

Estudio de la exotermicidad y el balance de agua de la carbonización hidrotérmica de poda de césped fresco

Studying the exothermicity and water balance of fresh garden pruning hydrothermal carbonization

Silvia Román-Suero¹, Beatriz Ledesma-Cano²

Román-Suero, S; Ledesma-Cano, B. Estudio de la exotermicidad y el balance de agua de la carbonización hidrotérmica de poda de césped fresco. *Tecnología en Marcha*. Vol. 36, número especial. Diciembre, 2023. Encuentro Iberoamericano en Biomasa y Bioenergía. Pág. 66-72.

 <https://doi.org/10.18845/tm.v36i10.7012>

- 1 Departamento de Física Aplicada, Universidad de Extremadura, Badajoz, España. Correo electrónico: sroman@unex.es
<https://orcid.org/0000-0001-8851-2710>
- 2 Departamento de Física Aplicada, Universidad de Extremadura, Badajoz, España. Correo electrónico: beatrizlc@unex.es
<https://orcid.org/0000-0001-8070-1154>

Palabras clave

Carbonización hidrotérmica; recuperación de energía; ahorro de agua; residuos verdes.

Resumen

Este estudio ha explorado la viabilidad de realizar la hidrocarbonización de un residuo biomásico ampliamente presente en áreas urbanas, como es el caso del césped obtenido directamente de las labores de poda. Se ha considerado la utilización del material en su estado natural, con la totalidad de su contenido de humedad. De manera específica, se ha buscado aprovechar el agua inherente al material como medio para llevar a cabo la carbonización hidrotérmica. La investigación, realizada en un autoclave para hidrocarbonización (200-220 °C), permitió estudiar cómo la carga inicial (18-54 g) afecta al poder calorífico del hidrocarbonizado, que por su parte posee propiedades cercanas a las de los materiales carbonosos obtenidos mediante biomásas lignocelulósicas clásicas (el poder calorífico, en torno a 20-22 MJ/kg, supuso un aumento de 200% respecto al césped inicial) y el proceso fue más reactivo a mayor temperatura. El seguimiento de la presión y la temperatura durante el proceso permitieron además identificar etapas de exotermicidad durante la hidrocarbonización, encontrando aumentos de temperatura en torno a 20 °C (más acentuado a mayor temperatura). Asimismo, se verificó que aumentar el tiempo de enfriamiento promueve las reacciones de recombinación secundarias entre las moléculas de degradación del líquido, aumentando la fase sólida obtenida. Por tanto, aplicar el proceso de carbonización hidrotérmica a residuos como la poda de césped da lugar a la obtención de materiales carbonosos que rondan valores de poderes caloríficos entre 24-26 MJ/Kg que compiten con biocombustibles tipo briqueta obtenidos a partir de otras biomásas por estos mismos procesos. Además, los hidrocarbonizados obtenidos pueden emplearse como enmienda en suelos o como precursores en carbón activado.

Keywords

Hydrothermal carbonization; energy recovery; water balance; green waste.

Abstract

This study has investigated the possibility of hydrocarbonizing a biomass residue abundant in urban areas, such as grass directly obtained from pruning, with all its moisture content. The aim is to capitalize precisely on the inherent water in the material as a medium for hydrothermal carbonization. We investigated the possibility of carbonizing the biomass on an autoclave system usually used to perform HTC (Parr, 1,8 L) and follow the degradation of the material on its own water, that was at the end collected and analyzed, with the solid residue (hydrochar). At the same time, we tried to follow the temperature and by comparing target and real temperature (subtracting the effect of thermal inertia) and explored the participation of degradation through exothermal reactions. After each run (performed under two temperatures: 200 and 220 °C, and different mass loads ranging 18-100 g) we measured the heating value of the hydrochar and density, pH, and conductivity of produced water. It was found that degradation reactions are effectivity enhanced at higher temperature, giving yield on a greater solid yield and heating value. Water phase production was improved with mass load, and, if cooling time was enlarged, it decreased at expenses of increasing final solid mass, clearly pointing to recombination reactions where water is consumed. Temperature profiles during heating and isothermal regime reached peaks that in all cases surpassed by up to 20 °C the target thermal conditions, and this behavior was also noticed in the system pressure. Therefore, applying the hydrothermal carbonization process to residues such as grass pruning leads to the obtaining of carbonaceous

materials that are around calorific value values between 24-26 MJ/Kg that compete with briquette-type biofuels obtained from other biomass by these same processes. In addition, the hydrochars obtained can be used as a soil amendment or as precursors in activated carbon.

