

ANEXOS

ANEXO I. ANTECEDENTES

I.1 Materia prima

Los purines están compuestos por deyecciones, aguas de lavado y restos de alimentos. En este proyecto se ha empleado como materia prima una mezcla de purín de vaca procedente de la granja de vacas de leche Valle de Odieta situada en Caparroso (Navarra) y de gallinaza procedente de AN Avícola Mérida situada en Mérida (Navarra), y han sido codigeridos con restos agroalimentarios.

I.1.1 Impacto ambiental

España ocupa el segundo lugar en importancia, después de Alemania, en la producción de purines en la Unión Europea. Dentro de España, Aragón es la comunidad autónoma que ocupa el segundo en cuanto a la producción de purín, contribuyendo con un 22 % a la producción total. En el primer puesto se encuentra Cataluña con un 26 % de producción. Seguidas por Castilla y León (13 %) y Andalucía (8 %). En total se producen en España más de 130 millones de toneladas de purín al año [34].

Los malos olores y la emisión de gases de efecto invernadero (CH_4 , CO_2 , N_2O) son problemas habituales en la gestión de los purines. Siendo el CH_4 unas 20 veces más contaminante que el CO_2 y el N_2O [1]. Además, se produce la contaminación del suelo, de las aguas subterráneas y del aire como consecuencia de una excesiva acumulación de purines en zonas de alta concentración ganadera, donde no se dispone de terreno suficiente para todo el purín generado, denominadas zonas vulnerables. Esta contaminación puede deberse, entre otras cosas, a un excesivo contenido en nitrógeno y fosfatos que están presentes en grandes cantidades en los purines. La contaminación se produce por la filtración de aguas que disuelven y arrastran estos elementos. A estos elementos hay que añadir la presencia de metales como el cobre y el zinc en las deyecciones de los animales.

La problemática de los residuos agrarios abarca distintos sectores y aspectos, dependiendo de la zona afectada puede afectar de distinta manera. En la Figura 1 se muestra un esquema de la problemática que generan los residuos agrarios.



Figura 1. Dimensiones presentes en las problemáticas de los residuos agrarios [1]

I.1.2 Gestión de los purines

El purín puede ser de gran importancia en cuanto a la fabricación de fertilizantes, ya que puede sustituir a los fertilizantes artificiales fabricados a partir de recursos naturales no renovables. En cambio, una inadecuada gestión puede ocasionar graves problemas medioambientales.

Las posibles vías para la gestión de los purines se pueden resumir en la Figura 2.



Figura 2. Etapas de la gestión de los purines [1]

El almacenamiento de los purines en las zonas vulnerables está reglado según lo establecido en el Real Decreto 261/1996 sobre la protección de las aguas contra la contaminación producida por los nitratos procedentes de los residuos agrarios. Se denominan zonas vulnerables a las zonas en las cuales las masas de agua poseen un contenido en nitratos superior a 50 mg/L. Con el fin de minimizar una posible contaminación en estas zonas, la aplicación de los purines no debe superar los 170 kg/ha equivalentes de nitrógeno [35]. Según la normativa es obligatorio que las granjas dispongan de instalaciones estancas (balsas o estercoleros) con una capacidad de almacenamiento de mínimo 3 meses y pudiendo llegar a los 7 meses como máximo. Según el último censo agrario de 2009 sobre las instalaciones para el almacenamiento de abonos naturales (INE 2012) sólo el 64 % de las granjas disponen de estos sistemas [36].

Hay varias alternativas para un mejor aprovechamiento y gestión del purín. Una de ellas es la cogeneración, que solucionan el problema medioambiental de los purines de forma eficiente. Ya que contribuyen a la disminución de la emisión de gases invernadero en unas 700.000 t de CO₂ anuales. Además, se consigue reciclar los nutrientes agronómicos presentes en el purín excedente en unas 100.000 t/año de fertilizantes orgánicos [37]. Un esquema de funcionamiento de una planta de cogeneración se muestra en la Figura 3.



Figura 3. Esquema de funcionamiento de una planta de cogeneración [37]

Otra de las alternativas para el aprovechamiento del purín es la digestión anaerobia o biodigestión. Es un proceso natural en el cual se descompone la materia orgánica por el efecto de unas bacterias específicas, en ausencia de oxígeno, y se genera biogás con un elevado contenido en metano. Este proceso contribuye a la disminución de las emisiones de gases de efecto invernadero. En la Figura 4 se muestra un esquema típico de una planta de digestión anaerobia.



Figura 4. Esquema de funcionamiento de una planta de digestión anaerobia [37]

Estas plantas de biodigestión facilitan los posibles tratamientos posteriores que se le puedan hacer al purín. Además de generar energía renovable y reducir considerablemente las emisiones de los gases de efecto invernadero y los malos olores. El digestato resultante del proceso de biometanización es rico en nutrientes como el N, P, K, Ca y materia orgánica, y se puede aplicar como abono órganomineral de los cultivos.

Además, destacan otras alternativas posibles para una correcta gestión de los purines como el compostaje, el vermicompostaje, la deshidratación, la peletización y la incineración con recuperación de energía. Estas técnicas se pueden distinguir según si se pueden aplicar en sistemas individuales (para cada granja) o plantas centralizadas (para un colectivo). En la Tabla 1 se recogen las posibles alternativas existentes, que en ciertos casos pueden combinarse entre sí.

Tabla 1. Principales técnicas de tratamiento y eliminación de los residuos agrarios

Tecnología principal	Modo de digestión	Observaciones
Compostaje	colectivo e individual	El compostaje de la gallinaza es poco frecuente
Vermicompostaje	colectivo e individual	Proceso de digestión de la materia orgánica por lombrices
Deshidratación	colectivo e individual	Supone un elevado consumo energético
Peletización	colectivo e individual	Supone un elevado consumo energético
Digestión anaerobia	colectivo e individual	El objetivo no es la producción de biogás
Biogás - biometanización	colectivo e individual	El objetivo es la producción de biogás
Incineración con recuperación de energía	colectivo	La gallinaza, en particular, contiene un alto valor calorífico

El compostaje es un proceso biológico natural que se basa en la descomposición de la materia orgánica debido a la acción de microorganismos. Para obtener una

enmienda orgánica rica en compuestos fertilizantes se requieren unas condiciones adecuadas de aireación, humedad y temperatura, además de disponer de una mezcla de nutrientes con una cantidad apropiada de carbono y nitrógeno. De este proceso se obtiene el compost que se caracteriza por ser una materia orgánica estabilizada, inodora, libre de patógenos y elementos contaminantes. La deposición del compost en el suelo mejora su estructura y el aumento de su capacidad de retención del agua. Se requieren grandes volúmenes de materiales, lo que conlleva la generación de olores malolientes. El compostaje se puede realizar en sistema abierto o cerrado. En el vermicompostaje también se lleva a cabo el proceso de transformación de la materia orgánica, pero a diferencia del compostaje, se debe a la acción descomponedora de las lombrices.

Los tratamientos detallados en la tabla anterior conllevan elevados costes de instalación y funcionamiento, excepto para el compostaje en sistema abierto. Por otro lado, la generación de biogás puede suponer un ahorro productivo, ya que el mismo biogás producido se puede emplear para calentar las instalaciones ganaderas. Incluso puede ser una fuente de ingresos en el caso de vender la energía producida.

La deshidratación conlleva un elevado gasto energético, pero se consigue reducir el volumen de residuos y, por tanto, se minimiza el coste del transporte. Con la peletización ocurre algo similar. El último de los procesos, es la incineración con recuperación de energía. Este proceso trata básicamente de la oxidación de las materias combustibles presentes en el residuo. Durante la incineración se crean gases de combustión que contienen la mayor parte de la energía de combustión disponible en forma de calor. Las sustancias orgánicas de los residuos se queman cuando se alcanza la temperatura de ignición necesaria y entran en contacto con el oxígeno. El proceso de combustión en sí se produce en la fase gaseosa en fracciones de segundo e instantáneamente se libera energía. Además cuando el poder calorífico del residuo y el aporte de oxígeno es suficiente, se puede producir una reacción térmica en cadena y combustión autoalimentada, sin la necesidad del suministro de otros combustibles [38].

I.1.3 Legislación sobre la gestión de los purines

Con el objetivo de limitar una posible contaminación del medioambiente casi todas las etapas de la gestión de los purines están reguladas por varias normativas.

Debido a la dificultad para hacer compatibles el desarrollo un sector de gran relevancia en el tema económico y social con las exigencias ambientales impuestas

por la Unión Europea el Gobierno aprobó el Real Decreto 2818/98, que permitió llevar a cabo el proceso de cogeneración para el tratamiento y reciclaje de purines, así como su inclusión en el mercado eléctrico. Esto conllevó la aparición de múltiples instalaciones para el tratamiento de purines en España, actualmente agrupadas todas en ADAP (Asociación de Empresas para el Desimpacto Ambiental de los Purines). Se disponen de 28 plantas centralizadas, que tratan más de 2,5 millones de m³ de purines [37].

Como consecuencia de las elevadas emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera debido al sector ganadero y para cumplir con los objetivos de Kioto, en la Estrategia Española de Cambio Climático y Energía Limpia, aprobada en 2007, se incluyó el Plan de Biodigestión de Purines, en el cual se propone aprovechar el metano generado para evitar su emisión a la atmósfera. A pesar de la aprobación del Plan y las ayudas públicas para su desarrollo en el Real Decreto 1255/2010 no se consiguió un gran cumplimiento de dicho Plan. Además, se ha remarcado la importancia de la biodigestión de purines en el nuevo Plan de Energías Renovables (PER) (2011-2020), pero existen ciertos impedimentos económicos y normativas que podrían impedir que se desarrolle de manera eficiente [37].

Anteriormente, la energía que se generaba a partir de los purines en plantas de cogeneración y digestión anaerobia era puesta a la venta, y las empresas recibían a cambio una retribución económica por ella. Esto cambió hace unos años con la publicación del Real Decreto-ley 1/2012 de 27 de enero, en el que se procede a la suspensión de los procedimientos de preasignación de retribución y a la suspensión de los incentivos económicos para nuevas instalaciones de producción de energía eléctrica a partir de cogeneración, fuentes de energías renovables y residuos [39].

En cuanto a la legislación que se aplica a los purines puede haber diferencias si estos se consideran como subproductos o como residuos. Esto se ha mejorado en la redacción de la nueva Directiva marco de 2008/98, en la que se establece que los estiércoles y purines no están obligados a cumplir la normativa de residuos cuando se reutilicen en el marco de la agricultura.

Si los residuos están destinados a la incineración, a los vertederos o empleados en una planta de biogás o compostaje, se aplica la normativa correspondiente a los residuos.

La normativa relacionada con la gestión de los purines es muy amplia en la Tabla 2 se resumen algunas de ellas.

