



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Distribución de EPA-PAH en los productos de la pirólisis de purín de cerdo, en reactor de lecho fijo y tipo auger

Anexos

Autor

Pilar de Blas de la Parra

Director

Iñaki Adánez Rubio

Ponente

Maria Ujué Alzueta Anía

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
2018

Anexo I

Realización de los experimentos

Índice

| | |
|-------------------------------|---|
| 1 Reactor de lecho fijo | 1 |
| 2 Reactor tipo Auger | 3 |

En el presente anexo se explica la secuencia de pasos que se ha seguido en la realización de los experimentos tanto en el reactor de lecho fijo como en el reactor tipo Auger.

1 Reactor de lecho fijo

En este reactor se realizaron tres experimentos, todos ellos siguieron la misma secuencia de pasos. La única diferencia que existe es la temperatura que se tuvo que alcanzar para realizar los experimentos.

En primer lugar se carga el reactor con la cantidad de purín de cerdo necesaria, en el caso del reactor de lecho fijo 300g. Una vez se tiene el reactor lleno de la materia, se cierra y se introduce dentro del horno, posteriormente éste se cierra y se cubre con lana de vidrio para evitar que haya pérdidas de calor y se mantenga constante la temperatura durante todo el experimento.

Se prepara el filtro en caliente, que se sitúa justo a la salida del reactor, en la boquilla situada en la parte superior por donde saldrán los gases de pirólisis. En la preparación del filtro en caliente, se llena por completo de lana de vidrio para evitar que se arrastren sólidos. Una vez lleno de ésta se pesa y se acopla a la salida del reactor mediante una unión rápida. Se le acopla, también, una resistencia que le abraza por completo, mediante la cual se controla la temperatura y se consigue que los gases producto de la pirólisis salgan del reactor a la temperatura a la que se realiza el experimento, evitando el craqueo de los compuestos de salida.

Seguidamente se realiza el montaje del sistema de condensación, para lo cual lo primero que se hace es pesar todos los componentes, ya que al final del experimento se pesarán de nuevo y se estudiará la diferencia de pesada, con el objetivo de ver la cantidad total de líquido que se ha condensado en cada experimento. Una vez pesados se conectan en serie, de modo que primero se encontrarán los dos condensadores a 0°C y posteriormente el precipitador electrostático. Seguido de estos se une el filtro de algodón, y finalmente la resina. Todos estos componentes se conectan en serie.

Debido a la introducción de la resina, se produce una disminución notable del caudal circulante y una gran pérdida de carga, por lo que es necesaria la introducción de una bomba de vacío. Por ello se coloca una bomba de vacío posteriormente a la resina junto con un caudalímetro de aguja con el que poder controlar el caudal que sale de la bomba.

Una vez se ha montado todo el sistema, se miden y se controlan las fugas para realizar las modificaciones necesarias hasta conseguir eliminarlas. Para ello, abrimos el nitrógeno y medimos, con el controlador de caudal abierto al 100% y con el burbujímetro, el caudal circulante. Una vez se ha realizado esta medida, se comienza a pasar nitrógeno (gas utilizado como inerte en la reacción) por todo el sistema y se mide el caudal a la salida del mismo, asegurándose que no existen pérdidas, es decir, que el caudal que se introduce es igual al caudal que se obtiene a la salida de la instalación.

Antes de comenzar el experimento, se calibra el cromatógrafo de gases, empleándose una bombona de gases conocidos (gases de calibración). Para ello, se realizan distintos pinchazos del gas de calibrado hasta que se obtiene un cromatograma con únicamente los gases de calibración y picos estables, con ello se consigue que en el desarrollo del experimento se puedan identificar los gases de salida. También se comprobará que no existe oxígeno en la instalación, ya que al realizar una pirólisis se necesita ausencia absoluta de éste. Una vez se ha calibrado el cromatógrafo de gases, se inicia el calentamiento hasta alcanzar la temperatura requerida, y se comienza a hacer análisis. Los análisis se realizan cada 2,5min y se mantienen hasta que se finalice el experimento. Esto permite conocer la evolución de los gases de salida del experimento. Una vez ha finalizado el experimento, se deja enfriando la instalación para que no queden gases pirólisis, tan solo quede el nitrógeno que se deja circulando.

Durante el desarrollo del experimento, mediante un programa de ordenador se fija el set point de la temperatura del reactor, a través del termopar situado en el centro del cuerpo del reactor. Se fija también el set point de la resistencia acoplada al filtro en caliente. Se va comprobando que no existen problemas durante el desarrollo del mismo. Existe un gradiente de temperatura en el reactor ya que la temperatura, como se ha dicho, se controla con el termopar situado en el cuerpo en la mitad del mismo, pero la salida de los gases está a una temperatura más elevada y el inicio del lecho está a una temperatura inferior. Una vez alcanzada la temperatura y realizado el experimento, se deja que la instalación se enfríe y se eliminen los gases de pirólisis.

Para la recogida del líquido se emplea metanol. Cada uno de los equipos de condensación se lava con una cantidad determinada de metanol para conseguir arrastrar la máxima cantidad de líquido condensado. Se limpian con metanol la boquilla que une el filtro en caliente con el primer condensador (50g), el condensador 1 (100g), condensador 2 (75g), boquilla que une el segundo condensador con el precipitador electrostático (50g) y el precipitador electrostático (50g) (los pesos son aproximados). El condensado total obtenido junto con el metanol obtenido se almacenarán en una botella para su posterior análisis. El producto obtenido se centrifuga para ver si existen dos

fases. La resina se retira de la instalación y se realiza una extracción Soxhlet con diclorometano (DCM) durante 24h, tanto del testigo como de la resina, y es microconcentrada tras esas 24h en un rotavapor.

