



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Producción de biochar a partir de purines

Anexo I. Caracterización de propiedades (2/5)

Autor

Fernando Molinés Cintora

Directora

Nadia Ruiz Gómez

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
2015

Índice:

1. Determinación del pH y la conductividad eléctrica:	1
2. Determinación del contenido en agua de las fases orgánica y acuosa:.....	1
3. Determinación de la humedad: Norma ASTM D1762-84	2
4. Determinación del contenido en materias volátiles: Norma UNE 32 – 019 – 84	2
5. Determinación del contenido en cenizas: Norma ASTM D1762-84.....	3
6. Determinación del poder calorífico:	3
7. Determinación de la distribución del tamaño de partícula: Norma ASTM D2862 – 10.....	4

En este anexo se explica el procedimiento que siguen las normas utilizadas para la determinación de las distintas propiedades que se han estudiado en este proyecto.

1. Determinación del pH y la conductividad eléctrica:

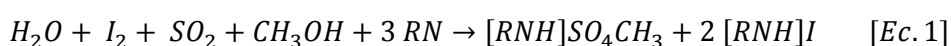
Para la determinación del pH y la conductividad eléctrica del biochar, se diluye una muestra de 1,0 g de char en 20 ml de agua destilada. Esta determinación se realiza de esta manera ya que según el IBI (International Biochar Initiative), se recomienda una relación 1:20 (w: v)¹ entre la muestra de biochar y el agua destilada para llevar a cabo la medición del pH y de la conductividad eléctrica.

El IBI se basa para llevar a cabo esta determinación en un artículo científico de Rajkovich et al. (2011) [15], en el que se utiliza una proporción de 1,0 g de biochar en 20 ml de agua destilada, con un tiempo de agitación de 1,5 horas para asegurar el equilibrio entre la solución y el biochar, antes de medir el pH y la conductividad eléctrica.

2. Determinación del contenido en agua de las fases orgánica y acuosa:

Se basa en el método de Karl Fischer. La valoración Karl Fischer es un método de determinación de la humedad específico para el agua y apto para muestras con un gran contenido en humedad (análisis por volumetría) [18].

Se trata de un procedimiento de análisis químico basado en la oxidación de dióxido de azufre con yodo en una solución de hidróxido metílico. En principio, tiene lugar la siguiente reacción química[18]:



En el método volumétrico se añade una solución Karl Fischer que contiene yodo hasta que se advierte la primera traza de yodo sobrante. La cantidad de yodo convertido se determina a partir del volumen en bureta de la solución Karl Fischer con contenido en yodo [18]. Para la determinación se ha utilizado el equipo V20 Volumetric KF Titrator de la marca Mettler Toledo.

¹ (w:v) – weight:volume, expresado como gramos de sólido por mililitro de líquido

3. Determinación de la humedad: Norma ASTM D1762-84 [9]

- Calentar la mufla a 750 °C y colocar los crisoles de porcelana cubiertos en el horno durante 10 minutos.
- Enfriar los crisoles en el desecador durante 1 h.
- Pesarse los crisoles y añadir a cada uno 1 g de muestra aproximadamente.
- Colocar las muestras en el horno a 105 °C durante 2 horas.
- Colocar las muestras en un desecador durante 1 hora y pesar. La muestra se considerará seca cuando la diferencia entre dos pesadas consecutivas sea de 0,0005 g o menos. Los periodos sucesivos de secado no deberán de ser de menos de 1 hora.

A cada muestra se le hace primero la determinación de la humedad, luego el contenido en materias volátiles y por último el contenido en cenizas.

Para la determinación de la humedad de las muestras se han realizado los siguientes cálculos:

$$\% \text{ Humedad} = \frac{(A - B)}{A} * 100 \quad [\text{Ec. 2}]$$

Siendo:

A: Gramos de la muestra utilizada secados al aire.

B: Gramos de la muestra después del secado a 105 °C.

4. Determinación del contenido en materias volátiles: Norma UNE 32 – 019 – 84

Se calienta un crisol con la tapa puesta y la muestra contenida en él a 900 °C durante 7 minutos. A continuación se saca del horno y se deja enfriar, primero sobre una placa metálica y después en un desecador. Una vez fríos se determina la masa conjunta del crisol, la tapa y el residuo de la combustión.