Introducción

Hace algo más de una década, varios investigadores pusieron su atención en una forma de procesamiento de biomasa que, si bien había sido ya descrita en el año 1913 (y costó el premio Nobel al Dr. Bergius), había caído en el olvido posteriormente. La técnica, la hidrocarbonización o carbonización hidrotérmica (HTC, del inglés, Hydrothermal Carbonization) proponía usar agua y condiciones suaves de presión y temperatura para transformar materiales de base orgánica en carbón. Tras resurgir la técnica en el siglo XXI, investigadores de todos los países han mirado hacia esta opción de procesado como una alternativa más sostenible para dar salida a residuos biomásicos [1-4].

A lo largo del aumento incesante de publicaciones en torno a la HTC, proliferan también en el mundo entero las plantas de HTC que a diferentes escalas hacen frente a residuos biomásicos; en México, la reciente implantación de una planta de HTC de lodos de depuradora en la capital del país es un ejemplo significativo.

Existen diversas investigaciones centradas en la producción de materiales carbonosos (hidrocarbonizados, HC) aptos como combustibles, dopados con metales para ser empleados como adsorbente, o enriquecidos para emplearse como enmienda en suelos [5-7]. Asimismo, se han investigado los procesos que implican formación adicional (más allá de la propia degradación del sólido biomásico inicial) de carbón a partir de la recombinación de las moléculas de degradación que migran a la fase líquida (formación de hidrocarbonizado secundario), y las reacciones en cascada que tienen lugar en el sistema, incluida su cinética.

Más recientemente, las autoras han encontrado en el seguimiento de la fase líquida un interés especial por su composición, que puede aportar moléculas de elevado interés comercial, y también en particular, porque su reutilización en ciclos de HTC ha mostrado no mermar la calidad final del hidrocarbonizado [8]. Asimismo, el empleo de biomásas “tal cual son producidas”, sin secado previo, ha despertado el interés del grupo, por su mayor aplicabilidad industrial.

En este trabajo, se ha estudiado la posibilidad de hidrocarbonizar una biomasa rica en agua, sin aporte extra, usando la que ésta misma biomasa pierde durante las etapas finales de calentamiento. El hecho de no utilizar agua para realizar el proceso de hidrocarbonización lo hace más sostenible, y lo que va más allá, se logró obtener agua al final de éste.

Asumiendo que las primeras etapas de deshidratación son endotérmicas, se siguieron las variables presión y temperatura a lo largo del proceso, para tratar de identificar los tramos en los que el sistema despidió calor a los alrededores, asociando posteriormente los equilibrios de descomposición de etapas posteriores. Asimismo, la cuantificación y caracterización de las fases sólida y líquida permitieron encontrar mecanismos de degradación. Por todo, el trabajo se centra en el ahorro del agua que puede alcanzarse ya que, de la propia biomasa, con un 80% de humedad, se extrae casi por completo bajo un fuerte calentamiento en forma de solución líquida ácida. Así, se estudian los cambios en la distribución de productos y las propiedades del hidrocarbonizado obtenido.

Materiales y métodos

Material de partida

El césped fue recogido de jardines públicos de la ciudad de Badajoz durante el mes de octubre de 2022, al inicio de la mañana, en trozos heterogéneos que simulan la poda que haría una segadora, entre 3-10 cm de largo. Tal y como fueron recogidos, se alimentaron directamente sin ningún tipo de acondicionamiento al reactor de hidrocarbonización.

2.2. Procesos de hidrocarbonización

Los procesos de HTC fueron realizados en un autoclave (1,8 L de capacidad, modelo Parr 4848) provisto de un controlador que permite la programación de experiencias y calentamiento autónomo, y sensores de presión y temperatura. El programa de computación del equipo permite monitorizar en todo momento estas propiedades.

Se diseñaron las experiencias empleando en primer lugar una muestra control (0,1 L de agua, cantidad máxima que podría obtenerse de la biomasa, de acuerdo con experiencias preliminares), encaminadas al seguimiento de la posible inercia térmica del propio sistema. Seguidamente, se programaron experiencias con diferentes cargas de biomasa: 18, 36 y 54 g, para las temperaturas 200 y 220 °C; en ellas se mantuvo constante el tiempo de calentamiento (45min) y durante el proceso isotérmico (45 min).

Cuadro 1. Condiciones de experimentación.