Tabla 2. Principales normativas relacionadas con los purines [1]

Ámbito	Normativas	Observaciones
Europeo	Reglamento (CE) nº 1069/2009 sobre los SANDACH (entra en vigor en marzo 2011)	Las deyecciones ganaderas son consideradas SANDACH de categoría 2
Europeo	Directiva 2008/98/CE sobre los residuos	En caso de aplicación al terreno, las "materias fecales" no se consideran residuo, y están exentas de la aplicación de la directiva. Aún queda por determinar si, en determinadas circunstancias, las deyecciones ganaderas pueden tener consideración legal de "subproducto"
Europeo	Reglamento (CE) nº 834/2007 sobre producción y etiquetado de los productos ecológicos	Determina los requisitos que debe cumplir la fertilización orgánica
Estatual	Real Decreto 261/1996 sobre protección de las aguas contra la contaminación producida por los nitratos procedentes de fuentes agrarias	Establece las zonas vulnerables y reglas generales de almacenamiento y aplicación de las deyecciones. Cada CCAA ha desarrollado un programa de actuación que define con más precisión cada elemento
Estatual	Real Decreto 1013/2009 sobre caracterización y registro de la maquinaria agrícola	Determina los requisitos que deben cumplir los equipos de aplicación de las deyecciones
Estatual	Real Decreto 324/2000, de normas básicas de ordenación de las explotaciones porcinas	Establece condiciones de almacenamiento y gestión de los purines
Estatual	Proyecto de Real Decreto 865/2010 por el que se regula la utilización de estiércoles y residuos agrarios como fertilizante agrícola	Propone regular el almacenamiento, gestión y valorización agrícola de los estiércoles

1.2 Extracción de fósforo

El fósforo es un nutriente esencial para los seres vivos y es de gran importancia para la producción alimentaria mundial. En torno al 80 - 90 % del fósforo producido se destina a la fabricación de fertilizantes [14]. Como consecuencia el sector agrario requiere grandes cantidades de este elemento para la producción de alimentos. En Europa, se emplean más de 1,2 millones de toneladas de fósforo al año para la producción de fertilizantes [40]. Después del ácido sulfúrico, el ácido fosfórico es el más producido cada año a nivel mundial, con tasas de producción de 50 millones de toneladas al año en forma de P_2O_5 [9]. La roca fosfática de la cual se obtiene el fósforo es un recurso natural no renovable. Se cree que al ritmo de producción que se extrae la roca fosfática se acabará dentro de 70 - 175 años. Según la organización US Geological Survey las reservas mundiales de roca fosfática ascienden a un valor de 18 billones de toneladas, pero que a un ritmo de consumo de 144 millones de toneladas

anuales, las reservas se acabarían en 125 años [41]. Se estima que el pico máximo en la producción de fósforo ocurrirá en torno al año 2030 [42].

Por lo que es necesario reducir la dependencia de los fertilizantes industriales mediante la recuperación y la reutilización del fósforo obtenido de la cadena de consumo. Una buena fuente de P son las heces de los seres humanos y de los animales.

Las posibles alternativas para la reutilización del fósforo son, entre otras:

- La aplicación directa de los purines al suelo, que está regulada por el Real Decreto 261/1996 mencionado anteriormente. Ya que una aplicación excesiva generaría graves problemas medioambientales.
- Extracción ácida del fósforo presente en los purines mediante una disolución ácida, como puede ser el ácido clorhídrico, ácido nítrico o ácido sulfúrico. Posteriormente se precipita el P extraído añadiendo óxido de calcio o un polímero orgánico [12].
- Otra de las posibles alternativas para extraer el P es hacerlo del char obtenido de la pirólisis. Se puede recuperar en la fracción sólida de pirólisis (char) entre un 92 - 97 % del fósforo presente en el purín. Se ha observado que para mayores temperaturas de pirólisis la cantidad de fósforo extraído aumenta [5]. Esto es principalmente debido al incremento en el contenido en cenizas.

En este TFG se ha llevado a cabo el proceso de extracción ácida con H_2SO_4 . Con este proceso se pretende recuperar la mayor cantidad de fósforo posible. Además se quiere mejorar las propiedades del char como sólido adsorbente y las propiedades del líquido como combustible. Ya que con esta etapa de tratamiento se elimina nitrógeno del purín y provoca una eliminación de metales (desmineralización). Los metales catalizan algunas reacciones que ocurren durante la pirólisis y modifican la composición del líquido, por lo que su eliminación podría favorecer la obtención de productos químicos de interés.

1.3 Pirólisis

La pirólisis es un proceso termoquímico en el cual la biomasa se convierte en energía y productos químicos. Se lleva a cabo en atmósfera inerte y en la ausencia de oxígeno. Se obtiene un líquido combustible, un sólido carbonoso conocido como char y una mezcla de gases combustible. Se distinguen varios tipos de pirólisis según las

condiciones de operación que se empleen, puede ser lenta, rápida o flash. Dependiendo de las condiciones elegidas se favorece la formación de un producto u otro. La pirólisis lenta favorece la formación de char, ya que en este tipo de pirólisis se emplean velocidades de calentamiento bajas y tiempos de residencia elevados. Debido a la baja velocidad de calentamiento las reacciones de repolimerización disponen de tiempo suficiente para llevarse a cabo y así maximizar el rendimiento a sólido [6]. La pirólisis rápida emplea altas velocidades de calentamiento (10 - 200 °C/s) y tiempos de residencia pequeños (0,5 - 10 s). El último tipo de pirólisis es la flash en la se usan velocidades de calentamiento (1000 - 10000 °C/s) y tiempos de residencia (< 0,5 s) menores. En estos 2 últimos tipos de pirólisis los rendimientos a líquido son bastante elevados.

Durante la pirólisis de biomasa tienen lugar una serie de reacciones en serie y en paralelo. Entre estas reacciones se encuentran la deshidratación, depolimerización, isomerización, aromatización, descarboxilación y carbonización. Generalmente el proceso de pirólisis se resume en 3 etapas principales: inicialmente tiene lugar la evaporación de la humedad, seguidamente ocurre una primera descomposición y a continuación se dan las reacciones secundarias (craqueo y recombinación) [43].

El producto líquido se compone de 2 fases, una orgánica y otra acuosa. Contiene una considerable cantidad de agua (normalmente entre 15 - 35 % en peso) y cientos de compuestos orgánicos, como ácidos, alcoholes, cetonas, aldehídos, fenoles, éteres, ésteres, azúcares, furanos, alquenos y compuestos nitrogenados y oxigenados. El contenido en agua del líquido puede variar en función de la cantidad de humedad que tenga la materia prima alimentada al reactor. El líquido de pirólisis tiene posibilidades de usarse como combustible para producción de electricidad y calor en calderas y hornos. Aunque son útiles en motores cuando el tiempo de operación sea reducido, debido a que poseen muy poca volatilidad, una alta viscosidad y un importante carácter corrosivo.

El producto gaseoso es una mezcla de distintos gases como el CO₂, CO, H₂, hidrocarburos como el CH₄, C₂H₆, C₂H₄. En menor medida se producen propano, amoníaco, óxidos de nitrógeno y de azufre. El CO₂ y el CO son principalmente originados por la descomposición y el reformado de los grupos carbonilo (C=O) y carboxilo (COO). Los hidrocarburos ligeros son atribuidos a las descomposición de los grupos metoxilo (-O-CH₃) y metileno (-CH₂) y a la segunda descomposición de los compuestos oxigenados. Mientras que el H₂ resulta de la segunda descomposición y el reformado de los grupos aromáticos C=C y C-H. Este gas tiene múltiples aplicaciones,

como la producción de electricidad y calor o de compuestos gaseosos individuales. En algunos casos, puede ser usado para precalentar el gas de arrastre o puede ser recirculado al reactor de pirólisis como gas portador. [6]

El producto sólido, conocido como char, es un sólido carbonoso producido por la descomposición de la biomasa. Las propiedades físicas, químicas y mecánicas dependen del tipo de materia prima y de las condiciones de operación empleadas. Puede tener utilidad como combustible o si previamente el sólido ha sido activado física o químicamente puede adquirir unas propiedades para usarse como sólido adsorbente. Este último es precisamente uno de los objetivos de este trabajo, y por lo que se lleva a cabo el proceso de pirólisis.

Los sólidos adsorbentes son, por lo general, materiales carbonosos amorfos que poseen una gran porosidad (especialmente micro y mesoporos) y una elevada superficie específica. Además tienen una buena estabilidad química y poseen varios grupos funcionales que contienen oxígeno en la superficie [44]. Los sólidos adsorbentes industriales más comunes son las arcillas activadas, alúmina, carbón activo, sílica gel y zeolitas. Tienen una amplia gama de aplicaciones, pueden usarse como procesos de separación y purificación de corrientes gaseosas y líquidas. En la industria alimentaria se emplean para la decoloración en la industria azucarera y la decoloración de aceites en la refinación. En el ámbito ambiental se usan para la desulfuración del gas natural (eliminación del H_2S), la eliminación de agua de efluentes gaseosos, la eliminación de olores e impurezas, la recuperación de compuestos orgánicos volátiles (acetona) de corrientes gaseosas, en procesos de potabilización de aguas y la depuración de aguas residuales.

En los estudios disponibles en bibliografía sobre la producción de sólidos adsorbentes tras realizar un proceso de pirólisis al sólido previamente activado, se obtienen distintos valores de superficie específica dependiendo del tipo de materia prima y de las condiciones de operación [20],[45],[46]. Cuando la materia prima es de origen animal como el purín se consigue un valor de superficie específica de unos $2000\text{ m}^2/\text{g}$, activando el sólido con una disolución de $ZnCl_2$ [19]. Para conseguir una superficie específica mayor se requieren temperaturas altas de pirólisis y velocidades de calentamiento bajas, para que la eliminación de compuestos volátiles sea gradual y evitar la formación de poros demasiado grandes. Además se ha comprobado que si previamente se ha activado el sólido la superficie específica aumenta. Puede activarse física y químicamente. La activación física implica la carbonización del material y seguidamente una activación a elevadas temperaturas. Mientras que la activación

química implica la deshidratación del material mediante la impregnación con ácidos como el H_3PO_4 y el H_2SO_4 , bases como el KOH y sales como el ZnCl_2 . Este efecto deshidratador evita la formación de alquitrán durante la pirólisis [44].

En este TFG se ha empleado ácido sulfúrico con una concentración 3 mol/L para la activación química del purín y así obtener sólidos adsorbentes tras el proceso de pirólisis. Se han realizado experimentos a 550 °C y a 850 °C. Además, debido a las condiciones de operación empleadas, el tipo de pirólisis utilizado en la pirólisis lenta.

ANEXO II. MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

II.1 Experimentos de extracción de P

En este apartado se detalla el sistema experimental empleado para la extracción de fósforo y se explica con más detalle el procedimiento seguido para llevar a cabo los experimentos.

II.1.1 Sistema experimental

El sistema experimental usado en los experimentos de extracción de P - activación del sólido es muy simple. En la Figura 5 se muestra un esquema.