El sólido se saca del reactor al día siguiente, para asegurarse de que el horno y el reactor han disminuido su temperatura. Una vez se saca el sólido este se pesa y se realiza una extracción Soxhlet durante 24h y se concentra posteriormente en un rotavapor.

2 Reactor tipo Auger

En primer lugar se calibran los tornillos, tanto del reactor como de la tolva, para saber la velocidad a la que han de girar durante el experimento. Una vez se conocen las velocidades de giro de ambos tornillos, se introduce la masa de purín en la tolva para que durante el experimento se vaya alimentando, se introducen 460g de purín de cerdo aproximadamente en la tolva. Una vez se tiene la tolva llena, se realiza la unión del reactor con la tolva de alimentación. Se prepara el filtro en caliente de la misma manera que en el reactor de lecho fijo (ver Anexo 1 apartado 1), se pesa y se une al reactor a través de la tubería metálica que sale del mismo mediante una conexión rápida. Posteriormente se monta el sistema de condensación, la resina y se miden fugas (ver Anexo 1 apartado 1).

Una vez se ha comprobado todo, comienza el calentamiento. Para llevar un buen control de los tres hornos que existen en el reactor, se va subiendo progresivamente la temperatura para que esta no se des controle, se va aumentando también poco a poco la temperatura de la resistencia conectada al filtro en caliente. El control de la temperatura se realiza de manera manual, según la cual se va variando el set point de cada uno de los hornos y de la resistencia en función de las temperaturas que se van alcanzando. No existe gradiente de temperatura a lo largo del reactor ya que los tres hornos distribuidos a lo largo del mismo se mantienen, aproximadamente, a la misma temperatura. En el momento en el que se alcanza la temperatura buscada (450°C), comienza el experimento

Una vez finalizado el experimento, se deja circulando nitrógeno en la instalación hasta que se compruebe que ya no existen gases de pirólisis y solo queda éste. Se desmonta el sistema y se pesan los instrumentos empleados en el desarrollo del experimento, misma secuencia que la explicada en el reactor de lecho fijo (ver Anexo 1 apartado 1).

Anexo II

Tiempos muertos y calibración tornillo sin fin reactor tipo

Auger

Índice

| | |
|------------------------------------|---|
| 1 Calibración tornillo tolva | 1 |
| 2 Estudio de tiempo muerto | 1 |

En el presente anexo se explica cómo se realizó la calibración del tornillo sin fin del reactor tipo Auger y se presenta el estudio del tiempo muerto del reactor tipo Auger.

1 Calibración tornillo tolva

Para dicha calibración, se llena la tolva de purín de cerdo y se dan distintos valores de frecuencia de giro del tornillo, durante 10 minutos se deja que el tornillo alimente. Al finalizar el tiempo marcado, se realiza la pesada del purín alimentado. Se comprueba repetibilidad de valores a distintas frecuencias.

En la tabla 1 se muestran los valores de tiempo obtenidos a distintas frecuencias del tornillo

Tabla 1. Peso obtenido para cada frecuencia de giro del tornillo sin fin de la tolva del reactor tipo Auger

| Frecuencia (Hz) | Peso (g) |
|-----------------|----------|
| 60 | 12,6 |
| 60 | 12,5 |
| 50 | 12,0 |
| 50 | 12,3 |
| 50 | 12,4 |
| 50 | 12,3 |
| 40 | 11,4 |
| 30 | 9,2 |

Con estos valores, se calcula la velocidad a la que se quiere alimentar al reactor (gramos que introducimos por minuto) y, por tanto, la frecuencia de giro del tornillo. Tras observar los valores, se determina que la frecuencia óptima es 50Hz ya que se alimentan 1,2g/min, aproximadamente.

2 Estudio de tiempo muerto

Debido a la geometría del reactor tipo Auger, existe una zona en la parte inferior denominada volumen muerto. Este volumen, se encuentra situado de forma que el tornillo sin fin del reactor no alcanza a tocar y, por tanto, la materia se almacena en primer instante ahí. Esto hace que haya un

tiempo en el que el purín se va acumulando sin llegar a abandonar el reactor, una vez lleno este volumen el purín avanzará por todo el reactor y llegará a salir del mismo.

Para el estudio del tiempo muerto del reactor tipo Auger, se llenó la tolva de alimentación con purín y se comenzó a alimentar el reactor. Tanto el tornillo de la tolva como el del reactor giraron a la misma velocidad que lo hicieron durante el experimento. El experimento se realizó con el reactor totalmente limpio de materia a pirolizar, por lo que el tiempo se comenzó a contar una vez se empezó a alimentar, sin dejar que ningún tramo del reactor tuviera materia prima. En estas condiciones, el purín comenzó a abandonar el reactor tras pasar 41 minutos y 52 segundos, es decir, ese es el tiempo que se necesita para que todo el volumen del reactor se llene del purín y consiga salir. Se midió también el tiempo en que el purín abandonaba el reactor una vez que este había llenado el volumen muerto. Se obtuvo un valor de 12 minutos 20 segundos.

El tiempo de residencia del purín en el reactor de tipo Auger es mucho mayor que para el resto de reactores, ya que se trata de un reactor con una longitud muy grande. Esto da lugar a reacciones secundarias que hace que aumente el rendimiento al biochar en lugar del líquido. Por ello, en el experimento realizado, el rendimiento al producto líquido disminuye considerablemente. Como se ha visto en el reactor de lecho fijo los rendimientos estaban en torno al 40% y en el reactor tipo Auger este disminuye hasta un valor del 15% aproximadamente.

Además, se ha demostrado cómo aumentando los tiempos de residencia de la materia prima en el reactor, aumenta de manera importante el rendimiento al gas [21]. Es decir, aumenta la materia que se volatiliza pero con puntos de condensación inferiores a los 0°C. En cuanto a la materia total que se volatiliza, es la misma aproximadamente que los experimentos realizados en el reactor de lecho fijo, pero, en este caso, la mayoría permanece como gas y no condensa a fase líquida.

