

DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DE PARTÍCULA MEDIANTE POROSIMETRÍA DE MERCURIO PARA EL ESTUDIO FLUIDODINÁMICO DE BIOMASA EN LECHOS MÓVILES

DETERMINATION OF PARTICLE DENSITY BY MERCURY POROSIMETRY FOR BIOMASS FLUID DYNAMIC STUDY IN MOVING BEDS

Juan F. Saldarriaga¹, Aitor Pablos¹, Andrés T. Aguayo¹, Roberto Aguado¹, Martin Olazar¹

(1) Universidad del País Vasco, Departamento de Ingeniería Química, Barrio Sarriena s/n, Leioa - España
(e-mail: juanfelorza@gmail.com)

Recibido: 19/12/2013 - evaluado: 12/02/2014 - aceptado: 21/03/2014

RESUMEN

La determinación de la densidad de partícula es un requisito necesario para abordar el estudio hidrodinámico de un material en contactores de lecho móvil. La medida de este parámetro se complica cuando las partículas son de forma irregular. En este trabajo se emplearon dos técnicas: compactación del material por compresión mecánica y una alternativa que contempla el potencial de la porosimetría de mercurio para la determinación de propiedades superficiales y estructurales. Se observó que los resultados mediante compactación por compresión mecánica son superiores a los esperados. Sin embargo, los valores obtenidos por porosimetría de mercurio son más acordes con los esperados. Por ejemplo en el aserrín se obtiene un valor de 500 kg/m^3 , muy similar al valor de la madera original (502 kg/m^3). Los valores obtenidos por este procedimiento representan adecuadamente la relación entre masa y volumen de la partícula, y por tanto son válidos para la caracterización fluidodinámica de la biomasa.

ABSTRACT

Determination of the particle density is required to address the hydrodynamic study of a moving bed contactor. The measurement of this parameter is complicated when particles are irregularly shaped. In this study, two different techniques were use: compaction by mechanical compression and an alternative proposal, which contemplates the potential of mercury porosimetry for determining the surface and structural properties. It was observed that the results obtained by compacting in all cases are higher than expected. However, the values obtained by mercury porosimetry are more consistent with expected values. For example in the sawdust valued at 500 kg/m^3 , very similar to the value of the original wood (502 kg/m^3). Values obtained by this procedure adequately represent the relationship between mass and volume of the particle and therefore are valid for hydrodynamic characterization of the biomass.

Palabras clave: biomasa; porosimetría de mercurio; compactación; fluidodinámica
Keywords: biomass; mercury porosimetry; compaction; hydrodynamics

INTRODUCCIÓN

Los procesos termoquímicos para la valorización de biomasa requieren un buen contacto sólido-gas, lo que favorece la transferencia de masa y energía. Se han realizado estudios de viabilidad de la eficiencia de la combustión en reactores de lecho fijo para combustibles de baja calidad que tienen un alto contenido de cenizas, humedad y bajo poder calorífico y no han arrojado buenos resultados, indicando la necesidad de desarrollar sistemas de fluidización de lechos móviles adecuados (Abdullah *et al.*, 2003). El lecho en surtidor es una nueva tecnología con un muy buen desempeño en el manejo de partículas grandes ($d_p > 1\text{mm}$), aunque la fluidodinámica de partículas irregulares ha sido poco estudiada.

Para abordar el estudio fluidodinámico de un material en contactores de lecho móvil (lecho fluidizado y lecho en surtidor) es necesario determinar la densidad de partícula. La medida de este parámetro resulta relativamente sencilla en materiales de geometría regular (forma y tamaño), pero se complica en gran medida cuando las partículas no tienen una forma definida ni un tamaño homogéneo. En este caso los métodos habituales incluyen la determinación de la masa y volumen de una partícula, la compactación del material o el desplazamiento de fluidos, pero estos métodos no ofrecen buenos resultados cuando se aplican a la biomasa vegetal residual, cuya densidad de lecho es muy baja (con valores por debajo incluso de los 200 kg/m^3) y muy inferior a la densidad de partícula (Rabier *et al.*, 2006). Esto es debido a la geometría irregular de las partículas, con formas en general aciculares, lo que genera lechos de elevada porosidad.

