomasa	24
11	Esquema de funcionamiento de calderas piro, acuo y monotubulares	29
12	Esquema de los tres tipos de combustión mencionados	32
13	Parrilla horizontal fija (izquierda) e inclinada (derecha)	33
14	Hogares de parrilla fija y lechos fluidizados	34
15	Lecho rotatorio y cámara torsional	35
16	Situación general en el contexto de la tesis (II)	41
17	Artículos desarrollados en el capítulo 2 (I)	43
18	Artículos desarrollados en el capítulo 2 (II)	44
19	Artículos desarrollados en el capítulo 2 (III)	45
f1A1	Ways to obtain energy from biomass	52
f2A1	Biomass combustion process	52
f1A2	Quantitative correspondence between descriptors of ultimate and proximate analysis	62
f2A2	Definition of HHV and LHV referring to dry or wet base	62
f3A2	Reciprocal relations between heating values referring different bases	62
f4A2	Experimental HHV versus calculated HHV for the proposed equations	67
f5A2	Percentage AAE errors corresponding to the application of the proposed equations to the potential solid fuel biomasses	68
f1A3	Proximate fractions of biomass (a.r., w.b., d.d., d.a.f., FC, VM, A, M)	72
f2A3	Different kinds of moisture present in a sample	72
f3A3	Experimental HHV versus calculated HHV for the proposed equations	77
f4A3	Percentage AAE values corresponding to the application of the proposed equations to the studied potential solid fuel biomasses	78
f5A3	Goutal's equation parameted a	78

f1A4	Average experimental errors observed for the tested methods	83
20	Situación general en el contexto de la tesis (III)	87
21	Artículos desarrollados en el capítulo 3 (I)	89
22	Artículos desarrollados en el capítulo 3 (II)	90
23	Distribución direccional de fuerzas en diferentes sistemas confinados	91
24	Composición de fuerzas sobre una superficie en el seno de una masa sólida ξ correspondiente “círculo de Mohr”	92
25	Distribución radial de presiones y tensiones en el seno de graneles particulados y b. comparación entre su distribución sobre la superficie de un recinto esférico sumergido en un fluido y en un granel.	92
26	Propiedades de sólidos particulados en sus diferentes niveles de descripción	94
f1A5	Silo ubicado en una habitación contigua dentro del edificio	97
f2A5	Silo ubicado en anexo exterior al edificio y contiguo	97
f3A5	Silo fuera del edificio	97
f4A5	Llenado de silo mediante recarga neumática	98
f5A5	Transporte del combustible mediante un tornillo sin-fin flexible	98
f6A5	Silo flexible	98
f7A5	Estructura con big-bag para pellets	98
f8A5	Silo subterráneo	98
f9A5	Silo de obra con dos tornillos sin-fin y ballesta	99
f10A5	Alimentación de la caldera con un sin-fin de péndula	100
f11A5	Suelo horizontal y utilización de sinfines articulados	100
f12A5	Suelo inclinado y torillo sinfín en pendiente	100
f13A5	Suelo inclinado con agitador de lamas	100
f14A5	Silos inclinados	100
f15A5	Sistema de vaciado horizontal por suelo transportador de empuje	101
f16A5	Silo cuadrado y detalle del sistema de fijación del tornillo sinfín	101
f17A5	Agitador de lamas o ballesta	101
f1A6	Waste biomass supply chain	104
f2A6	Morphology of several biomass samples	107
f3A6	Abrasion index for WP1 and WP2 different batches	107
f4A6	Abrasion index for every studied pellet brand	107
f5A6	Results obtained for the bunker capacity and power required by the auger	108
f6A6	Fixed and variable relative costs for the tested biomass samples	108
27	Solución propuesta para ubicar el recinto de calefacción externo al edificio	111
28	Evolución constructiva del contenedor y del recinto entre abril de 2007 y	112

octubre de 2008

29	Representación simplificada de los diferentes sistemas integrados propuestos	112
30	Diseños y alternativas propuestos en la fase preliminar del proyecto	113
31	Ubicación de los equipos en la fase final de la construcción del contenedor	113
32	Situación general en el contexto de la tesis (IV)	117
33	Artículos desarrollados en el capítulo 4	119
34	Imágenes SEM de una muestra de astillas	122
35	Imágenes SEM de una muestra de pellets de madera	123
36	Imágenes SEM de una muestra de cáscara de piñón	123
37	Imágenes SEM de una muestra de pellets de hoja de pino y pino	123
38	Imágenes SEM de una muestra de carbón vegetal	124
39	Imágenes DTP de varios combustibles biomásicos y sus cenizas obtenidas a 550 y 950°C	126
40	Diagrama triangular CaO-SiO ₂ -K ₂ O	136
41	Diagrama triangular SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ +Na ₂ O+K ₂ O-CaO+MgO+MnO-K ₂ O ₅ -P ₂ O ₅ -S	137
42	Diagrama EDX para una muestra de astillas de eucalipto	138
43	Composición elemental por EDX del combustible puro	139
44	Composición elemental por EDX de cenizas a 550°C	140
45	Composición elemental por EDX tras eliminación de volátiles a 950°C	141
46	TG y DTG de una muestra de pellets de pino	142
47	DSC y DTG de una muestra de pellets de pino	143
48	Diagramas TG y DSC de varios combustibles biomásicos	143
49	Sistema de medida para el análisis de gases de combustión	145
50	Emisiones de NO _x , SO ₂ y H ₂ frente al consumo de O ₂ de varios combustibles biomásicos	146
51	Emisiones de CO y CO ₂ frente al consumo de O ₂ de varios combustibles biomásicos	148
f1A7	Evolution of almond shell a) as received, b) after 550°C burning and c) after 950°C.	149
f2A7	Evolution of rice husk a) as received, b) after 550°C burning and c) after 950°C.	157
f3A7	Evolution of straw a) as received, b) after 550°C burning and c) after 950°C.	158
f4A7	Evolution of vegetable coal a) as received, b) after 550°C burning and c) after 950°C.	158
f5A7	Evolution of wine pomace a) as received, b) after 550°C burning and c) after 950°C.	159
f6A7	Evolution of wood pellets a) as received, b) after 550°C burning and c) after 950°C.	159