Anexo III

Productos de pirólisis

Índice

| | |
|--|---|
| 1 Concentración gases de salida..... | 1 |
| 2 Rendimientos a cada producto | 4 |
| 2.1 Experimento Reactor de lecho fijo..... | 4 |
| 2.2 Experimento reactor tipo Auger | 6 |

En el presente anexo se muestra la concentración de los gases de salida de los experimentos realizados, así como los valores de rendimiento obtenidos para los experimentos realizados.

1 Concentración gases de salida

En primer lugar se muestra la evolución de los gases de salida de los experimentos. Se muestran todas las temperaturas estudiadas en el reactor de lecho fijo, así como el experimento realizado en el reactor tipo Auger. El análisis de los gases de salida se comenzaba a hacer cuando se alcanzaban, aproximadamente, 100°C en el interior del reactor, ya que durante ese primer calentamiento tan solo salía del sistema nitrógeno (gas de arrastre). A partir de ahí, la temperatura era lo suficientemente elevada para empezar a ver concentración de los gases de salida resultantes de la pirólisis. El análisis de datos se mantenía hasta la desactivación del sistema por completo, lo cual era un tiempo mayor al de finalización de los experimentos. Este tiempo de más, se dejaba con el objetivo de que tan solo circulase nitrógeno por la instalación, y no quedara concentración de los gases de salida de pirólisis. Una vez se comprobaba que tan solo circulaba nitrógeno, se podía comenzar la limpieza del material.

El estudio de gases se realiza con un cromatógrafo de gases con detección de unos gases determinados que son: CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂, H₂S, H₂, N₂, CH₄, CO.

Los gases obtenidos durante los experimentos de pirólisis, a distintas temperaturas y distinto reactor, se muestran en las Figura 1- Figura 4

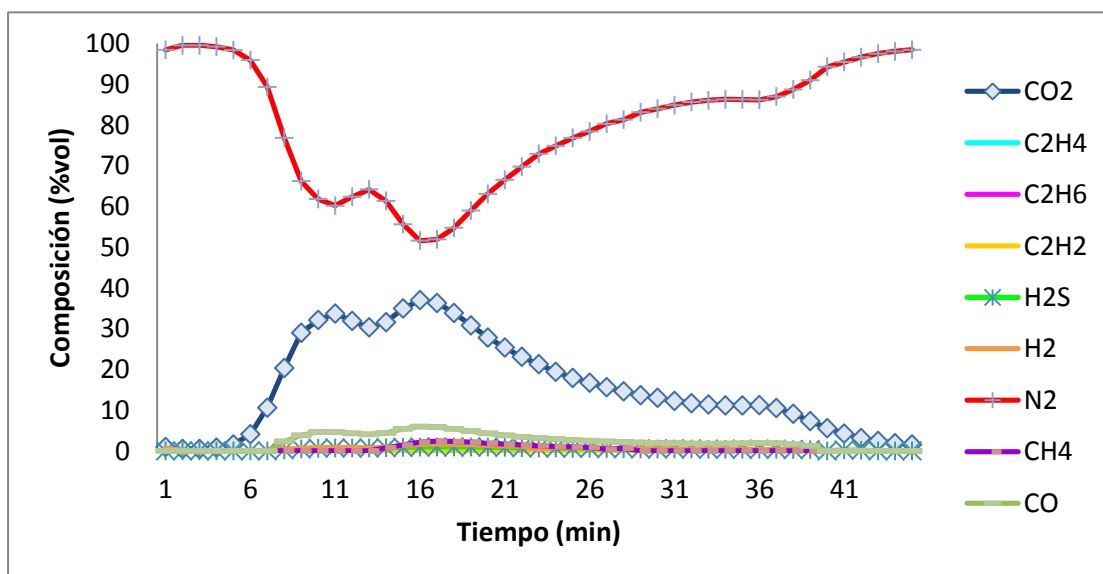


Figura 1. Evolución de los gases de pirólisis experimento $T^a=350^{\circ}C$ en reactor de lecho fijo

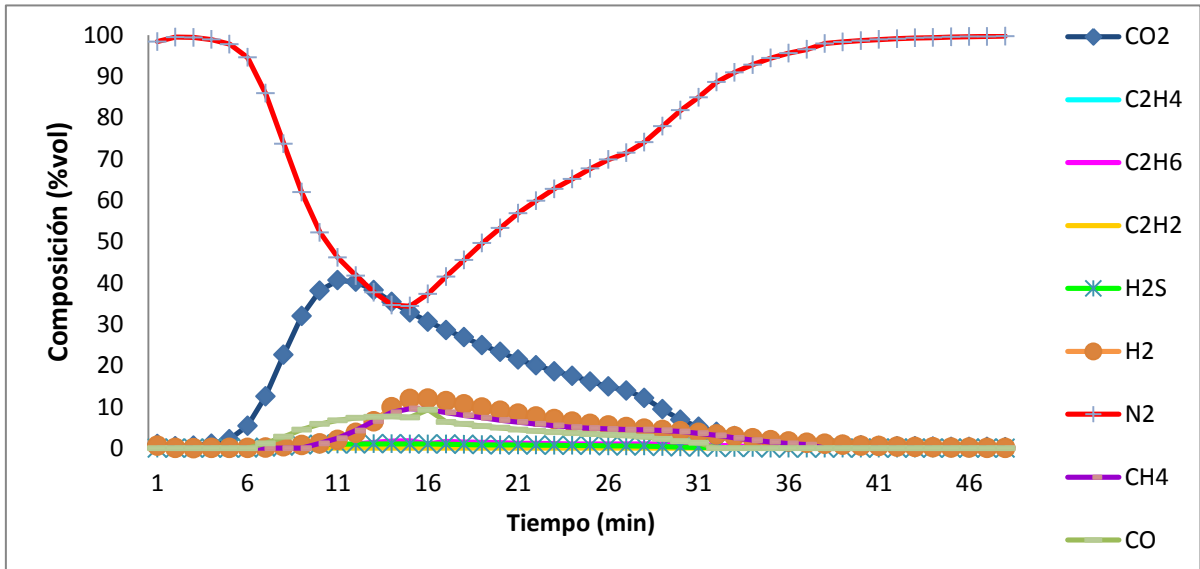


Figura 2. Evolución gases de pirólisis experimento $T^a=450^{\circ}\text{C}$ en reactor de lecho fijo