Para la determinación del contenido en materias volátiles se han realizado los siguientes cálculos:

$$V = 100 * \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \quad [\text{Ec. 3}]$$

Siendo:

m_1 : masa crisol + tapa vacío (g)

m_2 : masa crisol + tapa + muestra (g) antes de llevar a cabo la determinación.

m_3 : masa crisol + tapa + muestra (g) después de llevar a cabo la determinación.

El contenido en materias volátiles se ha hecho con la norma española debido a la imposibilidad de llevar a cabo la norma ASTM en el laboratorio del Grupo de Procesos Termoquímicos.

5. Determinación del contenido en cenizas: Norma ASTM D1762-84 [9]

- Colocar las tapas y el crisol destapado utilizado para la determinación de la materia volátil, y que contiene la muestra en la mufla a 750 °C durante 6 horas.
- Enfriar los crisoles en un desecador durante 1 hora y pesar.
- Repetir la quema de muestra durante periodos de 1 hora hasta que la pérdida de peso sea de menos de 0,0005 g.

Para la determinación del contenido en cenizas de las muestras se han llevado a cabo los siguientes cálculos:

$$\% \text{ cenizas} = \frac{D}{B} * 100 \quad [\text{Ec. 4}]$$

Siendo:

D: Gramos de residuo.

B: Gramos de muestra después del secado a 105 °C.

6. Determinación del poder calorífico:

La bomba calorimétrica permite la determinación del poder calorífico específico de una muestra, llevando a cabo su combustión en atmósfera de oxígeno. Para ello es necesario conocer la capacidad calorífica del sistema, la masa de muestra y el incremento de temperatura que origina la combustión en la celda de medición del calorímetro [19].

Se compone de un recipiente adiabático que contiene una cubeta metálica con una cantidad conocida de agua que constituye el ambiente del calorímetro y lo protege de cambios de calor. En el interior se introduce la cámara de reacción, que es un vaso cilíndrico provisto de una tapa atornillada. En la tapa se encuentran dos válvulas, una de ellas se emplea para llenar la bomba con oxígeno, mientras que la otra se utiliza para dar salida a los gases de combustión después del ensayo [19].

En el interior de la bomba se encuentra la cápsula dentro de la cual se pone un peso determinado de la sustancia que se va a quemar y un alambre de ignición (aleación de níquel-cobre) el cual sirve para hacer la conexión de los electrodos con la pastilla. La bomba se llena con oxígeno por medio de un tubo flexible y delgado de cobre, provisto de un manómetro, terminado de un lado en una tuerca que se adapta a las aberturas de llenado de la bomba, y

por el otro por una boquilla que se ajusta a la rosca normal de las botellas de oxígeno. Se abre la botella y se deja pasar el oxígeno [19].

Para la determinación del poder calorífico se ha utilizado el aparato Werke C 2000 Basic de la marca IKA.

7. Determinación de la distribución del tamaño de partícula: Norma ASTM D2862 – 10 [10]

- Para la preparación de la muestra se calcula la densidad aparente de ésta. Esto se hace pesando un volumen de 200 ml de muestra sólida. Si la densidad aparente es menor que $0,35 \text{ g/cm}^3$, se utilizará una muestra de 50 g para calcular la distribución del tamaño de partícula, mientras que si la densidad aparente es mayor de $0,35 \text{ g/cm}^3$, se utilizará una cantidad de muestra que no exceda los 100 g. En todo caso el volumen de muestra no debe exceder de 200 ml.
- Poner los tamices en la tamizadora colocando el de mayor apertura en la parte superior e inmediatamente después de éste el siguiente de mayor apertura, así sucesivamente hasta llegar al de menor diámetro de apertura.
- Se lleva la muestra a la parte superior del tamiz y se cubre el tamiz superior con la tapa correspondiente.
- Tamizar durante $10 \text{ min} \pm 10 \text{ s}$.
- Retirar los tamices y pesar la muestra que haya quedado en cada uno de ellos.

Para la determinación de la distribución del tamaño de partícula se han realizado los siguientes cálculos:

$$R = \frac{F}{S} * 100 \quad [\text{Ec. 5}]$$

Siendo:

F: Fracción recuperada en cada tamiz (g).

S: Suma de las fracciones recuperadas en cada tamiz (g).

R: Porcentaje retenido en cada tamiz.

Si la suma de los pesos obtenidos en cada tamiz se desvía en más de 2,0 g respecto del peso de la muestra inicial, el análisis deberá repetirse.