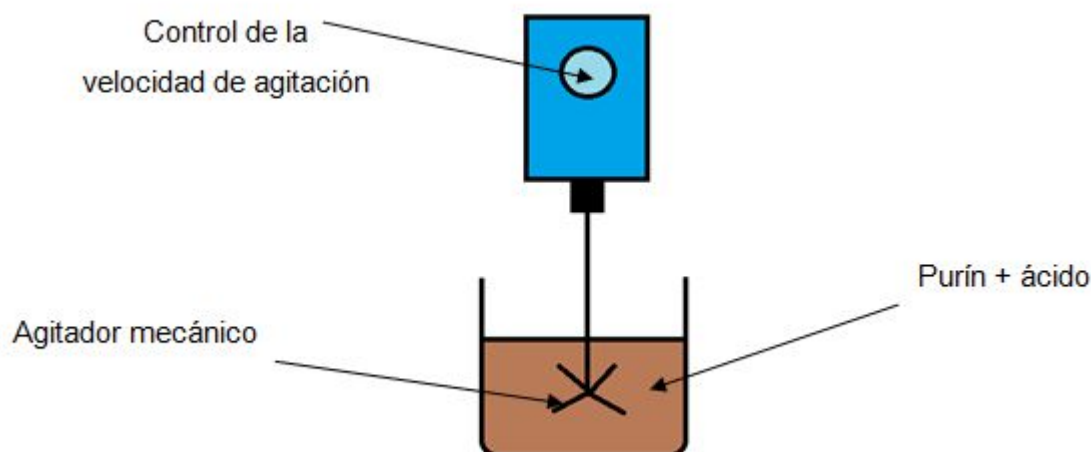


Figura 5. Sistema experimental empleado para la extracción de P

El sistema experimental consta principalmente de un agitador mecánico conectado a un motor que le proporciona la velocidad de giro necesaria, y de un vaso de precipitados en el que se introduce el purín con el ácido.

Para la separación del sólido tratado y el líquido se lleva a cabo una filtración a vacío. En este proceso se necesita un embudo Buchner, un papel de filtro y un matraz de kitasato de 2 L de capacidad. Para la etapa de lavado es necesario un pH-metro para ver como aumenta el pH tras la realización de distintas etapas de lavado.

Para la medición del fósforo presente en el filtrado y en el lavado obtenidos se ha empleado un fotómetro PF-12 Macherey-Nagel. El método de medida se basa en la formación del complejo azul de molibdeno. Se usa el Test VISOCOLOR[®] ECO Phosphate. El rango de medida del fotómetro es de 0,2 - 5 mg/ L PO₄-P.



Figura 6. Fotómetro y kit empleado para la determinación de fósforo

Se trata de un fotómetro de filtros controlado por microprocesador, con rutina de revisión y calibración automáticas que opera en un rango de longitudes de onda de 340 - 860 nm. El sistema óptico consiste en una rueda de filtros, con 7 filtros de interferencia, insensible a la luz externa para medidas rápidas sin necesidad de tapar el portacubetas. La fuente de luz es una lámpara de tungsteno y como detector incorpora un fotodiodo de silicio.

II.1.2 Procedimiento experimental

En primer lugar se debe preparar el purín, adecuando su tamaño de partícula al proceso. Por esto se debe tamizar el sólido para conseguir tener un tamaño de partícula entre 2 - 4 mm. Una vez tamizado se pesan 150 gramos de purín en un vaso de precipitados de 3 L y se añade 1500 mL de ácido sulfúrico 3 mol/L. Se pone en funcionamiento el agitador mecánico y se deja mezclando el tiempo de extracción escogido. La velocidad del agitador mecánico se selecciona de manera que el sólido se impregne bien con el ácido y se asegure que no hay problemas de transferencia de materia.

Una vez transcurrido este tiempo se procede a la separación por una parte del sólido tratado y, por otra, el ácido resultante. Este proceso se lleva a cabo mediante una filtración a vacío. Cuando se ha filtrado todo el líquido se retira del matraz y se mide su volumen. A continuación, se realiza una etapa de lavado del sólido con agua destilada. De esta manera se consigue extraer más cantidad de fósforo y se eliminan los restos de H_2SO_4 que quedan impregnando el sólido, y así en el proceso de pirólisis introducir una materia prima menos ácida. Se realiza este proceso hasta que el pH del líquido está en torno a 3. Se guardan de forma separada el filtrado y los lavados realizados.

Para secar el sólido que se queda en el filtro se introduce en la mufla durante 24 horas a 105 °C. Para cuantificar la cantidad de fósforo que se ha extraído se ha usado el fotómetro, comentado en el apartado anterior. El método de medición es muy sencillo. Se debe tener en cuenta el rango de medición del aparato, ya que puede ser necesario diluir el líquido. Para la medición se toman 5 mL de la muestra y se le añaden los reactivos para que se forme el azul de molibdeno. Pasados 10 minutos ya se puede medir la concentración de fósforo.

II.2 Experimentos de pirólisis

II.2.1 Sistema experimental

Como se menciona en la memoria, el sistema experimental está formado principalmente por un horno, un reactor de lecho fijo, un sistema de condensación y un microcromatógrafo de gases. En la Figura 7 se muestra el esquema completo de la instalación.

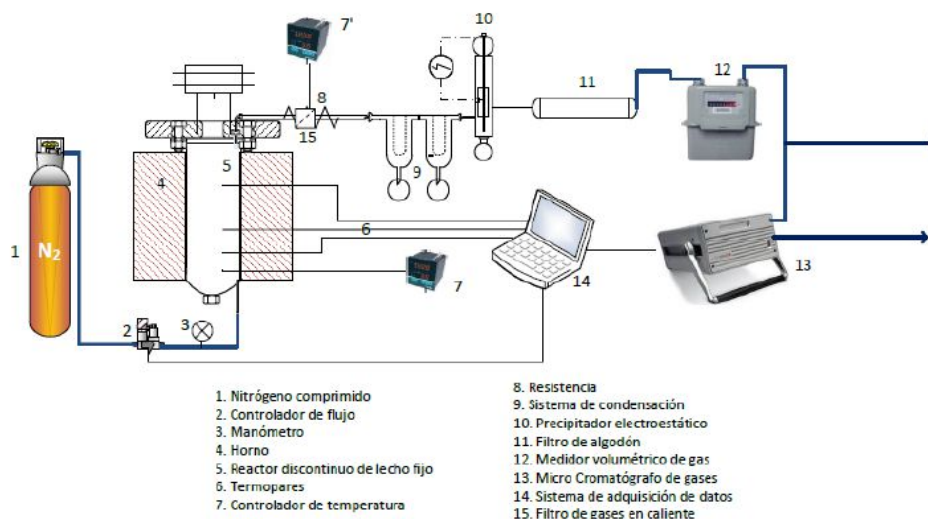


Figura 7. Esquema de la instalación de pirólisis

- Horno: Se dispone de un horno de geometría cilíndrica dentro del cual se introduce el reactor para ser calentado y llevar a cabo la reacción de pirólisis. El control de la temperatura se realiza con un termopar colocado dentro del reactor y un controlador de temperatura tipo Proporcional Integral Derivativo (PID).



Figura 8. Horno

- Reactor de lecho fijo: El reactor utilizado es de lecho fijo discontinuo para el sólido. En su interior se introducen 200 gramos de purín. A la salida del reactor se coloca un filtro en caliente el cual se ha recubierto con una resistencia para que los vapores que se forman no condensen a la salida del reactor. Esta temperatura se mantiene igual a la temperatura de los vapores a la salida del reactor. Además se ha recubierto con lana de vidrio para aislarlo y reducir pérdidas de calor. El reactor lleva colocados varios termopares para medir la temperatura en distintos puntos. Asimismo, se coloca otro termopar en el filtro en caliente. Además, se dispone de un controlador que lee la temperatura del termopar colocado en la salida de gases y a la par de ésta va aumentando la temperatura de la resistencia, para evitar que los gases craqueen en el interior del filtro en caliente.



Figura 9. Reactor de lecho fijo



Figura 10. Filtro en caliente

- Sistema de condensación: La salida del filtro en caliente está conectada a un sistema de condensación. En primer lugar, hay un condensador donde se recoge la mayor cantidad de líquido generada. Se usa agua a 0 °C para que el líquido condense. Seguido se coloca un precipitador electrostático, y por último se instala un filtro de algodón para evitar que entren partículas sólidas o líquidas al microcromatógrafo de gases.

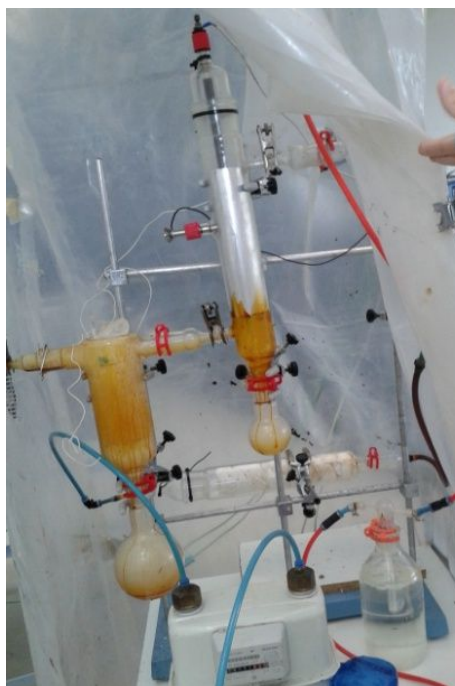


Figura 11. Sistema de condensación

- Microcromatógrafo de gases: Para analizar la composición de los gases de salida se ha instalado un microcromatógrafo de gases en continuo, conectado a un ordenador. Previamente a la realización del experimento el cromatógrafo se debe calibrar con una botella de gas patrón que contiene los mismos gases que se forman durante la reacción.



Figura 12. Microcromatógrafo

II.2.2 Procedimiento experimental

En primer lugar, se debe limpiar bien el interior del reactor y se introducen 200 gramos de purín. Se coloca la tapa del reactor y se van apretando los tornillos en posiciones opuestas para que no se rompa la junta del reactor. Después se tiene que colocar el filtro en caliente a la salida del reactor, previamente se introduce una

pequeña cantidad de lana de vidrio dentro del filtro y se pesa. Alrededor del filtro se coloca la resistencia para que no condensen los gases a la salida. Se debe conectar cada termopar del reactor con su correspondiente clavija en el Picolog.

Luego se monta el sistema de condensación. A la salida del filtro en caliente se coloca el condensador, seguidamente el precipitador electrostático que se une al filtro de algodón mediante una conexión en forma de tubería de goma. La salida del filtro de algodón se conecta al cromatógrafo de gases.

Antes de comenzar el experimento se tiene que calibrar el cromatógrafo. Hacer 4 o 5 pinchazos y elegir como muestra de calibración en la que mejor se representen los picos de cada compuesto.

Una vez esté todo montado, se comprueba que no haya fugas. Para ello se establece el caudal máximo de nitrógeno (2 L/min), y como se dispone de un medidor del volumen de nitrógeno se mide el tiempo que le cuesta pasar 2 litros.

Cuando se haya comprobado que no hay fugas se coloca lana de vidrio alrededor del filtro en caliente y en la parte superior del reactor. De esta manera se pretende mantener caliente la salida de gases.

Entonces se comienza a calentar el horno y se pone en marcha el cronómetro. Hay que tomar datos de la temperatura del horno, la de consigna, el volumen de nitrógeno y la temperatura de la resistencia cada 2 minutos. La temperatura de consigna del controlador se fija en 100 °C.