El método de desplazamiento de líquidos se basa en el principio de Arquímedes. El volumen de una muestra se calcula por la masa del volumen que se desplaza mientras la muestra se sumerge en el líquido. Sin embargo, estos métodos tienen dos desventajas principales para ser aplicados a biomásas: en primer lugar, debido a las propiedades higroscópicas de las biomásas, el líquido puede ser absorbido; y en segundo lugar, las burbujas de aire pueden acumularse en la superficie de la muestra mientras está sumergido debido a la tensión superficial (Rabier *et al.*, 2006). Algunos autores han aplicado esta técnica para la determinación de la densidad de partícula de muestras de biomasa (Moreno *et al.*, 2004), empleando una cantidad de agua suficiente ($1.5\text{ kg kg}^{-1}\text{db}$) con el fin de llenar la estructura capilar. Para evitar el problema de la absorción de agua, se propone someter a la muestra a un proceso de secado posterior hasta que la mayoría de agua se haya evaporado. El volumen de agua absorbida se utiliza entonces para corregir el volumen real del agua desplazada (Paudel & Feng, 2013).

Otro método ampliamente utilizado en cálculos fluidodinámicos es el método estereométrico (Olazar *et al.*, 1992; Olazar *et al.*, 1994; Rousset *et al.*, 2012; Zhong *et al.*, 2012; Bai *et al.*, 2013), basado en la medición de las dimensiones (diámetro, longitud, ancho, alto) y el peso de una partícula mediante el uso de instrumentos de medición de longitud (pie de rey, regla). El volumen de la muestra se determina mediante el cálculo del volumen de la forma geométrica regular más cercana (cilindro, paralelepípedo, cubo). Generalmente las biomásas utilizadas como combustibles tienen una forma irregular, y así ocurre con todas las biomásas vegetales seleccionadas en este trabajo, con lo cual no se puede suponer una única forma y dimensiones para todas las partículas, y tampoco se pueden establecer valores medios que sean representativos del conjunto (Rousset *et al.*, 2012; Fotovat *et al.*, 2013).

En este trabajo se han empleado dos técnicas para la determinación de la densidad de partícula: compactación o estabilización mecánica, que intenta reducir la porosidad del lecho mediante la aproximación de las partículas, y porosimetría de mercurio, técnica destructiva que permite estudiar la red porosa de los materiales entre 0.003 y $360\text{ }\mu\text{m}$, un rango de cinco órdenes de magnitud. Consiste en la penetración controlada de mercurio como respuesta a una presión hidrostática aplicada, existiendo una relación matemática entre el diámetro de poro intruido por el mercurio y la presión necesaria para que se produzca tal intrusión (Webb & Orr, 1997). Esta técnica es adecuada para muestras sólidas que no se humedecen ni amalgaman en presencia de mercurio.

El objetivo de este trabajo es evaluar dos métodos diferentes para la determinación de la densidad de partícula, con el fin de conseguir un procedimiento fiable para la obtención de este parámetro en biomásas vegetales

residuales y otros materiales de geometría irregular y marcadas diferencias entre la densidad de partícula y la densidad de lecho, ya que este tipo de materiales no pueden ser evaluados por métodos convencionales. De esta manera se establecerá una técnica fiable y reproducible que permita evaluar la densidad de partícula, propiedad física característica de cada material y que influye notablemente en el comportamiento fluidodinámico de lechos particulados en condiciones de fluidización.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para este estudio se emplearon cinco tipos de biomásas divididos en dos categorías: residuos agroforestales (serrín de *pinus insignis*, *rumex tianschanicus* y *posidonia oceanica*) y residuos agroindustriales (cáscara de arroz y hueso de aceituna), seleccionadas todas ellas por su disponibilidad y abundancia y por ser susceptibles de valorización energética. El tamaño de partícula seleccionado para cada tipo de biomasa fue el siguiente: serrín ± 0.76 mm, cascara de arroz ± 1.48 mm, rumex ± 0.93 mm, olivo ± 2.33 mm y algas ± 1.02 mm.