Para el biochar, se utiliza una distribución del tamaño de partícula que aparece en el IBI. En este caso se ha utilizado una distribución algo diferente debido a la imposibilidad de tener tamices del mismo tamaño de los que aparecen en el IBI. Las dos distribuciones, la utilizada en este caso y la que aparece en el IBI, se muestran en la tabla 1:

Tabla 1. Distribuciones de tamaño de los tamices

Distribución IBI	Distribución realizada
< 420 μm	< 500 μm
420 - 2380 μm	500 - 2000 μm
2380 - 4760 μm	2000 - 5000 μm
>4760 μm	> 5000 μm



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Producción de biochar a partir de purines

Anexo II. Esquema del reactor (3/5)

Autor

Fernando Molinés Cintora

Directora

Nadia Ruiz Gómez

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
2015

En este anexo se representa el plano del reactor utilizado durante los experimentos de pirólisis. El reactor utilizado tiene la posibilidad de llevar acoplado un agitador en la parte superior para realizar experimentos en lecho agitado. Sin embargo en este proyecto se ha utilizado sin agitación. En la figura 1, se muestra el plano del reactor completo con sus distintas cotas.

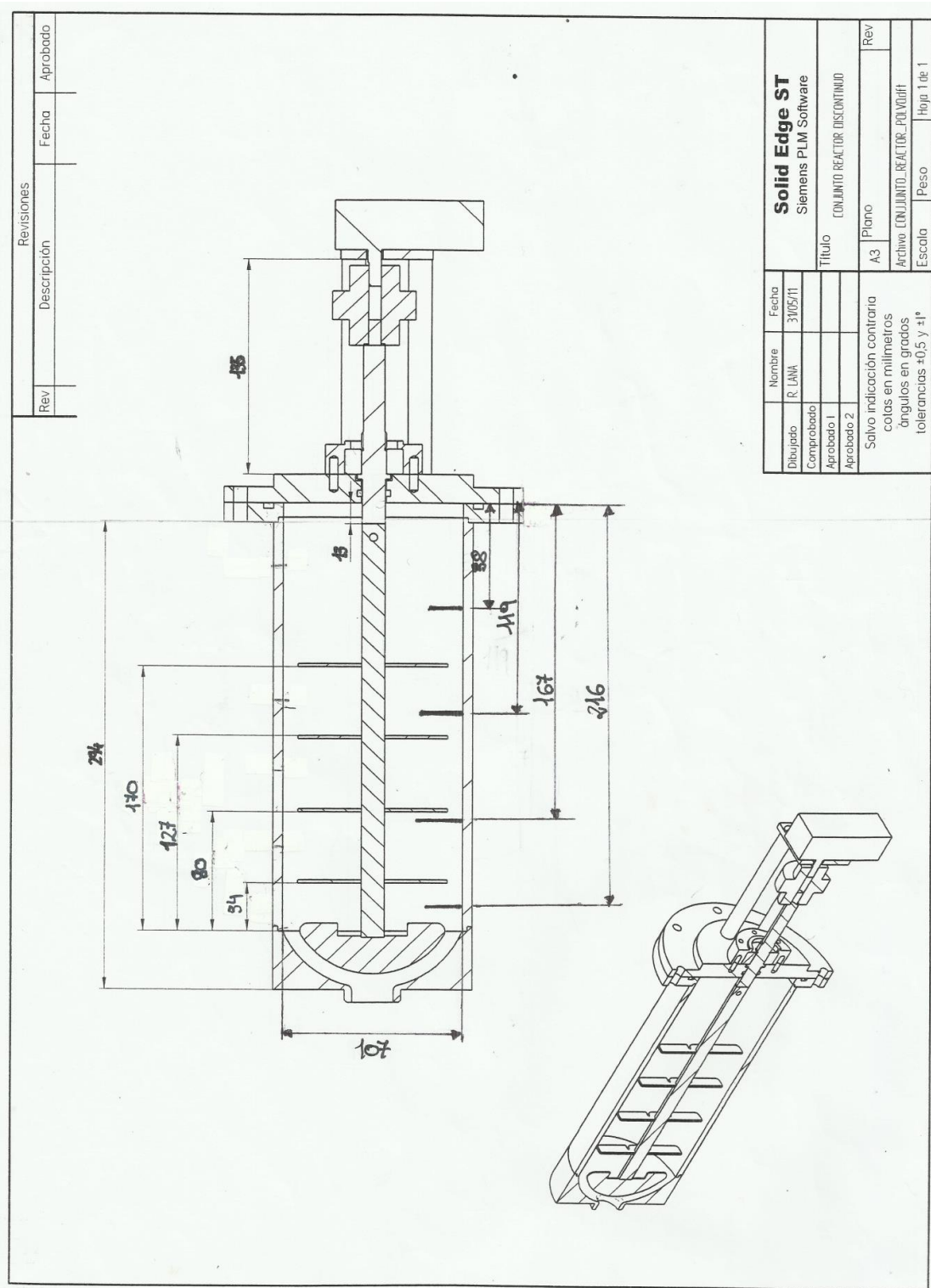


Figura 1. Plano del reactor



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Producción de biochar a partir de purines

Anexo III. Separación de las fases del líquido (4/5)

Autor

Fernando Molinés Cintora

Directora

Nadia Ruiz Gómez

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
2015

En el presente anexo se explican las dificultades que se han tenido a la hora de separar las fases acuosa y orgánica que forman la fracción líquida y cómo se calculan los rendimientos volumétricos a cada una de las fases para cada uno de los experimentos.

En la pirólisis de purín se obtiene un líquido heterogéneo que suele presentar una fase acuosa y otra fase orgánica. Para separar ambas fases se procede a un proceso de centrifugación del líquido obtenido.