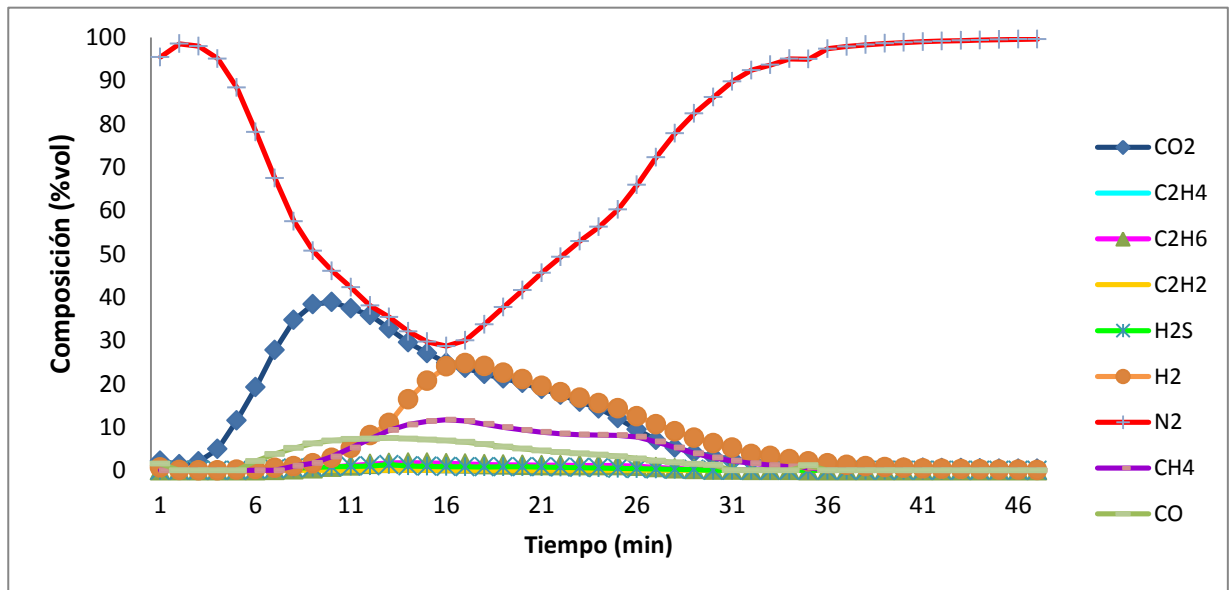


Figura 3. Evolución gases de pirólisis experimento $T^a=550^{\circ}\text{C}$ en reactor de lecho fijo

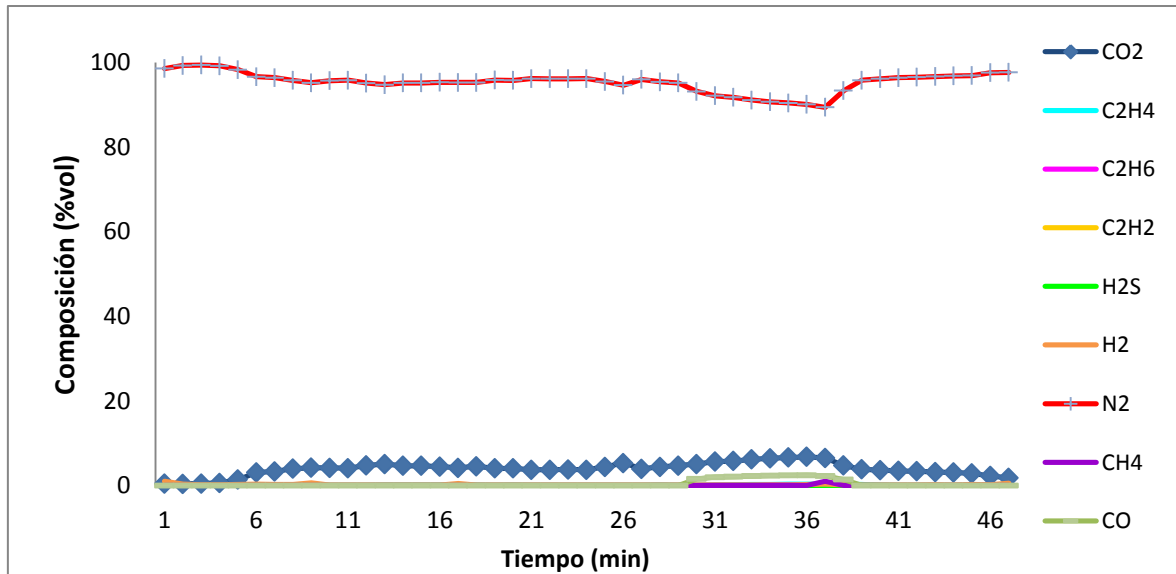


Figura 4. Evolución gases de pirólisis experimento $T^a=450^{\circ}\text{C}$ en reactor tipo Auger

Se puede ver cómo en el caso de los experimentos realizados con el reactor de lecho fijo las gráficas resultantes salen prácticamente iguales, sin apenas variación entre ellas. Va a variar únicamente la composición del gas de salida de pirólisis. A la temperatura más baja (350°C), apenas hay concentración de gases de pirólisis, predomina el nitrógeno (gas de arrastre) aunque se ve que la concentración de CO_2 va aumentando conforme la reacción se va llevando a cabo, mientras que el resto de gases tan apenas aparecen. A medida que se aumenta la temperatura, también aumenta la concentración de gases de pirólisis, aparece el CO_2 principalmente y se comienza a ver concentración de otros gases como CO , H_2 y CH_4 . Finalmente, a la temperatura más elevada, la concentración de los gases de pirólisis comienza a ser importante, viéndose cantidades importantes de CO_2 , CO , H_2 y CH_4 .