Cuando se llega a los 100 °C se da inicio a los pinchazos del cromatógrafo y se empieza a calentar a una velocidad de 8 °C/min. Y en este momento se cambia la temperatura de consigna y se fija la temperatura final del experimento (550 °C o 850 °C).

Cuando llega a la temperatura final se deja media hora más tomando datos. Transcurrido este tiempo se baja la temperatura del setpoint a temperatura ambiente y se deja pasando caudal de nitrógeno durante un tiempo. Cuando se haya enfriado el sistema de condensación, ya se puede parar el caudal de gas y se detiene el cromatógrafo para que no siga haciendo más pinchazos.

El sistema de condensación se pesa de la misma manera que se había pesado antes del experimento. Así por diferencia de pesada se puede conocer el peso de líquido que se ha generado. Igualmente que el sistema de condensación, se pesa, una vez frío, el filtro en caliente para cuantificar que cantidad de líquido se ha quedado ahí.

A continuación, se procede a la separación de la fase orgánica y acuosa que constituye la fase líquida.

Al día siguiente se desmonta el reactor y se pesa y guarda en un bote de plástico el sólido que ha quedado en el interior del reactor. Para conocer la composición del gas se tiene que reprocesar los pinchazos realizados durante el experimento. Así se puede obtener el rendimiento a cada uno de los productos.

II.2.3 Caracterización de los productos

En este apartado se va a explicar con más detalle algunos análisis de la caracterización del sólido y del líquido de pirólisis.

- **Análisis elemental sólidos y líquidos**

Se emplea un analizador elemental modelo CHN628 que utiliza una técnica de combustión y proporciona un resultado en 4-5 minutos para todos los elementos que están siendo determinados. Permite la determinación en muestras sólidas y líquidas. Opera a temperaturas de hasta 1050 °C y emplea oxígeno puro para garantizar la combustión completa de todas las muestras orgánicas, sin necesidad de reactivos adicionales. La muestra se pesa en un papel de aluminio, si es sólida, y en una cápsula, si se trata de muestra líquida. Pasando primero por la cámara de purga, se elimina el gas atmosférico que pudiese acompañar a la muestra, después ésta se introduce al horno. Los gases de combustión son arrastrados desde el horno, pasan por el enfriador termoeléctrico y quedan recogidos en el sistema de recogida de alícuota. El uso de refrigeradores termoeléctricos permite la eliminación de humedad eficazmente sin el uso de productos químicos. El gas portador helio se utiliza para arrastrar la alícuota a través de dos celdas independientes de IR para la determinación posterior de carbono y de hidrógeno. Después de pasar por un reactivo de reducción, la alícuota llega a una celda de conductividad térmica para la detección de nitrógeno. En la Figura 13 se puede ver una imagen del equipo empleado.



Figura 13. Analizador elemental LECO

- **Poder calorífico**

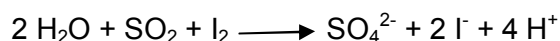
Para la determinación del poder calorífico de los sólidos y los líquidos se ha empleado una bomba calorimétrica. Se introduce una cantidad de muestra en un pequeño recipiente en el que se introduce también un trozo de hilo, que será el que se queme inicialmente para que luego se produzca la combustión de la muestra. Con una chispa se inicia la combustión y se produce una liberación de calor, que se traduce en una elevación de la temperatura del agua en la que está inmersa la bomba. Con este aumento de temperatura el equipo calcula el poder calorífico que posee la muestra analizada. En la Figura 14 se muestra una imagen del equipo empleado.



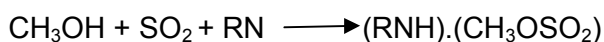
Figura 14. Bomba calorimétrica

- **Contenido en agua**

Para la determinación del contenido en agua de las fases orgánica y acuosa se ha utilizado un medidor de Karl-Fischer, que es un método de valoración para la determinación de agua en muestras líquidas. En el proceso tienen lugar distintas reacciones. En la determinación del contenido en agua, el dióxido de azufre y el agua reaccionan con yodo:



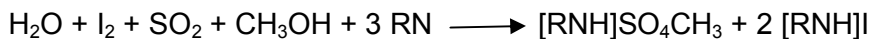
Al añadir alcohol (metanol o etanol), el dióxido de azufre forma en una reacción previa un éster ácido, que es neutralizado por una base (imidazol, denominado “RN”):



En presencia de agua, el anión de sulfito alquílico es oxidado por el yodo transformándose en sulfato alquílico. El yodo amarillo oscuro es reducido entonces transformándose en ioduro incoloro:



La fórmula de la reacción total es la siguiente:



La reacción se desarrolla hasta que se ha consumido toda el agua, con lo cual se detecta yodo libre en la solución reactiva. Para la determinación del punto final se aplica la indicación bivoltamétrica. En la Figura 15 se muestra una imagen del equipo empleado.



Figura 15. Medidor Karl-Fischer

ANEXO III. TABLAS

En este anexo se van a incluir los datos numéricos de algunas de las gráficas representadas en la memoria.

III.1 Rendimientos a pirólisis

Los rendimientos calculados para cada uno de los productos, así como el rendimiento para cada una de las fases líquidas se recogen en la Tabla 3 y en la Tabla 4 respecto al purín de origen y respecto al purín tratado, respectivamente. Estos datos corresponden a las figuras **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** y **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, respectivamente, del apartado 3.2.1 de la memoria.

Tabla 3. Rendimientos a cada uno de los productos respecto al purín de origen.

	Líquido	Fase acuosa	Fase orgánica	Sólido	Gas	Cierre balance
Purín sin tratar 550 °C *	39 ± 1	35 ± 2	5 ± 1	44 ± 1	14,9 ± 0,2	98 ± 0,2
Purín tratado 550 °C	22	19	4	33	10,7	98
Purín sin tratar 850 °C	41	37	4	35	19,7	96
Purín tratado 850 °C *	22,78 ± 0,02	17,75 ± 0,05	5,03 ± 0,07	26,67 ± 0,07	16,2 ± 0,9	97 ± 1

*Experimento repetido 2 veces, los resultados se expresan como media ± desviación estándar.

Tabla 4. Rendimientos a cada uno de los productos respecto al purín tratado con ácido

	Líquido	Fase acuosa	Fase orgánica	Sólido	Gas	Cierre balance
Purín tratado 550 °C	32,86	27,48	5,38	49,38	15,8	98
Purín tratado 850 °C *	33,75 ± 0,03	26,30 ± 0,07	7,5 ± 0,1	39,51 ± 0,10	24 ± 1	97 ± 1

*Se ha realizado una réplica del experimento con el purín tratado a 850 °C.

III.2 Rendimientos de la fracción gaseosa de la pirólisis

Los datos de la Tabla 5 se corresponden con las figuras **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** y **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** del apartado 3.2.4 de la memoria.

Tabla 5. Rendimientos de cada gas con respecto al purín de origen (% en masa)

	Purín sin tratar 550 °C	Purín tratado 550 °C	Purín sin tratar 850 °C	Purín tratado 850 °C
CO ₂	10,7 ± 0,2	10,3	10,1	14 ± 1
C ₂ H ₄	0,24 ± 0,01	0,12	0,17	0,083 ± 0,006
C ₂ H ₆	0,38 ± 0,02	0,27	0,26	0,27 ± 0,06
C ₂ H ₂	0	0	0	0
H ₂ S	0,07 ± 0,01	0,3	0,0	0,6 ± 0,2
H ₂	0,24 ± 0,05	0,13	0,45	0,38 ± 0,01
CH ₄	1,3 ± 0,1	1,6	1,1	1,51 ± 0,06
CO	2,1 ± 0,2	3,1	7,6	6,7 ± 0,5

ANEXO IV. ANÁLISIS XPS

Las Figuras Figura 16, Figura 17, Figura 18 y Figura 19 representan los espectros del purín y purín tratado para el Ca, N, C, y S respectivamente. En estas gráficas la línea roja representa el purín y la negra el purín tratado.