Temperatura, °C	m ₀ biomasa, g	agua, L	tiempo, min
200	0	0,1	45 calentamiento + 45 proceso isotérmico
220	0	0,1	45 calentamiento + 45 proceso isotérmico
200	18	0	45 calentamiento + 45 proceso isotérmico
	36	0	
	54	0	
220	18	0	45 calentamiento + 45 proceso isotérmico
	36	0	
	54	0	

Caracterización de las fases

Una vez finalizado el proceso, se abrió la camisa calefactora y se enfrió el sistema a temperatura ambiente. Con papel de filtro se separaron las fases. La fase líquida fue pesada y analizada en cuanto a su densidad, pH y conductividad, mientras que la fase sólida también se pesó y se introdujo en una estufa para eliminar su humedad. Tras 12 horas en la estufa a 105 °C, se realizó una nueva pesada de la fase sólida para cuantificar el peso del hidrocarbonizado seco. Este HC fue caracterizado respecto a su análisis elemental y su poder calorífico. Para ponderar la fase líquida total se tuvo en cuenta la masa de líquido obtenida tras la filtración más la diferencia de pesada entre la fase sólida y el HC.

Resultados

La HTC de césped en las condiciones estudiadas da lugar a un material carbonoso de aspecto marrón, y un rendimiento sólido dependiente de las condiciones experimentales empleadas; en general es una constante en la bibliografía que emplear mayores temperaturas intensifica las reacciones de deshidratación y descarboxilación, dando lugar a menores rendimientos sólidos, especialmente a costa de la pérdida del oxígeno, a cuyo efecto en este precursor se une la pérdida de humedad superficial [5]. Por otra parte, el hecho de que a la vez existan reacciones de recombinación que hacen que parte del C, H y O que migraron a la fase líquida, puedan volver a la fase sólida, hace difícil encontrar la tendencia real de estas reacciones, cuando la masa final no muestra una determinada disminución con la temperatura. Ese fue el caso de los resultados obtenidos en nuestro estudio, pues en principio, el rendimiento sólido de los HCs no pareció mostrar diferencias significativas al aumentar la temperatura.

Sí fue más determinante el efecto de la masa inicial de césped. Cuando la carga de biomasa se estudia en la bibliografía, generalmente es a través del parámetro carga de biomasa/agua, y aunque existe una cierta controversia, suele encontrarse que mayor cantidad de agua acelera, al menos en las primeras etapas, el proceso, y genera un menor rendimiento final. En el estudio aquí presentado emplear más masa en el rango estudiado conlleva un mayor rendimiento sólido (ver Figura 2), si bien los efectos no son muy intensos.

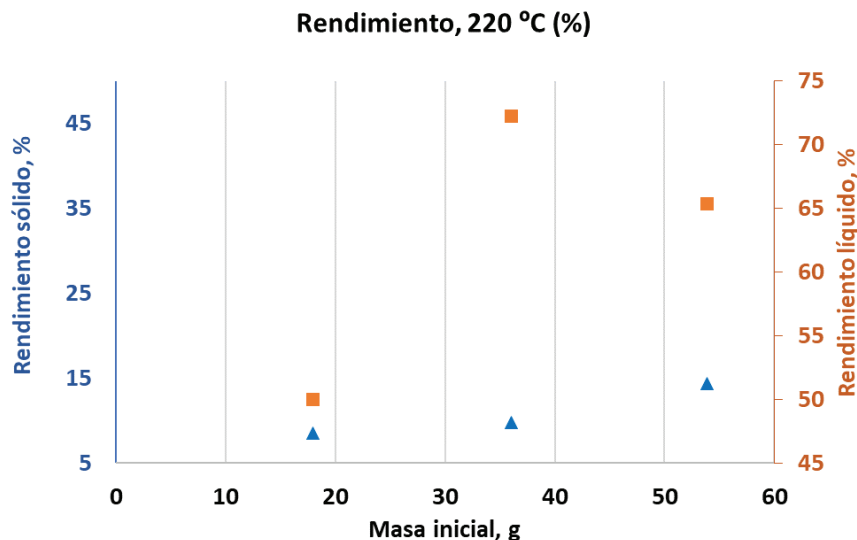


Figura 1. Rendimientos sólido y líquido (% en peso) para experiencias de HTC realizadas con césped a 220 °C para 18, 36 y 54 g de césped inicial