Por el contrario, si se observan los resultados obtenidos al realizar el experimento en el reactor de tipo Auger, se ve que en el gas de salida los gases están mucho más diluidos en nitrógeno. Por ello, predomina en todo momento el nitrógeno, ya que se utiliza 4 veces el nitrógeno empleado en el reactor de lecho fijo. Se puede ver una pequeña cantidad de CO_2 , pero es muy pequeña en comparación a lo obtenido en los experimentos anteriores.

En todos los experimentos la composición del gas de salida está formado únicamente por compuestos carbonados e hidrogenados, además del nitrógeno que se introduce como gas de arrastre. En ningún caso aparecen compuestos sulfurados como es el caso del H_2S , que el cromatógrafo de gases puede detectar también.

2 Rendimientos a cada producto

Son tres los productos obtenidos tras los experimentos de pirólisis: sólido, líquido y gas. La diferencia de pesada entre el inicio y el final de cada experimento permitirá conocer el rendimiento a cada uno de los productos. Conoceremos así cuál de ellos es el producto mayoritario.

Al inicio de cada experimento, se pesan los instrumentos del sistema de condensación (ver Anexo 1 Apartado 1) que se utilizan durante el mismo, al finalizar se pesan de nuevo y se obtiene el líquido total condensado. Se pesa también el biochar resultante del proceso térmico recogido en el reactor y el filtro en caliente situado a la salida de los reactores, para conocer el biochar total recuperado tras la realización del experimento. Con todos estos datos, junto con la concentración del gas de salida de cada experimento, es posible conocer los rendimientos a cada uno de los productos.

El cálculo de estos rendimientos se ha realizado a partir de las siguientes ecuaciones

$$RTO_{\text{producto } i} = \frac{m_{\text{producto } i}}{m_{\text{purín}}} * 100 \quad \text{Ec. (1)}$$

Siendo:

$RTO_{\text{producto } i}$ = Rendimiento a productos sólido, líquido o gaseoso obtenido, en %

$M_{\text{producto } i}$ = Masa sólido, líquido o gas recuperado tras los experimentos (g)

$M_{\text{purín}}$ = Masa purín inicial introducido en cada experimento (g)

Para conocer el valor del rendimiento al producto gaseoso es necesario conocer la concentración de dicho gas de salida en cada momento (ver Anexo 3 apartado 1). A continuación se muestran los rendimientos obtenidos para cada una de las temperaturas.

2.1 Experimentos en el Reactor de lecho fijo

En la figura 4 se muestran los valores de los rendimientos obtenidos a todas las temperaturas a las que se realizan los experimentos en el reactor de lecho fijo.

El rendimiento a biochar es dependiente de la temperatura, el aumento de la temperatura disminuye el rendimiento a biochar. Las características de la materia prima y las condiciones de trabajo de la pirólisis, como por ejemplo la velocidad de calentamiento, el tamaño de la partícula o el tiempo de residencia en el reactor, afectan a las características físicas y químicas del biochar generado [26].

Se observa cómo el producto mayoritario de pirólisis es el producto sólido, obteniéndose unos rendimientos del 45% aproximadamente. Es el producto gaseoso el que se encuentra en menor proporción, con unos rendimientos de aproximadamente 10%.

Se puede observar como el aumento de la temperatura lleva a una disminución del biochar, mientras que el gas de pirólisis aumenta con la temperatura. A pesar de estas variaciones, a la temperatura más alta (550°C) sigue siendo el biochar el producto mayoritario y el gaseoso el minoritario.