La densidad de partícula es calculada como la relación entre la masa y el volumen de las partículas, incluyendo el volumen de poro. A pesar que el contenido de humedad parece tener una influencia en la densidad de las partículas (Rabier *et al.*, 2006), en este estudio el contenido de humedad solo es tenido en cuenta para el método de la porosimetría de mercurio. Como se ha comentado anteriormente, las biomásas seleccionadas en este trabajo fueron analizadas para la determinación de la densidad de partícula por dos métodos: porosimetría de mercurio y compresión mecánica.

Para el método de compresión mecánica se utilizó una prensa Specac modelo SC-15011. Se toma una cantidad de muestra y se introduce en un molde, se hace actuar la prensa a una presión de 10 t cm^{-2} durante cinco minutos y posteriormente se retira el molde. La pastilla formada es pesada y se miden sus dimensiones (altura y diámetro) para el cálculo del volumen. El olivo no fue medido por esta técnica, ya que se trata de un material muy duro y no compactable que puede dañar el molde y el pistón.

El análisis mediante porosimetría de mercurio fue realizado en un porosímetro AUTOPORE II 9220. El equipo se opera tras un equilibrado de tiempo establecido, y manteniendo la presión constante en cada punto hasta que la penetración de mercurio cesa o se reduce por debajo de una tasa establecida. Para la realización del análisis se selecciona una muestra representativa de biomasa, teniendo en cuenta que para las biomásas más porosas se debe emplear una mayor cantidad de muestra, de manera que se respeten los límites de medida del capilar del penetrómetro, establecidos entre el 25 y el 90% del volumen del capilar. La muestra es tratada previamente mediante secado con el fin de eliminar la humedad de la misma.

El penetrómetro se pesa y se coloca en posición horizontal en el equipo, minimizando de esta manera los efectos de la presión de cabeza, la cual podría limitar el rango a baja presión (diámetro de poro grande). Inicialmente se realiza un vacío para liberar el interior del penetrómetro de gases atmosféricos y vapores (generalmente agua), luego se introduce el mercurio hasta rebosar y el exceso es retirado de la base del penetrómetro. A la presión mínima, al comienzo del análisis, el mercurio solo puede penetrar en los poros grandes de la muestra ($> 360 \mu\text{m}$) (Fig. 1). Tras esta primera etapa el penetrómetro es retirado del puerto de baja presión, se pesa y se coloca verticalmente (con el capilar hacia arriba) en el puerto de alta presión, de manera que la presión ejercida sobre la muestra es la atmosférica más la creada por la cabeza de mercurio en el capilar por encima de la muestra. El análisis a alta presión se realiza entre la presión atmosférica y 2000 atm. Para alcanzar estas altas presiones el penetrómetro se sumerge en una cámara de aceite hidráulico que transmite la presión generada en las bombas. A medida que el mercurio entra en la red porosa del material, el espacio ocupado por la muestra en el capilar disminuye. Como el mercurio penetra en los poros, su nivel en el capilar cae y la cantidad (relacionada con el volumen de los poros) es registrada. La inversión de la bomba hidráulica disminuye la presión, lo que permite la generación de datos de extrusión. Al final del análisis, los datos de volumen de mercurio, tanto en baja como en alta presión, se representan en una gráfica correlacionando el diámetro del poro con la intrusión acumulada.