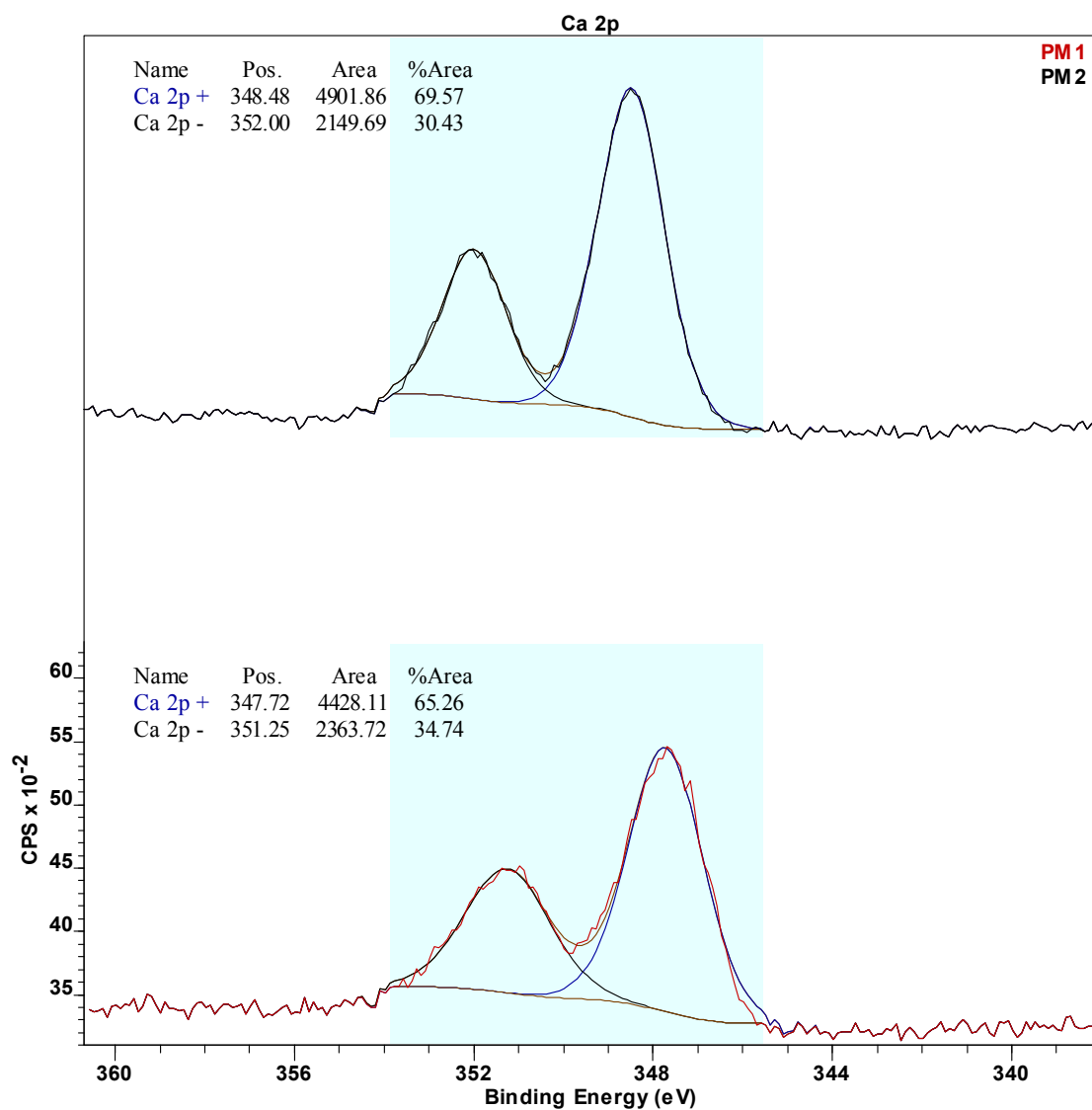


Figura 16. Análisis XPS del Ca para purín y purín tratado

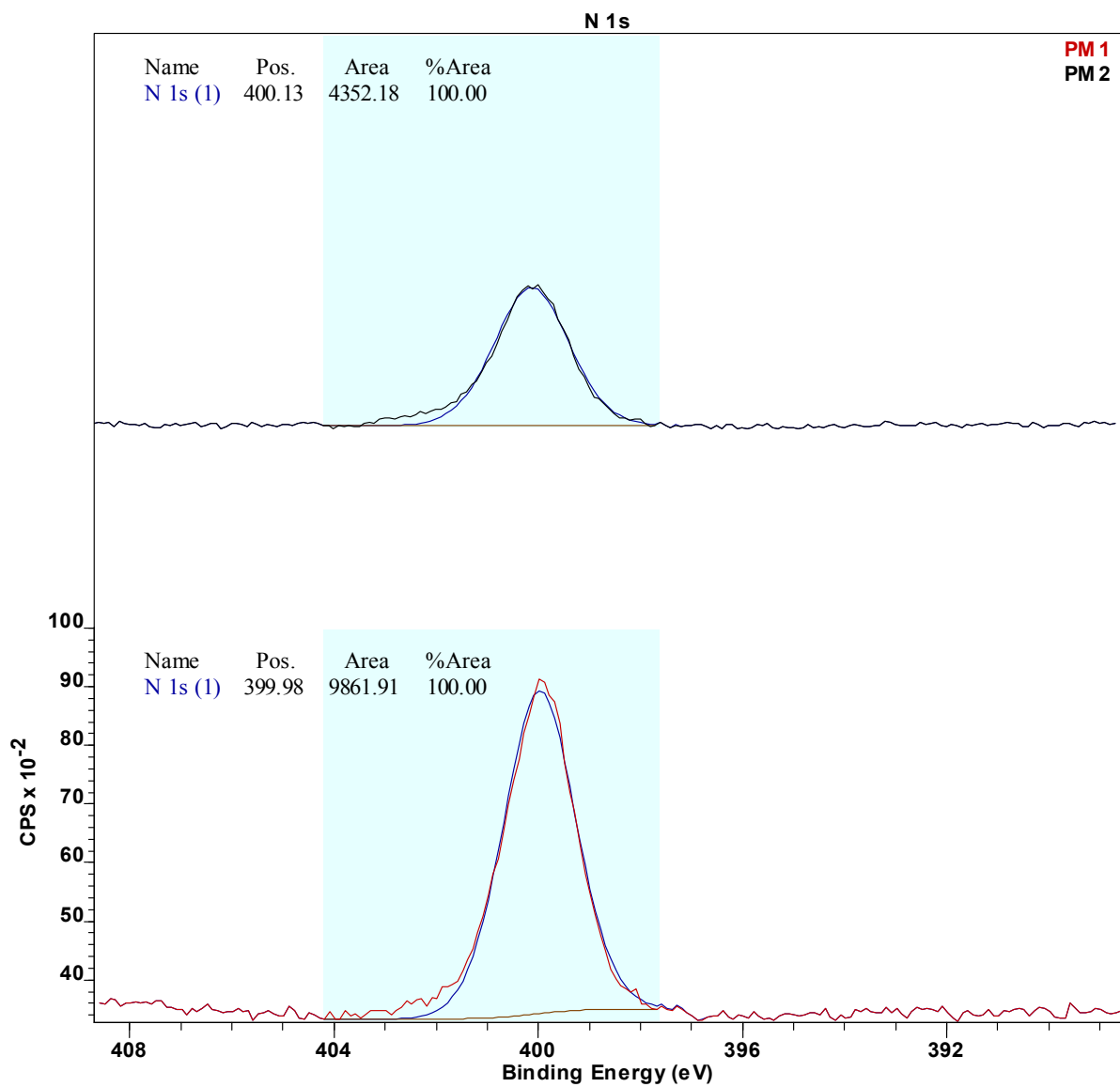


Figura 17. Análisis XPS del N para purín y purín tratado

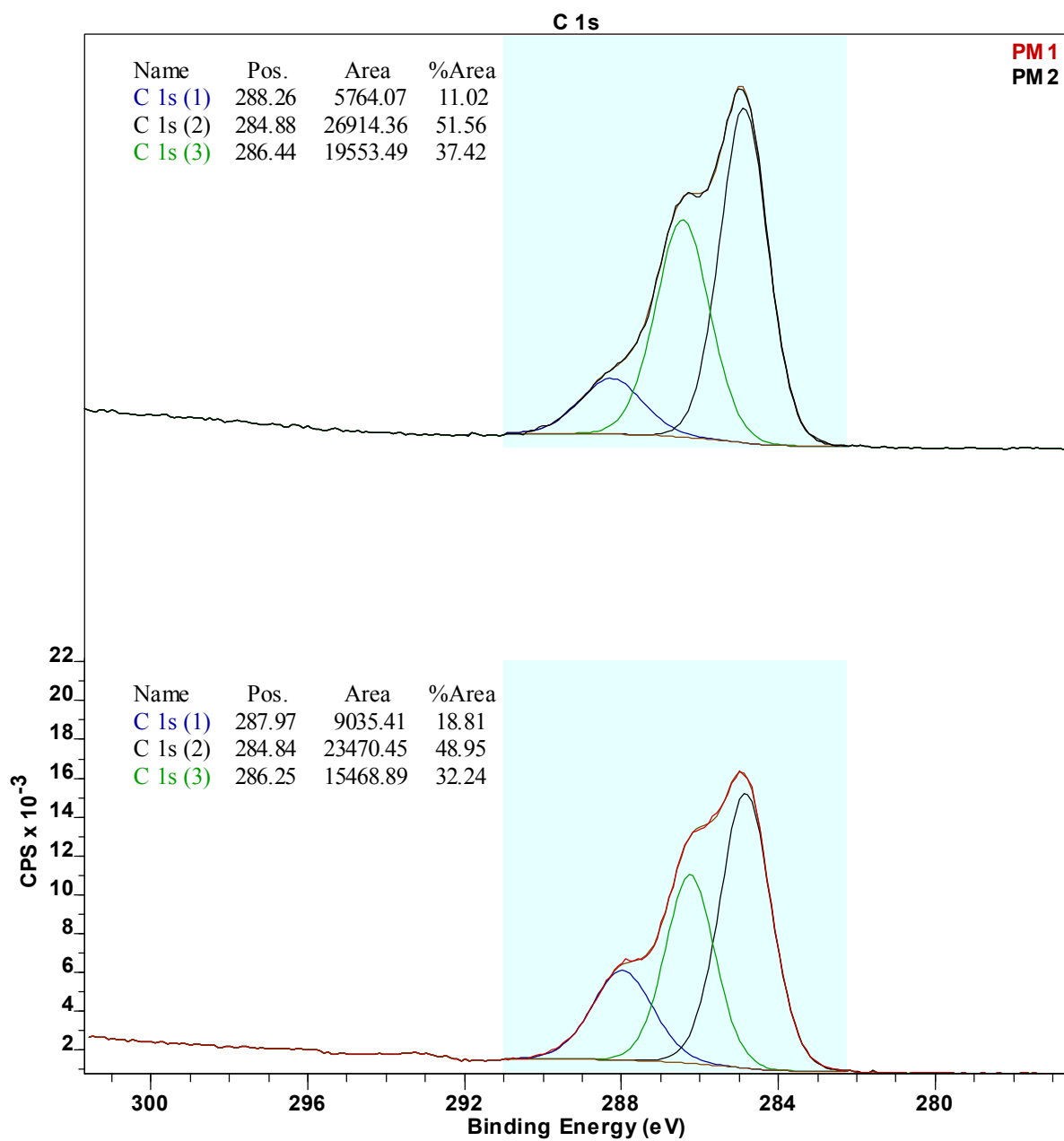


Figura 18. Análisis XPS del C para purín y purín tratado

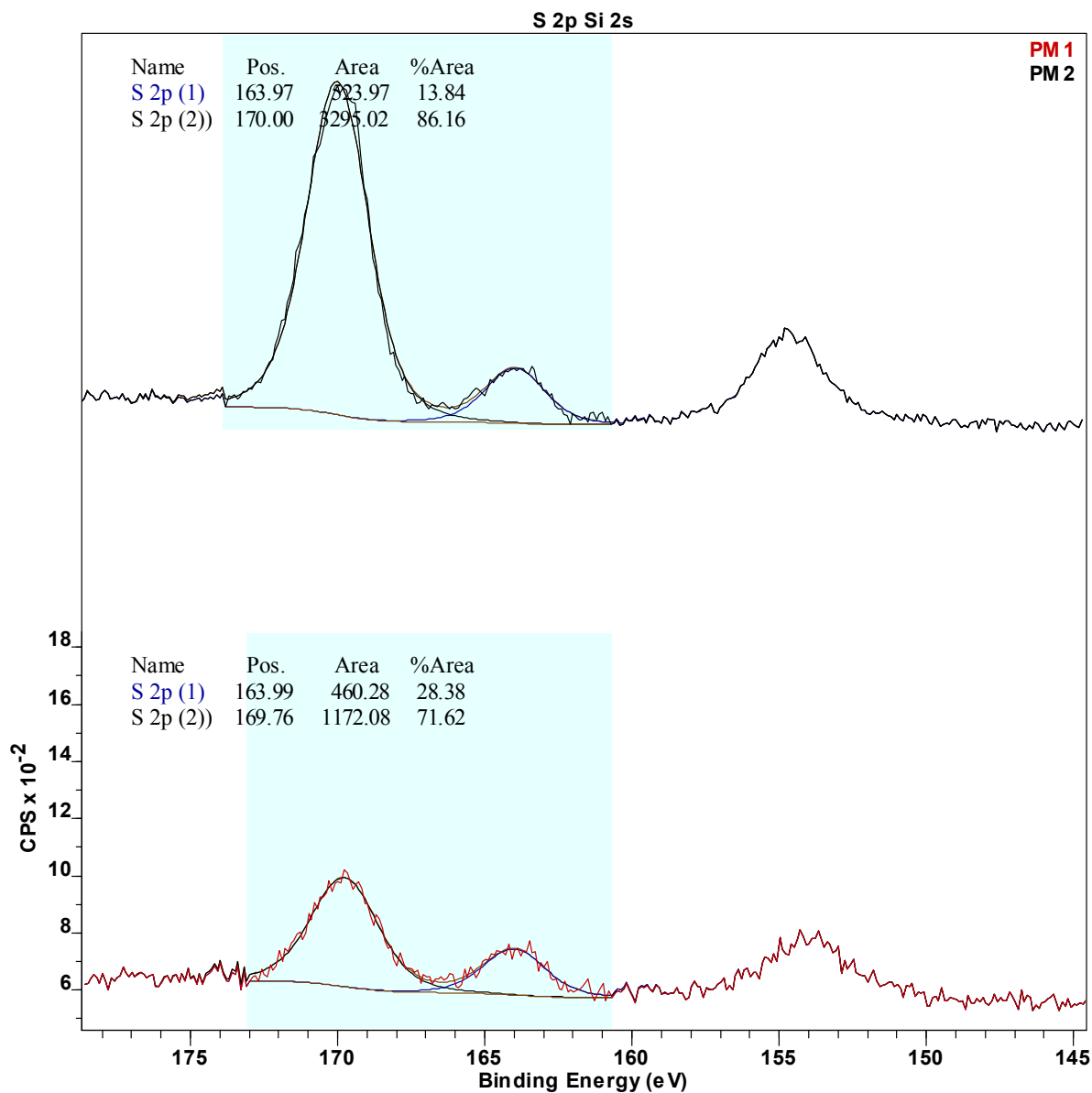


Figura 19. Análisis XPS del S para purín y purín tratado

Las Figuras Figura 20, Figura 21, Figura 22 y Figura 23 representan los espectros del char de purín y char de purín tratado a 550 °C para el Ca, N, C, y S respectivamente. La línea roja representa el char de purín y la negra el char de purín tratado.