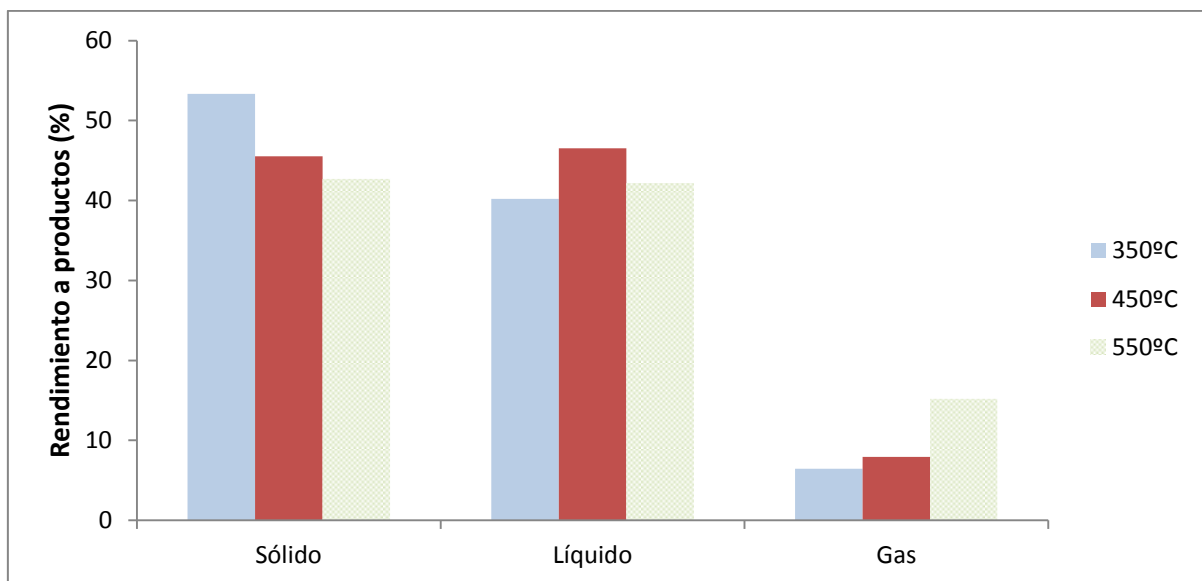


Figura 5. Rendimientos a productos a distintas temperaturas de pirólisis

Este resultado coincide con anteriores estudios, donde se indica que un aumento de la temperatura disminuye del rendimiento a biochar [26]. Esto se debe a que a bajas temperaturas se producen reacciones de degradación, descomposición y carbonización, produciendo productos más estables que dan un mayor rendimiento al biochar, mientras que a temperaturas superiores se produce la formación de volátiles [26]. Es decir, el aumento de la temperatura lleva a que, en el mismo tiempo

de reacción y para la misma cantidad de purín inicial, el sólido se volatilice de manera más rápida haciendo que el biochar resultante sea menor. Esta disminución del rendimiento a sólido lleva a un aumento del rendimiento a líquido y también al gas; es decir, conforme aumenta la temperatura aumenta la formación de volátiles, pero muchos de ellos con temperaturas de condensación superiores a los 0°C que condensan a su paso por el sistema de condensación.

Es importante señalar que existe un máximo en el rendimiento a líquido a la temperatura intermedia (450°C). Esto es porque en el primer aumento de la temperatura, de 350°C a 450°C, como se ha dicho, aumentan los volátiles, muchos de los cuales condensan a temperatura superior a 0°C. Sin embargo, en el segundo aumento de la temperatura, de 450°C a 550°C, lo que ocurre es que ese aumento de la temperatura lleva al craqueo de la fracción líquida haciendo que se genere una mayor cantidad de gas.

2.2 Experimento en el reactor tipo Auger

Respecto a los resultados obtenidos en el reactor tipo Auger o tornillo sin fin, en la figura 5 se muestran los rendimientos obtenidos a 450°C

Se observa que se obtiene gas como producto principal, con un rendimiento del 50% aproximadamente, y el producto líquido es el minoritario, con un rendimiento del 15%. Se sabe que la temperatura de pirólisis tiene una gran influencia en los productos obtenidos; en general, al aumentar la temperatura disminuye el rendimiento al biochar como consecuencia del aumento del rendimiento al gas de síntesis [16-27]

Se ve cómo existe una gran diferencia entre los resultados obtenidos para el reactor de lecho fijo 1 y este tipo de reactor, reactor tipo Auger. El rendimiento a gas es mucho más elevado, y los rendimientos a sólido y líquido son menores en este último caso, aunque son los valores del gas y del líquido los que más variación sufren.

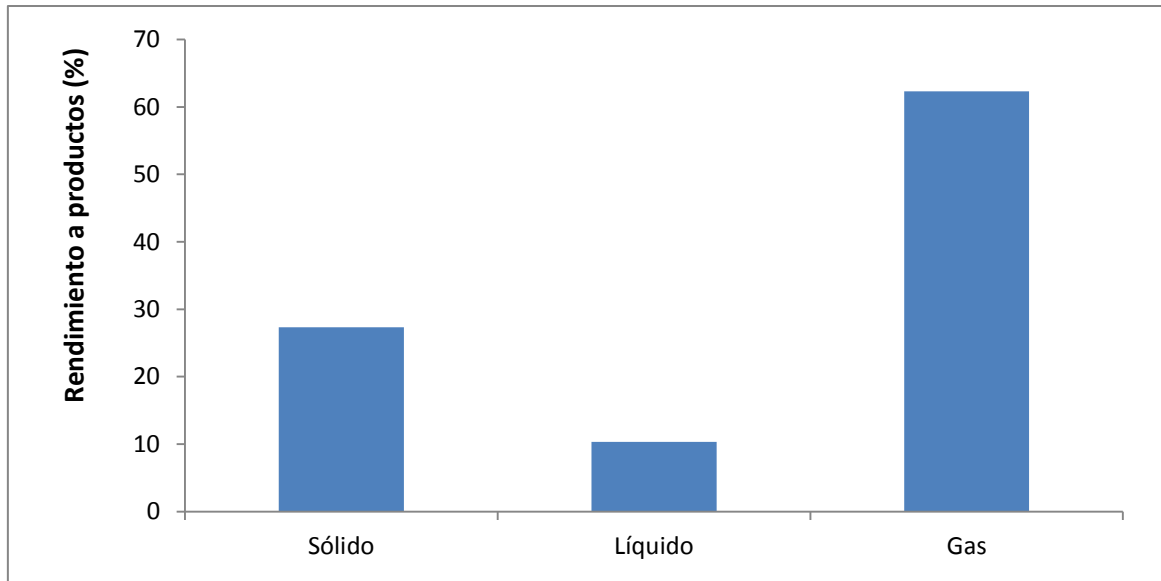


Figura 6. Rendimientos reactor tipo Auger

Como se ha indicado anteriormente, los rendimientos tras el proceso de pirólisis son dependientes del tiempo de residencia que la materia prima está en el reactor, es ese factor el que lleva a que exista una gran diferencia entre los rendimientos de ambas instalaciones.