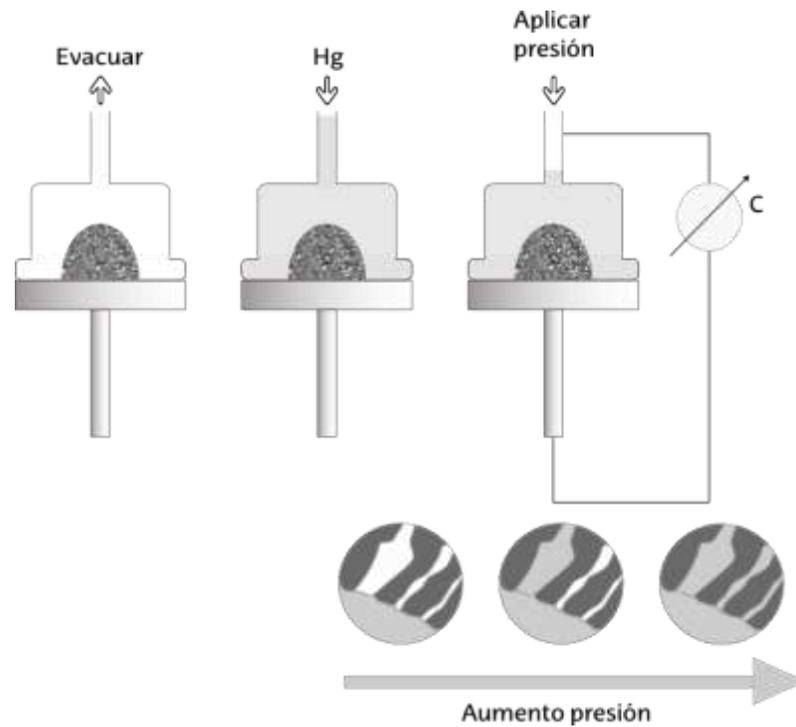


Fig. 1: Diagrama del proceso de intrusión de mercurio.

Dado que el objetivo de este trabajo es establecer una técnica de análisis fiable y reproducible para medir la densidad de partícula de materiales granulares de cara a su aplicación en estudios fluidodinámicos, de manera que la medida permita predecir mediante las ecuaciones propuestas en la bibliografía el valor de los parámetros hidrodinámicos más característicos, se procedió a realizar un estudio fluidodinámico de las cinco biomazas con el objeto de verificar los resultados mediante la estimación de la velocidad mínima de lecho en surtidor (o el módulo adimensional Reynolds correspondiente a dicha velocidad mínima y referido al diámetro de entrada del contactor, $(Re_o)_{ms}$) por aplicación de la correlación propuesta por Olazar *et al.* (1994). Los experimentos se realizaron con diferentes alturas de lecho (5, 10, 15 y 20 cm) y diámetros de entrada (3, 4, 5, 6 cm). Para la determinación de la velocidad mínima de lecho en surtidor, se realizó el seguimiento de la evolución de la pérdida de carga del lecho al disminuir la velocidad del gas desde las condiciones de lecho en surtidor estable.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La precisión de la medida del diámetro de poro por medio de porosimetría de mercurio cuando los poros son realmente cilíndricos es excepcionalmente buena, sin embargo poros de sección transversal circular o poros de cualquier geometría regular rara vez se encuentran en los materiales reales. Al contrario, las formas de los poros típicos son hendiduras, grietas, fisuras o espacios vacíos intersticiales entre las partículas altamente irregulares. En la Fig. 2 se presentan las curvas correspondientes a la porosimetría de mercurio realizada sobre las cinco biomazas objeto de estudio. El gráfico está dividido en tres zonas (A, B y C) correspondiente a distintos intervalos de tamaños de poro, caracterizados mediante distintos colores. La línea gris representa la evolución del volumen de mercurio que ha penetrado en los poros de la muestra en función del tamaño de partícula, mientras que la línea negra muestra el volumen acumulado, indicando que los cambios de la pendiente de esta curva y su forma dan una visión general de cómo se distribuye la porosidad en la muestra y como se llena el penetrómetro. Además la forma de la curva permite diferenciar los tipos de poros para cada una de las muestras. Así la pronunciada histéresis que se observa en la gráfica correspondiente al serrín (Fig. 2a) sugiere

que los orificios son pseudocilíndricos. Las gráficas correspondientes a algas y rumex (Fig. 2b y 2e) apuntan a que la forma de los poros en estos materiales es acicular, mientras que los de arroz (Fig. 2d) son de tipo plato y los de olivo (Fig. 2c) con forma de varilla. Así mismo, la línea negra en la Fig. 2 también aporta información sobre la forma del poro, ya que se observa que cada tipo de poro (pseudocilíndrico, acicular, con forma de plato o de varilla) presenta una forma característica en la evolución del volumen acumulado de mercurio.