Para conseguir la separación se centrifuga la muestra líquida obtenida a 4500 rpm durante 30 minutos. El aparato utilizado se muestra en la figura 1.



Figura 1. Centrifuga

Sin embargo se ha comprobado experimentalmente que la centrifugación no es un buen método para separar las fases cuando se tiene como materia prima el purín, debido a que ambas fases tienen una densidad muy semejante. Estas fases están separadas mejor que originalmente pero siguen siendo muy heterogéneas. En las figuras 2, 3 y 4 se observa cómo quedan las muestras tras la centrifugación:



Figura 2. Distribución de fases



Figura 3. Distribución de fases

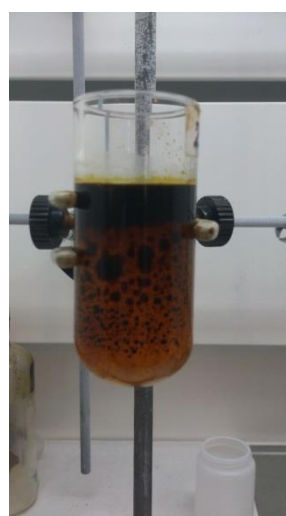


Figura 4. Distribución de fases

Pese a ello se centrifugan todas las muestras obtenidas en los experimentos para que todos ellos hayan tenido lugar en las mismas condiciones. Posteriormente se vierte la muestra líquida en un embudo de decantación y se consigue mejorar la separación.

La fase acuosa se filtra con un papel de filtro para que no quede fase orgánica presente en la fase acuosa. Para la separación de la fase orgánica, como al verter la muestra líquida en el embudo de decantación, ésta queda en la parte inferior, se extrae gota a gota abriendo muy poco el embudo de decantación. Sin embargo en alguno de los experimentos (el de pirólisis a 550 °C) no se consigue separar correctamente las fases y se obtiene una fase orgánica mezclada con acuosa, como se puede ver en la memoria en los resultados obtenidos en la caracterización de la fase líquida.

Cálculo del rendimiento a fase acuosa y orgánica:

Para el cálculo del rendimiento volumétrico de la fase líquida a fase acuosa y a fase orgánica se parte del siguiente esquema mostrado en la figura 5:

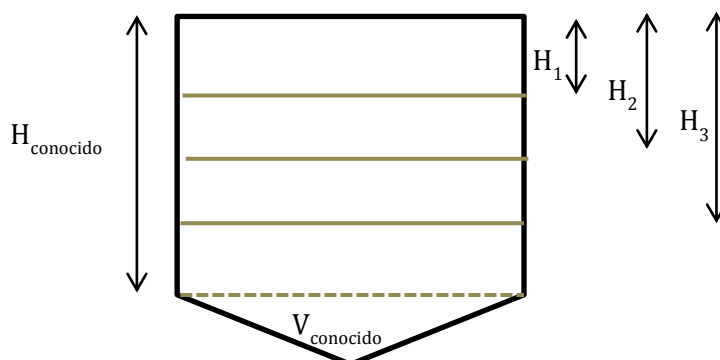


Figura 5. Esquema tubo de decantación

Una vez que se ha centrifugado la muestra se mide la altura de las diferentes fracciones en los tubos, los cuales han sido previamente medidos y caracterizados para poder, de esta forma, contabilizar la cantidad de cada fracción y calcular los rendimientos correspondientes.