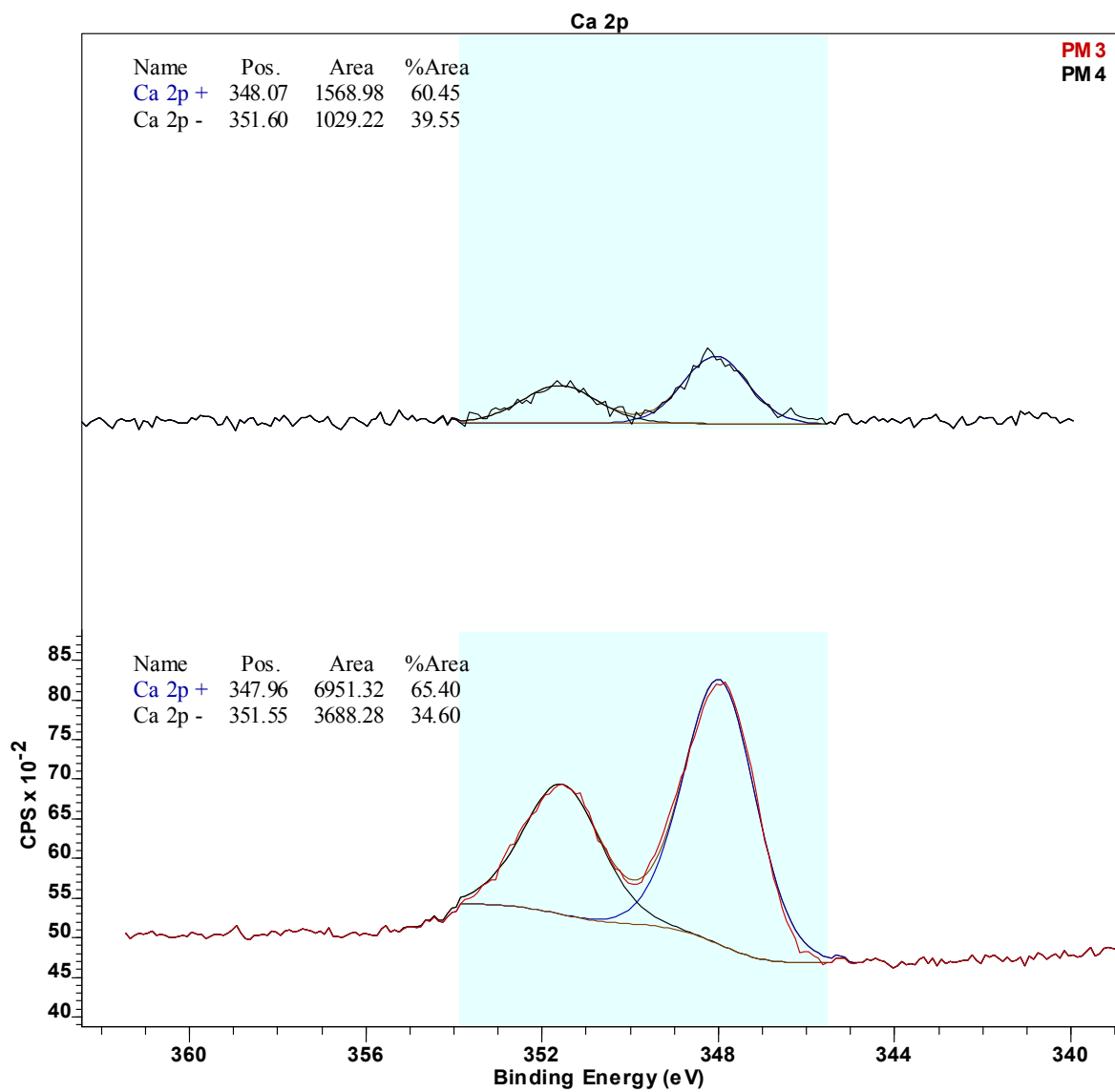


Figura 20. Análisis XPS del Ca para char de purín y char de purín tratado a 550 °C

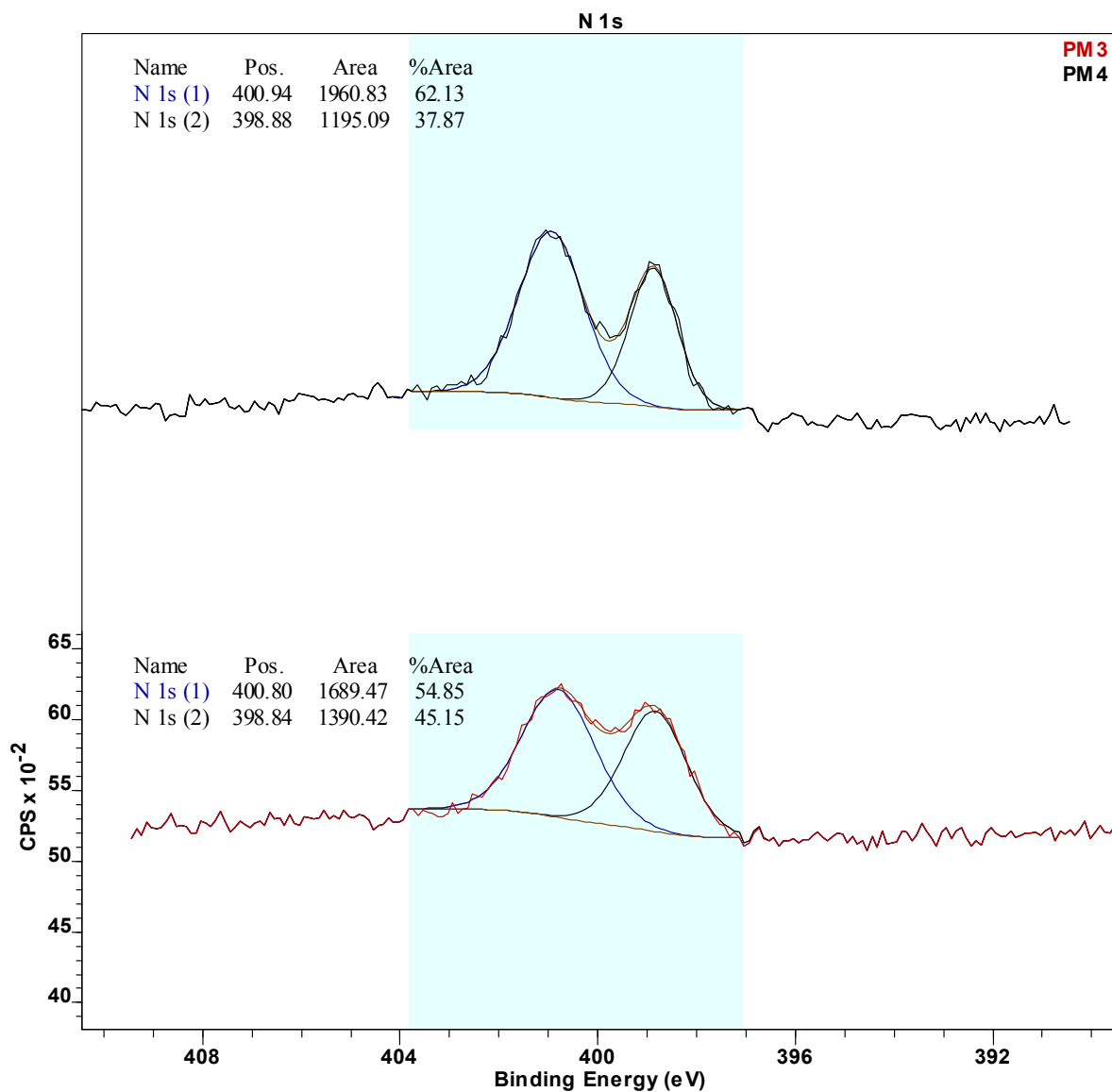


Figura 21. Análisis XPS del N para char de purín y char de purín tratado a 550 °C