Así, y tal y como muestra la serie representada en la Figura 1 (220 °C), para masas en el rango 18-54 g de césped, el rendimiento sólido oscila entre un 15 y un 9%. Los poderes caloríficos en general estuvieron entre 24-26 MJ/kg para los HCs (las diferencias se asocian a errores experimentales más que a una tendencia clara), siendo, el del césped original, de 2 MJ/kg. Esta significativa densificación energética es relevante e indicativa de la pérdida de O e H durante la HTC. Otros autores encuentran valores similares de poder calorífico (23-26 MJ/Kg) al realizar carbonización hidrotérmica de césped fresco [9]. El estudio realizado por Yan y col. sobre el tratamiento hidrotérmico de hojas de ginkgo, un residuo verde con alta humedad mejoró el poder calorífico de 18,6 a 22,1 MJ/kg [10]. Por su parte, Loreto y col. obtuvieron valores en el rango de 21,8-27,4 cuando trabajaron entre temperaturas de 200 y 230 °C [11].

En cuanto al rendimiento líquido (en todos los casos superiores al 50%), resulta muy interesante que para este parámetro sí se aprecie en general un aumento a masas iniciales más altas. De algún modo, el poder deshidratante del líquido ácido y reactivo que se genera, cargado de iones hidronio catalizadores del proceso, es mayor al disponerse en el mismo volumen de reacción de más líquido, y el efecto debe dar lugar a un favorecimiento de los fenómenos de transferencia de masa y energía en el sistema. Que se alcance un 74% de rendimiento líquido significa que del césped hemos obtenido casi toda el agua porque su humedad inicial ronda el 79%, por tanto, puede decirse que el proceso en estas condiciones es eficiente.

Para evaluar este efecto se monitorizó el par temperatura-presión durante el proceso de HTC, a lo largo del tiempo, para diferentes condiciones experimentales; en la figura 2 se muestran los resultados para las masas estudiadas a la temperatura de 220 °C. Se encontró que, en general, se aprecia un desfase de ambas propiedades, esto puede deberse al mecanismo de automatización del propio equipo. Asimismo, se observa una clara diferencia con la experiencia realizada con menor masa de césped; la menor disponibilidad de vapor de agua da lugar a un aumento de presión más leve.

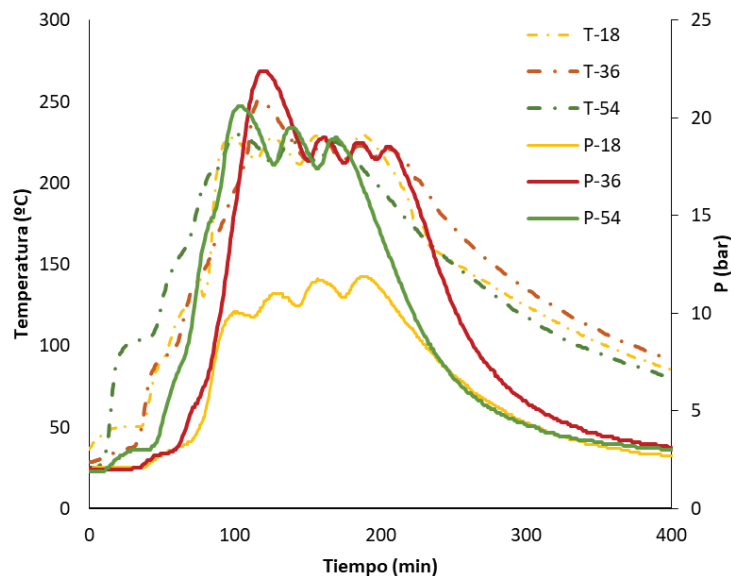


Figura 2. Medida de la presión y la temperatura frente al tiempo para experiencias de HTC realizadas con diferente masa inicial (Terminología leyenda: líneas discontinuas indican temperatura (T), líneas continuas indican presión (P); 18, 36 y 54 hacen referencia a la carga inicial de césped (g) en el reactor)

Por último, se realizaron experiencias a distinta temperatura (200 °C), para una misma condición de masa, y se dedujo que hidrocarbonizar césped a mayor temperatura logra una mayor densificación energética.

Conclusiones y recomendaciones

La HTC de biomasa fresca, como la poda de césped puede servir para generar materiales carbonosos que presentan poderes caloríficos en el rango 24-26 MJ/Kg y son, en principio competitivos con los biocombustibles tipo briqueta obtenidos a partir de otras biomasa por estos mismos procesos. Podrían, sin embargo, ser empleados como enmienda en suelos o como precursores en carbón activado.