Para poder contabilizar el volumen de cada una de las fases es necesario conocer algunos parámetros de los tubos utilizados: la altura del tubo hasta el punto donde empieza la parte curva (H_{conocido}), el volumen hasta dicha altura (V_{conocido}), y el diámetro interno del tubo (D_{int}).

Hay que tener en cuenta que la fase orgánica suele quedar en la parte superior del tubo mientras que la fase acuosa queda por debajo de la fase orgánica.

El volumen de cada fase se calcula mediante las siguientes ecuaciones:

$$V_{fase\ orgánica} (ml) = \pi * R_{int}^2 * (H_2 - H_1) \quad [Ec. 1]$$

$$V_{fase\ acuosa} (ml) = (\pi * R_{int}^2 * H_{conocido}) + V_{conocido} - V_{fase\ orgánica} - \pi * R_{int}^2 * H_1 \quad [Ec. 2]$$

Finalmente, el rendimiento volumétrico a cada fase se calcula según las siguientes ecuaciones:

$$Rto \text{ fase orgánica (\% vol)} = \frac{V_{\text{fase orgánica}}}{V_{\text{total}}} * 100 \quad [Ec. 3]$$

$$Rto \text{ fase acuosa (\% vol)} = \frac{V_{\text{fase acuosa}}}{V_{\text{total}}} * 100 \quad [Ec. 4]$$

Siendo:

$V_{\text{fase orgánica}}$: Volumen de la fase orgánica (ml).

$V_{\text{fase acuosa}}$: Volumen de la fase acuosa (ml).

V_{total} : Volumen total de la fase líquida (ml).



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Producción de biochar a partir de purines

Anexo IV. Perfiles de temperatura (5/5)

Autor

Fernando Molinés Cintora

Directora

Nadia Ruiz Gómez

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
2015

En el presente anexo se muestran los perfiles de temperatura obtenidos para cada uno de los cuatro experimentos realizados. Como se observa en las figuras apenas existe diferencias entre las temperaturas registradas por los termopares colocados en la base del reactor y en la mitad del reactor. Ambos están cubiertos por materia durante todo el experimento. Sin embargo, el termopar colocado en la parte superior del reactor marca una temperatura inferior, debido fundamentalmente a que en esa zona el calentamiento del horno es inferior. En esa zona ya no hay muestra que cubra al termopar. También se puede observar que el sistema no alcanza la velocidad de calentamiento que se desea, que es de $8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y que por tanto al sistema le cuesta más tiempo obtener la temperatura de consigna.