De forma complementaria, en la Tabla 1 se recogen diversas propiedades superficiales calculadas a partir de los resultados mostrados en la Fig. 2. Se observa que el olivo presenta un menor volumen total de intrusión con respecto a las demás biomásas, debido a las características morfológicas y superficiales de la muestra (mucho más compacta y con menor poro). Efectivamente en la Fig. 2c se observa que la acumulación de mercurio en la muestra es menor con respecto a las demás biomásas. De igual manera se presentan los porcentajes de porosidad de cada una de las muestras, destacando los valores obtenidos con el serrín y las algas, que presentan las porosidades más altas con 70.20% y 71.12% respectivamente, mientras que la porosidad más baja es para el olivo, con un 7.94%

Tabla 1: Parámetros evaluados mediante porosimetría de mercurio.

Parámetro	Serrín	Rumex	Olivo	Arroz	Algas
Volumen total de intrusión (mL/g)	1.41	1.58	0.06	0.34	1.01
Área total del poro (m ² /g)	23.33	38.97	11.63	47.35	16.14
Diámetro medio del poro basado en vol. (µm)	20.38	9.31	0.16	0.18	2.59
Diámetro medio del poro basado en área- (µm)	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02
Diámetro promedio del poro -4V/A- (µm)	0.24	0.16	0.02	0.03	0.25
Densidad de partícula (g/mL)	0.50	0.41	1.29	0.96	0.70
Densidad aparente -esquelético- (g/mL)	1.67	1.13	1.40	1.43	2.43
Porosidad (%)	70.20	64.14	7.94	32.84	71.12

En la Tabla 2 se comparan los resultados de densidad de partícula calculados con ambas técnicas experimentales (porosimetría de mercurio y compactación), observándose que los valores obtenidos con la segunda son en todos los casos muy superiores a los obtenidos con la primera técnica. Por ejemplo para la cáscara de arroz se obtuvo un valor de 1150 kg/m³ por el método de compactación mientras que mediante porosimetría de mercurio el valor obtenido fue de 960 kg/m³. Este último valor se encuentra dentro del rango de valores dados por otros autores (Ramírez-Gómez *et al.* 2013; Rozainee *et al.*, 2008; He *et al.*, 2012). Para el caso del serrín se pudo comprobar lo mismo que para la cáscara de arroz. Mientras el método de compactación mecánica arrojó un valor de 1100 kg/m³, la porosimetría de mercurio establece un valor de 500 kg/m³, el cual se encuentra en el rango publicado en otros trabajos (Gan *et al.*, 2004; Clarke *et al.*, 2005; Duan *et al.*, 2013).

Tabla 2: Densidad de partícula de los cinco tipos de biomasa

Biomasa	Densidad porosimetría Hg (kg/m ³)	Densidad compactación (kg/m ³)
Algas	700	1770
Arroz	960	1150
Olivo	1290	
Rumex	410	1200
Serrín	500	1100