El tiempo de residencia de un reactor indica el tiempo que una fracción del fluido alimentado al reactor tarda en abandonar el mismo, en nuestro caso, el tiempo que el purín permanece en el reactor. En el reactor empleado para la realización del experimento existe también un tiempo muerto, dado por un volumen muerto, ya que el tornillo sin fin del reactor no llega a tocar la pared de la zona inferior del reactor, haciendo que exista una zona en la que el sólido se acumula y no circula a lo largo del mismo. Esto hace que exista un tiempo muerto o tiempo necesario para llenar esa zona de sólido y que posteriormente el sólido alimentado pueda circular de manera uniforme a lo largo del mismo.

En el caso del reactor tipo Auger, el tiempo de residencia es mucho mayor en comparación al reactor de lecho fijo. Este elevado tiempo de residencia en el reactor hace que la fracción líquida se craquee dando como producto compuestos gaseosos. Por tanto, el rendimiento a líquido disminuye en gran proporción respecto a los anteriores experimentos, haciendo que el rendimiento a gas aumente.

ANEXO IV

Distribución de EPA-PAH y biochar obtenido

Índice

| | |
|-----------------------------|---|
| 1 DISTRIBUCIÓN EPA-PAH..... | 1 |
| 2 BIOCHAR OBTENIDO..... | 4 |

En el presente anexo se exponen los resultados obtenidos de la distribución individual de los 16 EPA-PAH para los experimentos realizados a las temperaturas de 350 y 550°C en el reactor de lecho fijo. Se puede hacer así una pequeña comparación de los resultados obtenidos en todos los experimentos hechos en ese reactor. Se presentan también las cantidades de biochar obtenido en cada experimento, tanto en el reactor de lecho fijo como en el reactor tipo Auger.

1 Distribución EPA-PAH.

La concentración obtenida de los 16 EPA-PAH en el experimento realizado a 350°C, en el reactor tipo de lecho fijo se muestra en la Figura 1.

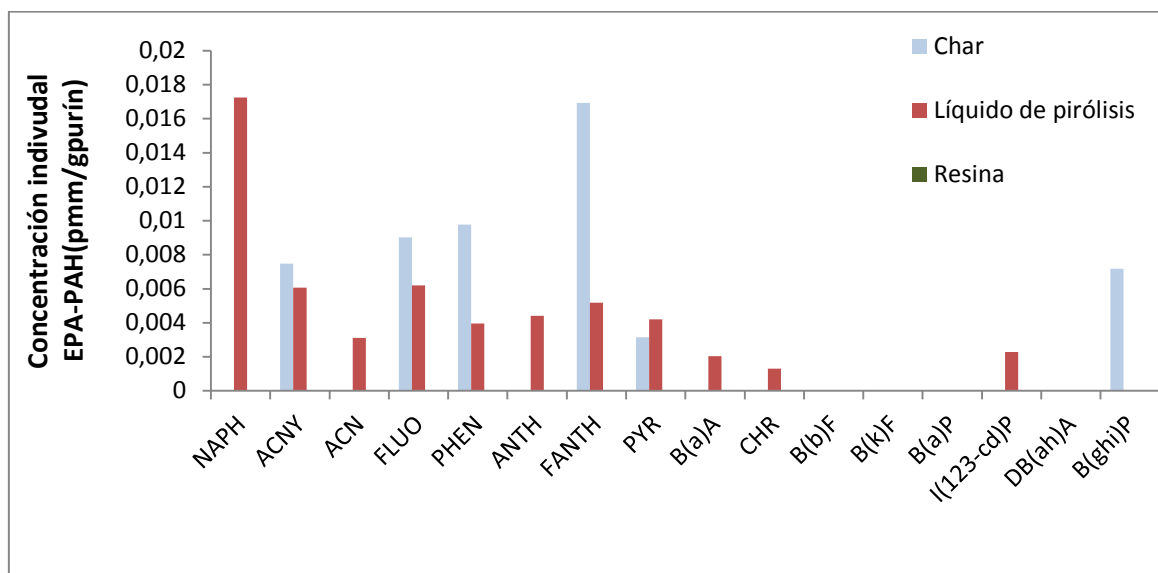


Figura 1. Concentración individual de EPA-PAH $T^a=350^{\circ}C$ en reactor de lecho fijo

Debido a ser la temperatura más baja a la que se realizan los experimentos, se encuentra una gran concentración de EPA-PAH en el producto sólido de la pirólisis, ya que a esta temperatura los EPA-PAH formados no llegan a desprenderse del biochar, y es difícil que lleguen a volatilizarse. Puede verse que la concentración de EPA-PAH en el producto líquido es elevada también, siendo ambos productos, biochar y líquido de pirólisis, los que contengan la mayor concentración de estos compuestos. Por tanto, el gas de pirólisis, es el que menor concentración de EPA-PAH presenta, siendo prácticamente nula. En la Tabla 1 se muestra el total de EPA-PAH obtenidos en cada producto de pirólisis.

Tabla 1. EPA-PAH individuales totales para cada producto en reactor lecho fijo T^a350°C

| | EPA-PAH (ppm/gpurín) | EPA-PAH (mg/gpurín) |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Biochar | 0.034 | 0.054 |
| Líquido de pirólisis | 0.044 | 0.057 |
| Gas | 1.92*10 ⁻⁴ | 3.85*10 ⁻⁴ |
| Total | 0.078 | 0.112 |

En la Figura 2 se muestran los resultados obtenidos para la temperatura superior estudiada (550°C).