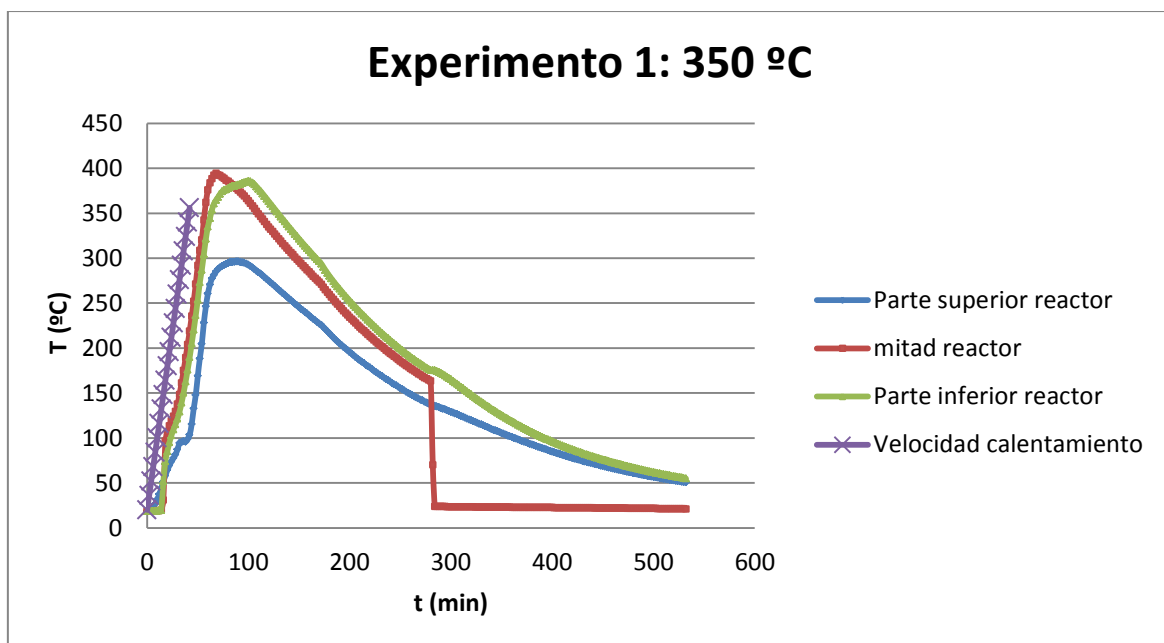


Figura 1. Perfil de temperatura 350 °C

En este experimento hubo un problema y el termopar situado a mitad del reactor se desconectó mientras se enfriaba el reactor.