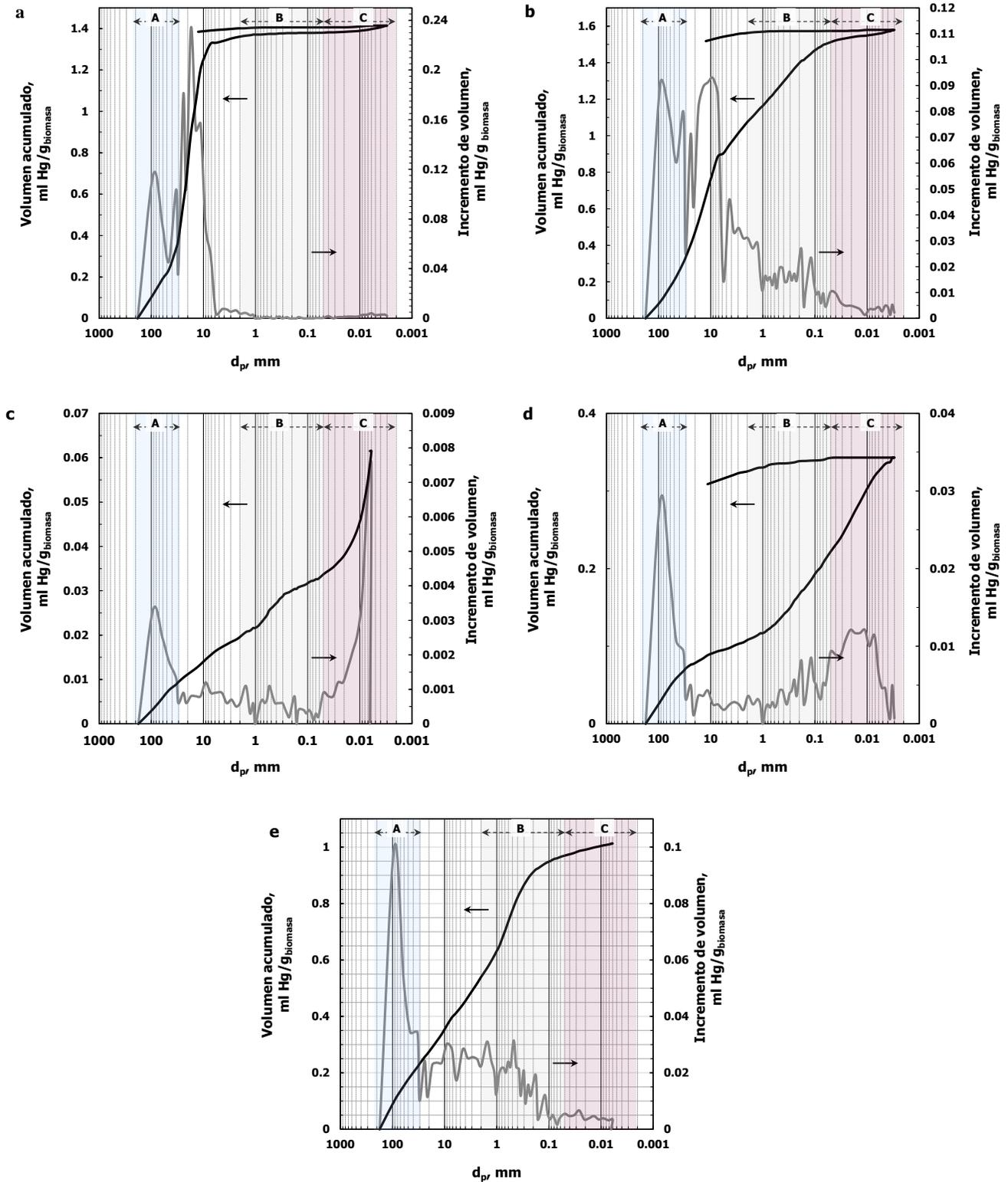


Fig. 2: Curva de volumen acumulado de mercurio vs. diámetro de poro: a) serrín, b) rumex, c) olivo, d) arroz, e) algas