Para este material, la ventaja reside más en la posibilidad de, dado su elevado contenido en humedad, poder carbonizarse con su propia agua, y poder considerarse como un método para obtener agua con compuestos químicos de interés potencial. El hecho de que masas crecientes no mermen la reactividad del proceso (incluso la mejoren) abre puertas de cara a aplicaciones industriales, donde estas masas podrían ser alimentadas directamente tal y como son producidas.

Se plantea así el uso de un proceso termoquímico de carácter más sostenible que la pirólisis tradicional para capturar el carbono de especies vegetales residuales, con la ventaja añadida de que no es requerida agua para llevar el proceso.

Agradecimientos

Las autoras agradecen a la Agencia Española de Investigación por la financiación recibida a través del proyecto PID2020-116144RB-I00/AEI/ 10.13039/ 501100011033) y a la red RIMSGES en el marco del programa CYTED. Y a la Red Iberoamericana de Tecnologías de Biomasa y Bioenergía Rural (ReBiBiR-T) del Programa CYTED, organizadora del evento EIBB-2022.

Referencias

- [1] H. Son Le, W. Chen, S. Forruque Ahmed, Z. Said, N. Rafa, A. Tuan Le, Ü. Ağbulut, I. Veza, X. Phuong Nguyen, X. Quang Duong, Z. Huang, A. Tuan Hoang, "Hydrothermal carbonization of food waste as sustainable energy conversion path", *Bioresource Technology*, vol 363, 127958, pp. 1-14, 2022.
- [2] Y. Cao, M. He, S. Dutta, G. Luo, S. Zhang, D.C.W. Tsang, "Hydrothermal carbonization and liquefaction for sustainable production of hydrochar and aromatics", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol 152, 111722, pp. 1-18, 2021.
- [3] L. Suárez, I. Benavente-Ferraces, C. Plaza, S. de Pascual-Teresa, I. Suárez-Ruiz, T.A. Centeno, "Hydrothermal carbonization as a sustainable strategy for integral valorisation of apple waste", *Bioresource Technology*, vol 16, 123398, pp. 1-8, 2020.
- [4] N. Saha, K. McGaughy, M. Toufiq Reza, "Assessing hydrothermal carbonization as sustainable home sewage management for rural counties: A case study from Appalachian Ohio", *Science of The Total Environment*, vol 26, 146648, pp.1-9, 2021.
- [5] S. Román, J. Libra, N. Berge, E. Sabio, K. Ro, L. Li, B. Ledesma, A. Álvarez, S. Bae, "Hydrothermal Carbonization: Modeling, Final Properties Design and Applications: A Review", *Energies*, vol 11, no 216, pp. 1-28, 2018.
- [6] S. Román, B. Ledesma, A. Álvarez, C. Coronella, S.V. Qaramaleki, "Suitability of hydrothermal carbonization to convert water hyacinth to added-value products", *Renewable Energy*, vol 146, pp. 1649-1658, 2020.
- [7] M. Olivares, S. Román, B. Ledesma, A. Álvarez, "Magnetic Behavior of Carbon Materials Made from Biomass by Fe-Assisted Hydrothermal Carbonization", *Molecules*, vol 24, 3996, pp. 1-13, 2019.
- [8] M. Boutaieb, S. Román, B. Ledesma, E. Sabio, M. Guiza, A. Ouederni, "Towards a more efficient Hydrothermal Carbonization: Processing water recirculation under different conditions", *Waste Management*, vol 132, pp. 115-123, 2021.
- [9] Y. Wang, Y. Li, Y. Zhang, Y. Song, B. Yan, W. Wu, L. Zhong, N. Li, G. Chen, L. Hou, "Hydrothermal carbonization of garden waste by pretreatment with anaerobic digestion to improve hydrochar performance and energy recovery", *Science of the Total Environment*, vol 807, 151014, pp. 1-10, 2022.
- [10] Y. Yu, Y. Guo, G. Wang, Y. A. El-Kassaby, S. Sokhansanj, "Hydrothermal carbonization of waste ginkgo leaf residues for solid biofuel production: Hydrochar characterization and its pelletization", *Fuel*, vol 324, 124341, pp. 1-10, 2022.
- [11] L. Suárez, T.E. Díaz, I. Benavente-Ferraces, C. Plaza, M. Almeida, T.A. Centeno, "Hydrothermal treatment as a complementary tool to control the invasive Pampas grass (*Cortaderia selloana*)", *Science of The Total Environment*, vol. 807, 150796, pp. 1-9, 2022.