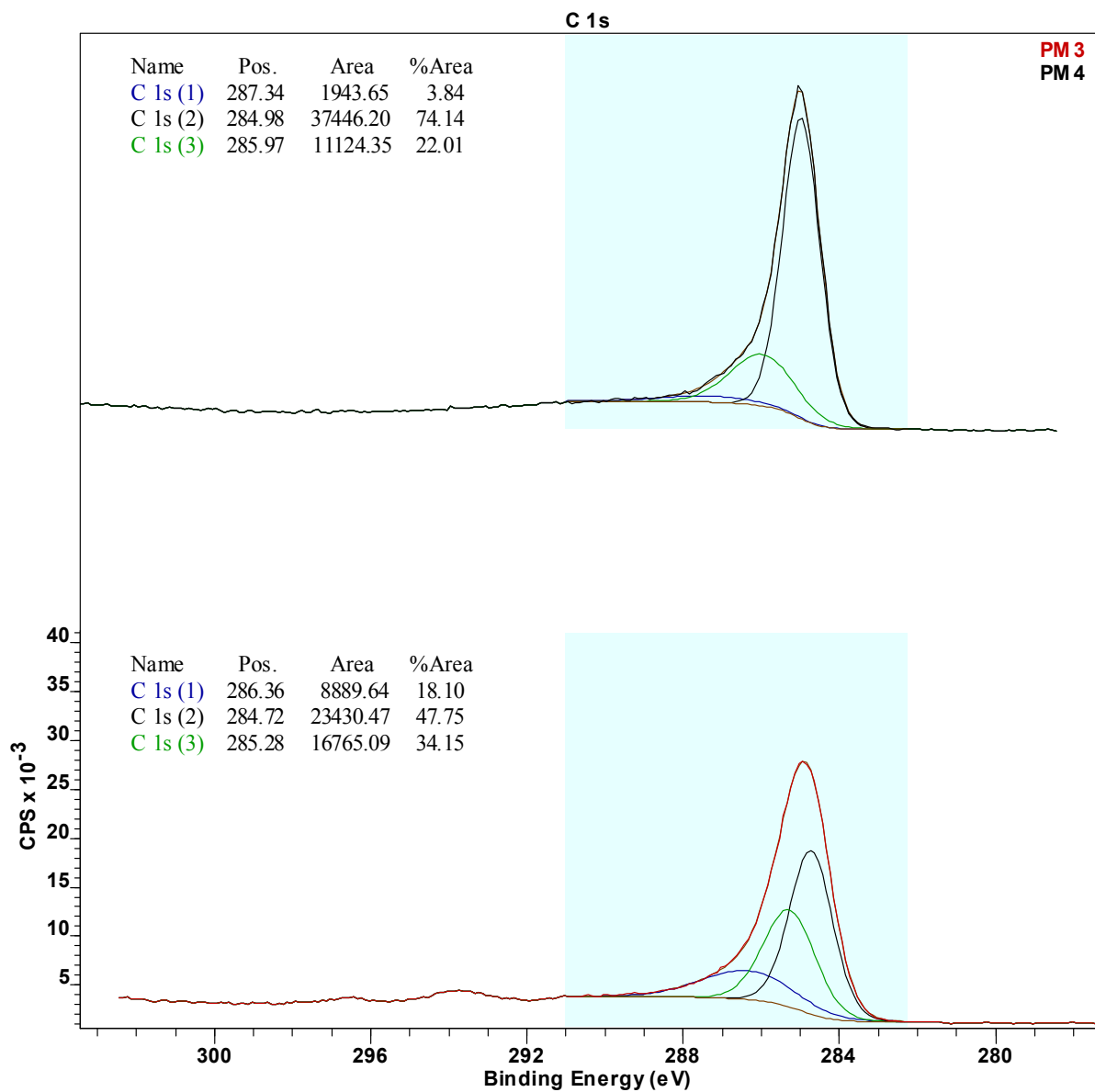


Figura 22. Análisis XPS del C para char de purín y char de purín tratado a 550 °C

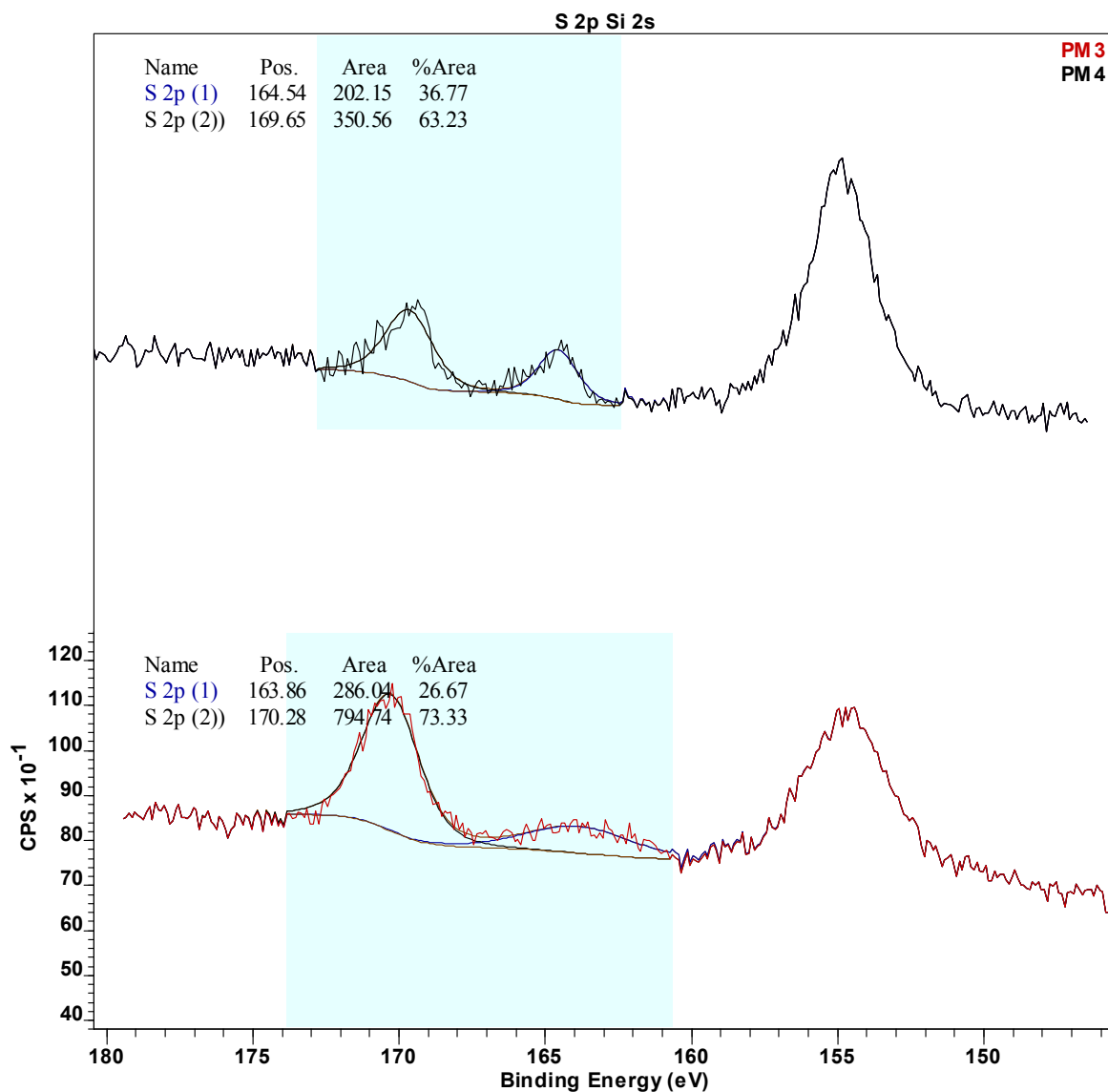


Figura 23. Análisis XPS del S para char de purín y char de purín tratado a 550 °C

Las Figuras Figura 24, Figura 25, Figura 26 y Figura 27 representan los espectros del char de purín y char de purín tratado a 850 °C para el Ca, N, C, y S respectivamente. La línea roja representa el char de purín y la negra el char de purín tratado.

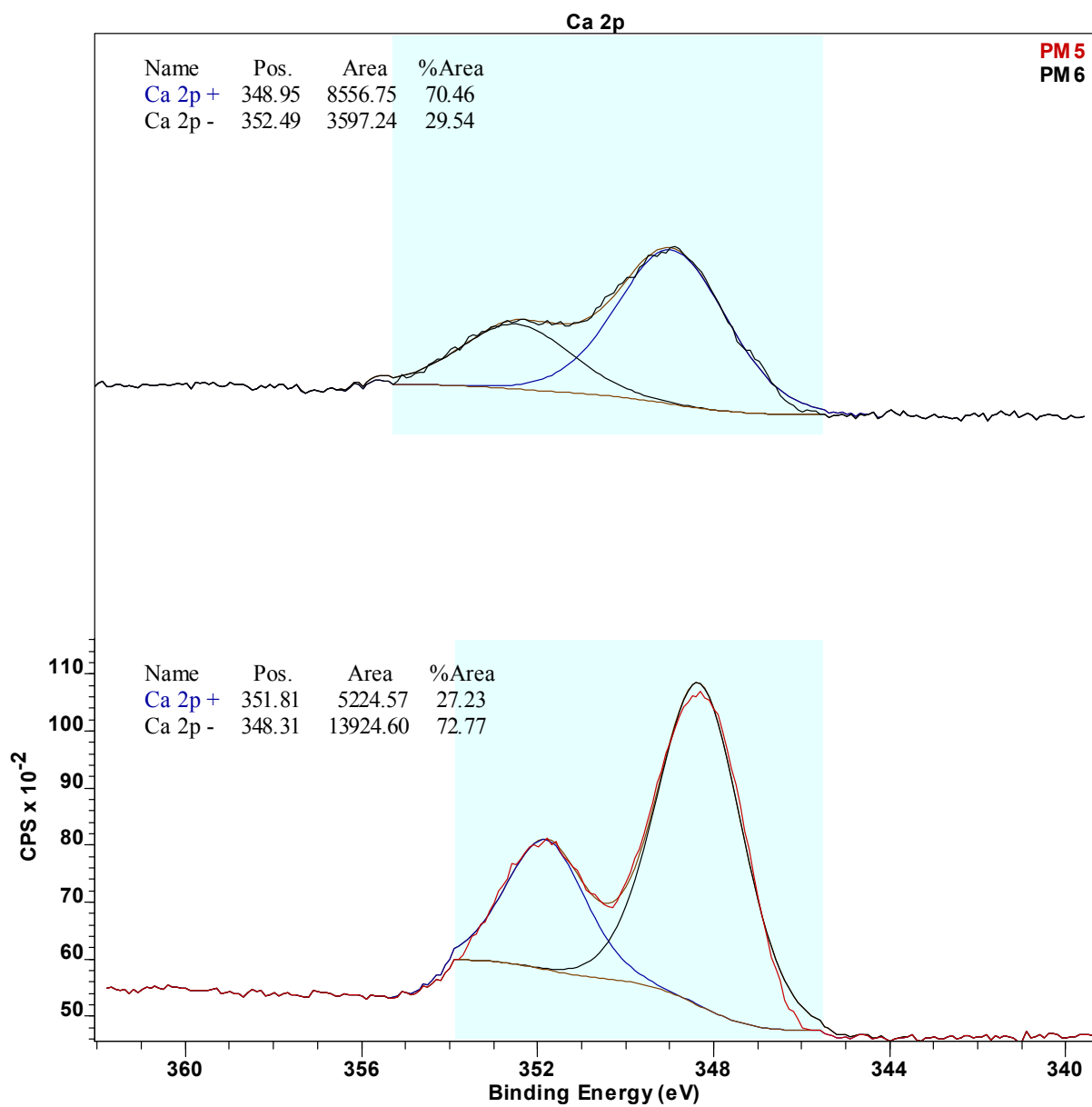


Figura 24. Análisis XPS del Ca para char de purín y char de purín tratado a 850 °C