Tras la determinación de la densidad de partícula de los cinco materiales estudiados se procedió a calcular el valor de la velocidad mínima de lecho en surtidor para diversos lechos, con las condiciones experimentales recogidas en el apartado anterior, y a determinarla también de forma experimental. Comparando los valores calculados y experimentales (Fig. 3) se observa que los valores de densidad de partículas obtenidos por porosimetría de mercurio representan adecuadamente la relación entre la masa y el volumen de la partícula, y por tanto son válidos para la caracterización fluidodinámica de este tipo de materiales. Efectivamente se observa un buen ajuste entre los resultados experimentales y los calculados con la correlación propuesta por Olazar *et al.* (1994), siendo especialmente llamativo que a valores medios y altos de $(Re_o)_{ms}$ el ajuste es excepcionalmente bueno para el arroz, y sin embargo se observa una cierta desviación para el olivo y el serrín. En un estudio posterior se ha comprobado que estas diferencias son debidas a las limitaciones experimentales del trabajo de Olazar *et al.* (1994), ya que no se ensayaron materiales con densidades inferiores a 800 kg/m^3 ni partículas de geometría irregular. Para un mejor ajuste se requeriría un reajuste de los coeficientes de los módulos adimensionales.

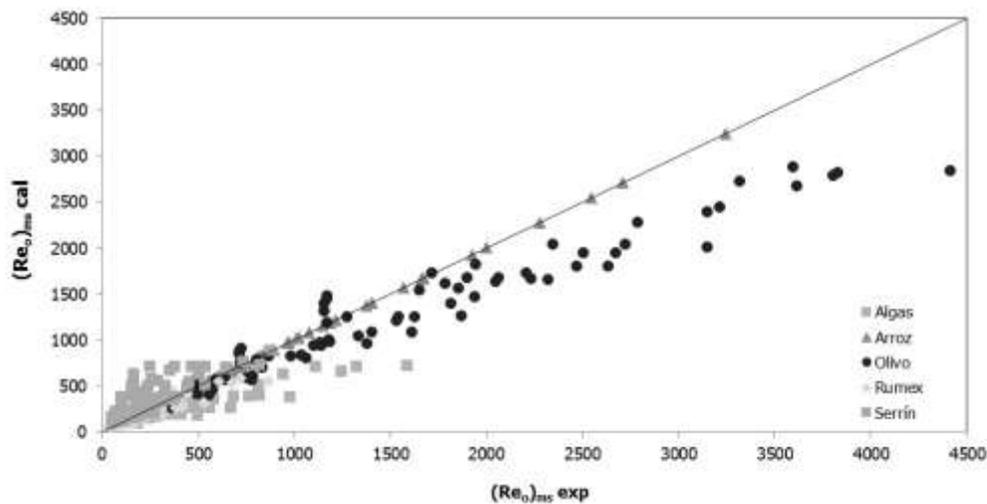


Fig. 3: Valores de $(Re_o)_{ms}$ experimentales y calculados con los valores de densidad de partícula medida por porosimetría de mercurio.

CONCLUSIONES

Se evaluaron dos métodos para la determinación de la densidad de partícula de materiales irregulares, factor primordial para el estudio fluidodinámico, encontrando que la porosimetría de mercurio arroja valores más fiables que los obtenidos por compactación mecánica. Efectivamente en todos los casos estudiados el valor obtenido mediante la segunda técnica es sustancialmente mayor al primero, con diferencias que varían entre el 15% para la cáscara de arroz y el 200 % para el rumex. La validación de los resultados se realizó comparando los valores de velocidad mínima de lecho en surtidor medidos experimentales con los calculados mediante la correlación propuesta por para diferentes tipos de biomásas. Se ha demostrado que esta correlación experimental aporta buenas predicciones en general y especialmente buenas a valores medios y altos de $(Re_o)_{ms}$ para el arroz, mientras que para el olivo y el serrín las diferencias son más notables y anticipan la necesidad de un reajuste de los coeficientes de los módulos adimensionales.

La densidad de partícula es fundamental para el cálculo del módulo $(Re_o)_{ms}$, por lo cual la porosimetría de mercurio se recomienda como una opción para el análisis de materiales de tipo irregular como es el caso de las biomásas utilizadas como biocombustibles.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado con el apoyo financiero de la Universidad del País Vasco (Proyecto US 12/11). Juan Saldarriaga agradece al Departamento de Ciencia, Tecnología e Innovación, COLCIENCIAS (Colombia), por la beca doctoral. Aitor Pablos agradece a la UPV/EHU por la beca doctoral.