f7A7	EDX obtained elemental composition for raw samples	160
f8A7	EDX obtained elemental composition after 550°C combustion	160
f9A7	EDX obtained elemental composition after 950°C combustion	160
f10A7	Particle size distribution of raw samples	161
f11A7	Particle size distribution of the obtained wastes	161
f12A7	TG and DTG data obtained for the studied samples	162
f13A7	O ₂ consumption under the experimental conditions for the studied samples	162
f14A7	CO emissions under the experimental conditions for the studied samples, related to O ₂ consumption	163
f15A7	CO and CO ₂ compared emissions under the experimental conditions for the studied samples.	163
f16A7	NO _x and SO ₂ compared emissions under the experimental conditions for the studied samples.	164
52	Situación general en el contexto de la tesis (V)	169
53	Caldera prototipo y equipos de medida empleados.	172
54	Emisiones de CO y NO _x , relación CO/CO ₂ y rendimiento para diferentes alimentaciones de aire.	175
55	Emisiones de CO y NO _x , relación CO/CO ₂ y rendimiento para diferentes relaciones de alimentación aire primario/aire secundario	176
56	Elementos del modelo cinético para la combustión de biomasa particulada	176
57	Modelo de combustión con núcleo decreciente	177
58	Curvas de conversión obtenidas para pellets de madera	183
59	Diferencias en la predicción de energías de activación según el rango de rampas consideradas.	184
60	Valores de E _a obtenidos para diversas muestras biomásicas.	185
61	Valores de factor pre-exponencial A obtenidas para diversas muestras	185
62	Mallado de la caldera, realizado en Gambit	192
63	Contornos de velocidad, turbulencia y temperatura obtenidos	194
64	Contornos de O ₂ , CO ₂ y NO _x obtenidos	195
65	Situación general en el contexto de la tesis (VI)	203
66	Vista de la caldera, ciclón, sinfines de alimentación y acumulador de agua caliente	205
67	Puntos de medida tomados en el sistema	206
68	Puntos de medida en la instalación	207
69	Trampillas de entrada de aire primario, secundario y terciario	209
70	Situación de las soplantes y bomba de aspiración en el sistema	209
71	Rejilla instalada en sustitución de la soplante de aire terciario	213

72	Tambor de alimentación de pellets en la caldera	215
73	Potencia medida en la caldera el día 16-12-2010.	216
74	Resumen de las emisiones medidas	217
75	Evolución en la relación de salida CO/CO ₂ para las 6 primeras medidas	218
76	Evolución en la relación de salida CO/CO ₂ para las 5 últimas medidas	218
77	Gráfica de emisiones de CO frente al exceso de aire obtenida en bibliografía para distintos tipo de tecnología	219
78	Evolución de las temperaturas máximas medidas a la salida de la caldera, tras el paso por ciclón y la medida en el tramo vertical de chimenea (humos).	220
79	Seguimiento del salto térmico para las 6 últimas medidas	221
80	Comparación de distribución de tamaño de partículas para pellets 1 a 9	222
81	Resultados análisis elemental mediante uso de un analizador elemental y por micro-energía dispersiva de Rayos-X, inmediato y calorimétrico obtenidos para las muestras de combustibles analizadas.	223
82	Emisiones de CO, CO ₂ , NO _x , SO ₂ y O ₂ para los combustibles utilizados	225
83	DTP para los residuos obtenidos	226
84	Análisis elemental (N, C, S y H) y de O por EDR-X.	227
85	Composición en porcentaje en peso de Na, Mg, Al, Si y P para los residuos	228
86	Composición en porcentaje en peso de S, Cl, K, Ca y Ti para los residuos	229
87	Composición en porcentaje en peso de Mn, Fe, W y Br para los residuos	229
88	Análisis por fluorescencia de rayos X	230
89	Análisis inmediato de los residuos de combustión	231
90	Poder calorífico de los residuos comparados con la media de los combustibles empleados.	231
91	Imagen térmica del sistema de combustión	235
92	Evolución de temperaturas en las diagonales de la imagen	235
93	Imagen térmica del tramo exterior de la chimenea, con las líneas de análisis térmico trazadas	236
94	Evolución de temperaturas en los tramos de chimenea	236
95	Pérdidas de calor en las válvulas del circuito de calefacción	236
96	Cambiador de calor no aislado, con emisiones hacia la atmósfera.	237
97	Situación general en el contexto de la tesis (VII)	241