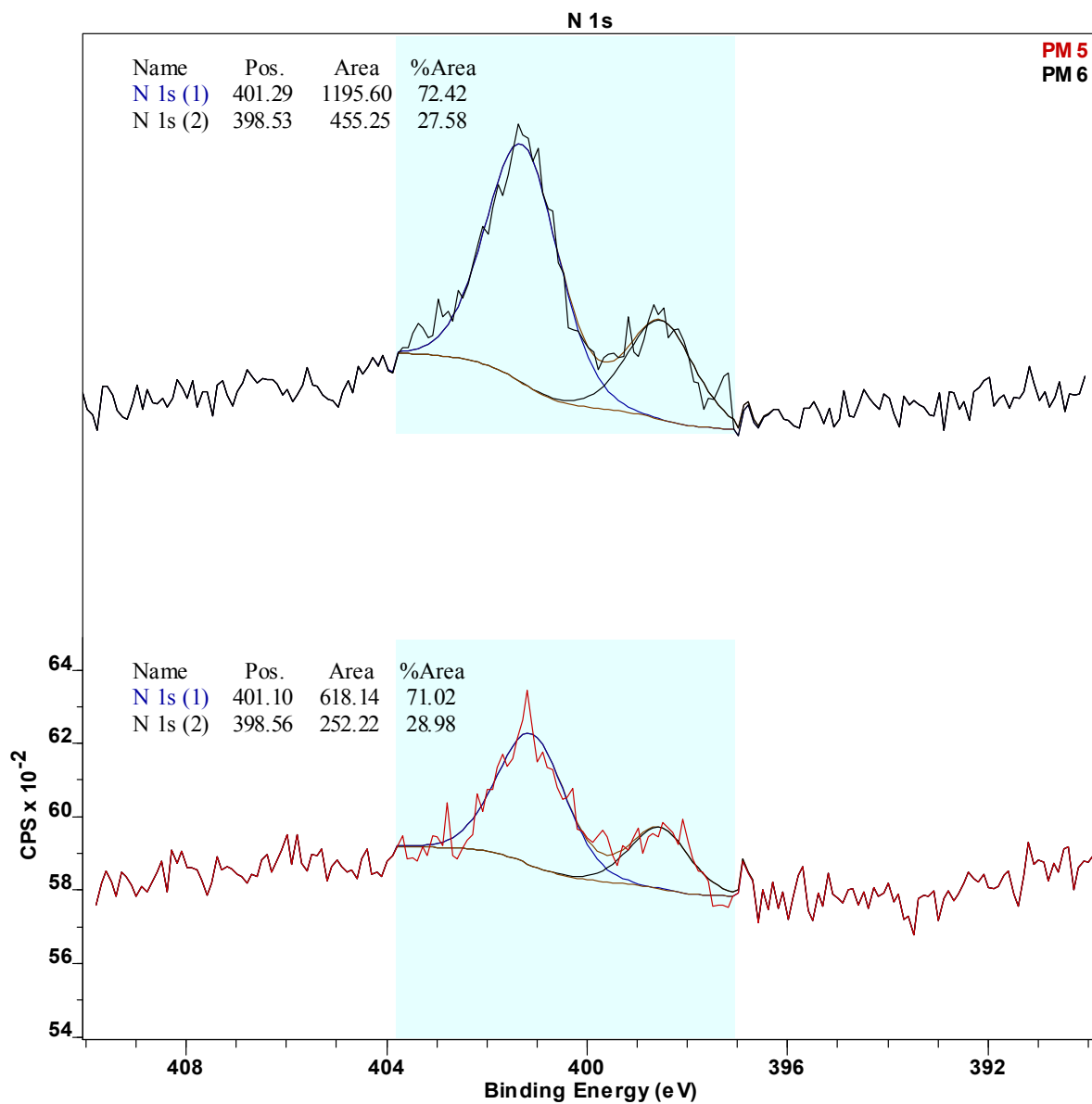


Figura 25. Análisis XPS del N para char de purín y char de purín tratado a 850 °C

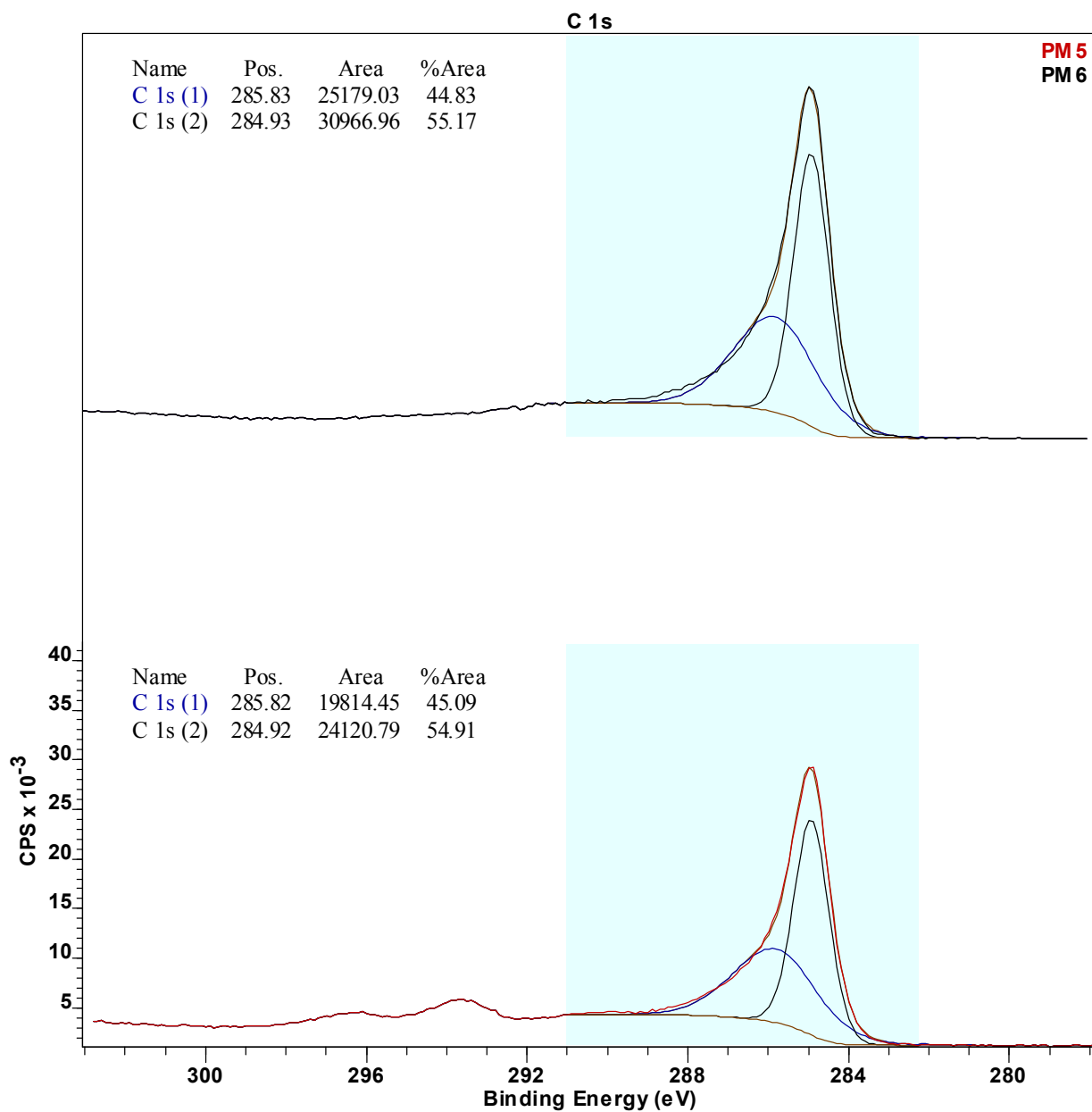


Figura 26. Análisis XPS del C para char de purín y char de purín tratado a 850 °C

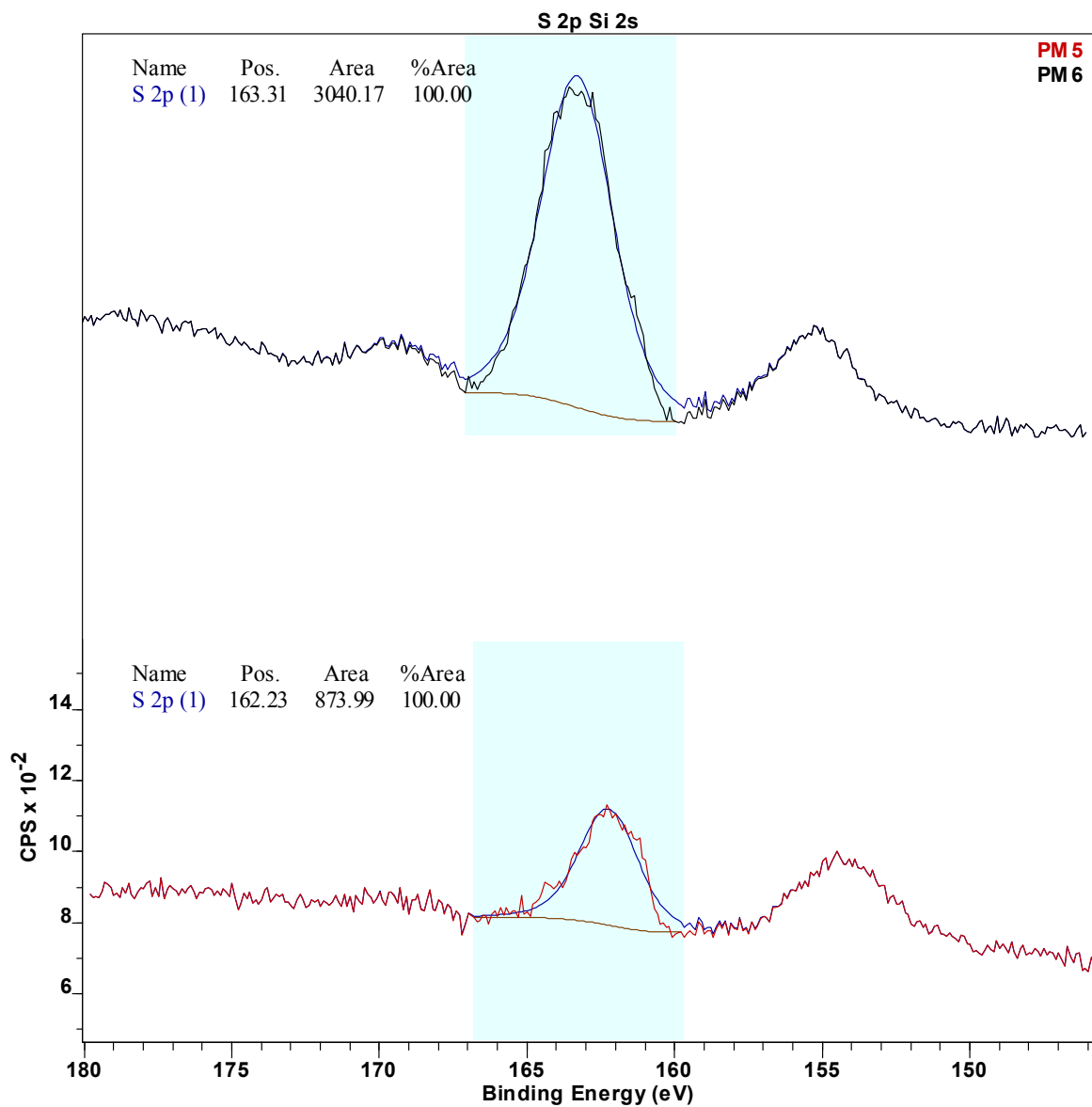


Figura 27. Análisis XPS del S para char de purín y char de purín tratado a 850 °C