REFERENCIAS

1. Abdullah, M.Z., Husain, Z. & Pong, S.L.Y. (2003). Analysis of cold flow fluidization test results for various biomass fuels. *Biomass & Bioenergy*, 24, 487-494.
2. Bai, W., Keller, N.K.G., Heindel, T.J. & Fox, R.O. (2013). Numerical study of mixing and segregation in a biomass fluidized bed. *Powder Technology*, 237, 355-366.
3. Clarke, K.L., Pugsley, T. & Hill, G.A. (2005). Fluidization of moist sawdust in binary particle systems in a gas-solid fluidized bed. *Chemical Engineering Science*, 60, 6909-6918.
4. Duan, F., Liu, J., Chyang, C.-S., Hu, C.-H. & Tso, J. (2013). Combustion behavior and pollutant emission characteristics of RDF (refuse derived fuel) and sawdust in a vortexing fluidized bed combustor. *Energy*, 57, 421-426.
5. Fotovat, F., Chaouki, J. & Bergthorson, J. (2013). The effect of biomass particles on the gas distribution and dilute phase characteristics of sand-biomass mixtures fluidized in the bubbling regime. *Chemical Engineering Science*, 102, 129-138.
6. Gan, Q., Allen, S.J. & Matthews, R. (2004). Activation of waste MDF sawdust charcoal and its reactive dye adsorption characteristics. *Waste Management*, 24, 841-848.
7. He, C., Chen, X., Wang, J., Ni, H., Xu, Y., Zhou, H., *et al.* (2012). Conveying characteristics and resistance characteristics in dense phase pneumatic conveying of rice husk and blendings of rice husk and coal at high pressure. *Powder Technology*, 227, 51-60.
8. Moreno, R., Antolin, G., Reyes, A. & Alvarez, P. (2004). Drying characteristics of forest biomass particles of *Pinus radiata*. *Biosystems Engineering*, 88, 105-115.
9. Olazar, M., Sanjose, M.J., Aguayo, A.T., Arandes, J.M. & Bilbao, J. (1992). Stable operation conditions for gas solid contact regimes in conical spouted beds. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31, 1784-1792.
10. Olazar, M., Sanjose, M.J., Llamas, R. & Bilbao, J. (1994). Hydrodynamics of sawdust and mixtures of wood residues in conical spouted beds. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33, 993-1000.
11. Paudel, B. & Feng, Z.-G. (2013). Prediction of minimum fluidization velocity for binary mixtures of biomass and inert particles. *Powder Technology*, 237, 134-140.
12. Rabier, F., Temmerman, M., Boehm, T., Hartmann, H., Jensen, P.D., Rathbauer, J., *et al.* (2006). Particle density determination of pellets and briquettes. *Biomass & Bioenergy*, 30, 954-963.
13. Ramírez-Gómez, Á., Gallego, E., Fuentes, J.M., González-Montellano, C. & Ayuga, F. (2013). Values for particle-scale properties of biomass briquettes made from agroforestry residues. *Particuology*, 12, 100-106.

14. Rousset, P., Petithuguenin, T., Rodrigues, T. & Azevedo, A.-C. (2012). The fluidization behaviour of torrefied biomass in a cold model. *Fuel*, *102*, 256-263.
15. Rozainee, M., Ngo, S.P., Salema, A.A., Tan, K.G., Ariffin, M. & Zainura, Z.N. (2008). Effect of fluidising velocity on the combustion of rice husk in a bench-scale fluidised bed combustor for the production of amorphous rice husk ash. *Bioresource Technology*, *99*, 703-713.
16. Webb, P.A. & Orr, C. (1997). Analytical Methods in Fine Particle Technology. Micromeritics Instrument Corp. First Edition, pp. 155-191.
17. Zhong, H., Gao, J., Xu, C. & Lan, X. (2012). CFD modeling the hydrodynamics of binary particle mixtures in bubbling fluidized beds: Effect of wall boundary condition. *Powder Technology*, *230*, 232-240.