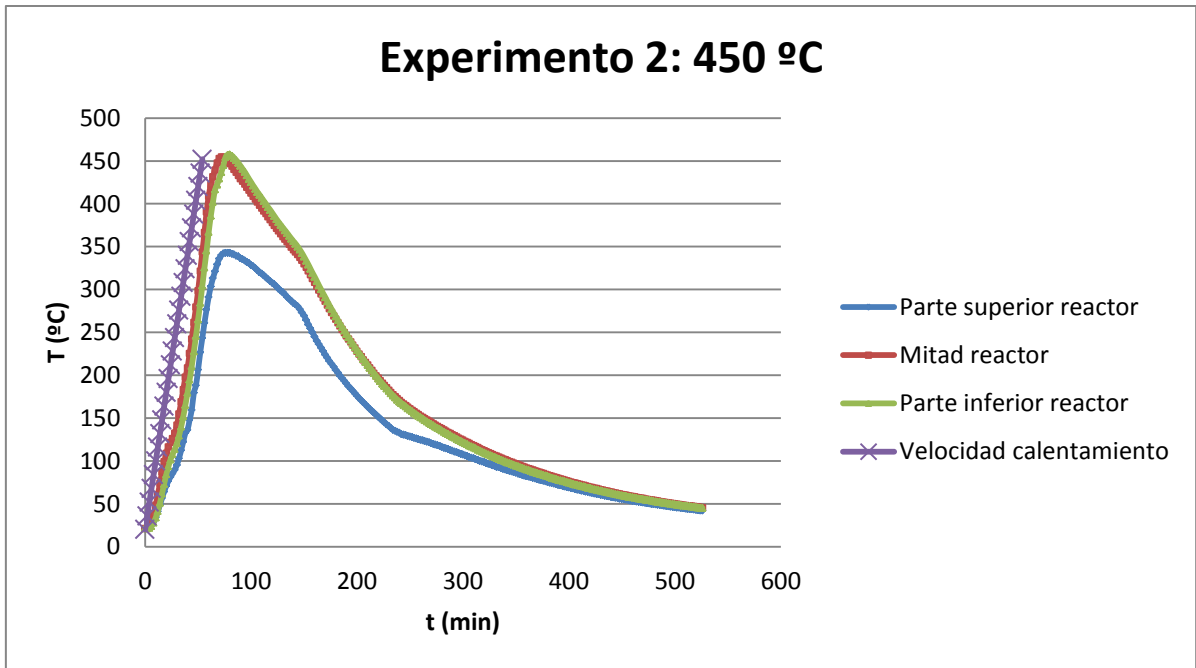


Figura 2. Perfil de temperatura 450 °C

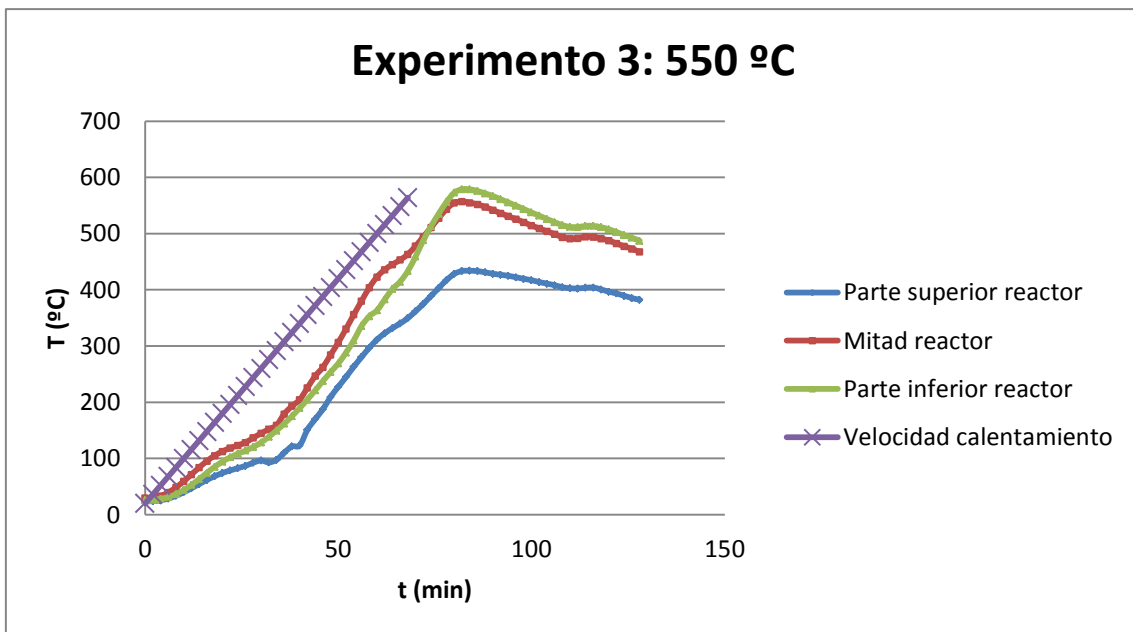


Figura 3. Perfil de temperatura 550 °C

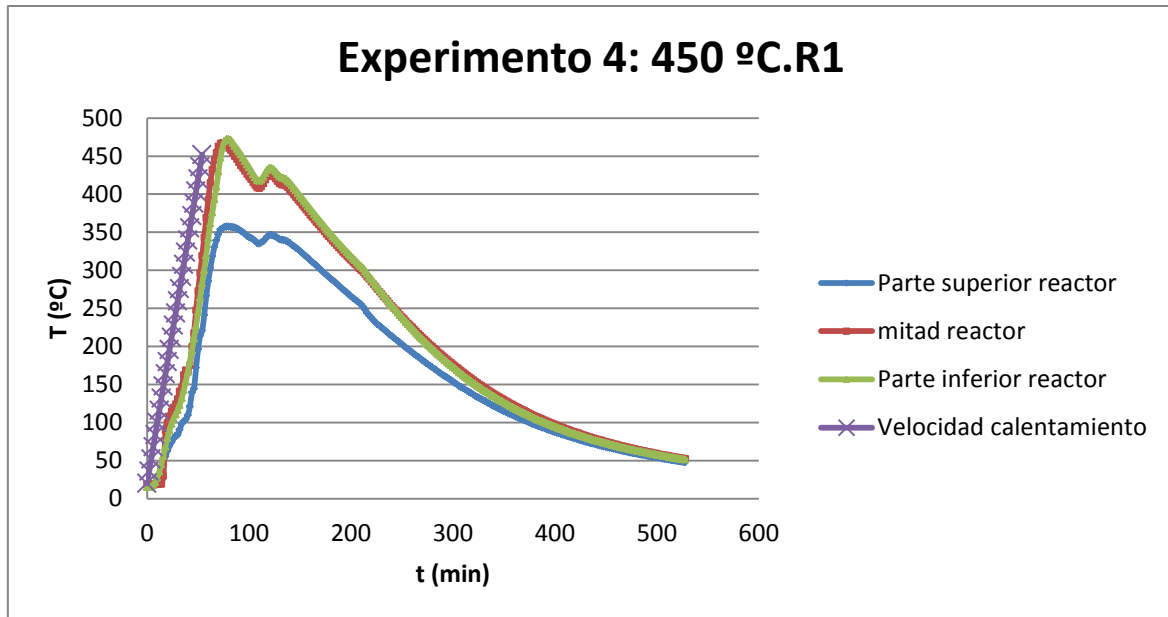


Figura 4. Perfil de temperatura 450 °C.R1