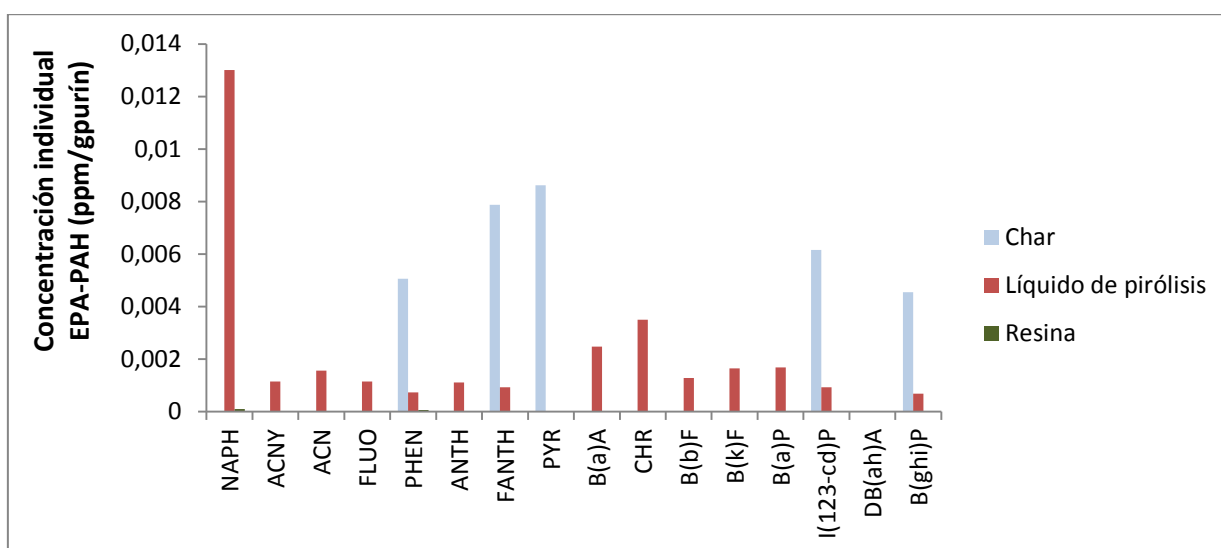


Figura 2. Concentración individual de EPA-PAH T^a=550°C en reactor de lecho fijo

En este caso ocurre lo mismo que para la temperatura de 450°C, es la fracción líquida la que contiene mayor concentración de EPA-PAH en comparación a los otros dos productos obtenidos. La fracción gaseosa, es de nuevo la que menor concentración presenta. La concentración de EPA-PAH de alto peso molecular, como son indeno(123-cd)pireno (I(123-cd)P) o benzo(ghi)perileo (B(ghi)P) en el producto sólido ha aumentado, ya que a medida que la temperatura aumenta, aumenta la formación de EPA-PAH de alto peso molecular. En la Tabla 2 se muestran las concentraciones individuales totales obtenidas para la temperatura de 550°C

Tabla 2. EPA-PAH individuales totales para cada producto en reactor lecho fijo T^a550°C

| | EPA-PAH (ppm/gpurín) | EPA-PAH (mg/gpurín) |
|-----------------------------|----------------------|----------------------|
| Biochar | 0.032 | 0.057 |
| Líquido de pirólisis | 0.035 | 0.041 |
| Gas | $2.17 \cdot 10^{-4}$ | $2.90 \cdot 10^{-4}$ |
| Total | 0.064 | 0.104 |

Haciendo una comparación de todos los experimentos realizados en el reactor de lecho fijo, la tendencia en todos ellos es casi la misma, ya que en todos predomina la concentración de EPA-PAH en el producto líquido, a diferencia de la temperatura más baja estudiada, en la que se obtiene gran concentración de EPA-PAH en el producto sólido. Se obtiene también, en todos los experimentos, que es el producto gaseoso el que menor concentración de EPA-PAH tiene. El máximo total de EPA-PAH obtenidos se da a la temperatura intermedia estudiada (450°C), con un total de 0.122mg/gpurín (0.084ppm/gpurín) EPA-PAH. Este máximo viene dado principalmente, por la concentración de estos compuestos en la fracción líquida del producto. Si se observa los EPA-PAH existentes en el biochar, es a esta temperatura intermedia, 450°C, en la que aparece el mínimo de formación. La fracción líquida presenta una gran variedad de todos los EPA-PAH, presentando concentración de prácticamente los 16 EPA-PAH.

Por tanto, teniendo en cuenta la concentración total de EPA-PAH, se puede decir que existe un máximo relativo, a la temperatura intermedia (450°C), de formación de EPA-PAH. Esto mismo ocurre en el líquido de pirólisis, donde también vemos, como la concentración de EPA-PAH disminuye a las temperaturas de 350°C y 550°C, haciendo que la temperatura de 450°C sea la más concentrada en EPA-PAH. Sin embargo, el biochar formado contiene una concentración de EPA-PAH mayor a las temperaturas de 350°C y 550°C, siendo, por tanto, el biochar formado a 450°C el que menor concentración de EPA-PAH presenta. Es por eso que si nos fijamos en el líquido de pirólisis, la temperatura intermedia sería la idónea, sin embargo y como se ha comentado, no se ha encontrado una aplicación directa de este producto. Es por ello, que la concentración de total EPA-PAH en el biochar, indicará cuál es la mejor temperatura para realizar la pirólisis debido a su futura aplicación como enmienda orgánica. En el caso del producto gaseoso, los valores de concentración de EPA-PAH para las tres temperaturas estudiadas son prácticamente los mismos, apenas encontramos concentración de EPA-PAH en el gas de pirólisis. Se puede decir como resultado de la pirólisis, que el gas obtenido como producto sale bastante limpio.

2 Biochar obtenido

Se ha visto que tras realizar los experimentos de pirólisis de purín de cerdo el producto obtenido de mayor importancia es el biochar, por su futuro empleo como enmienda orgánica. Para ello, es importante conocer la cantidad y calidad de este producto. En la Tabla 3, se puede ver la cantidad de biochar obtenido para experimento realizado en el reactor de lecho fijo y en el reactor tipo Auger. Se puede ver cómo la cantidad de biochar obtenido es prácticamente la misma para los tres experimentos.

Tabla 3. Cantidad de biochar obtenido en cada experimento en ambos reactores

| Temperatura | 350°C | 450°C | 550°C | 450°C (Auger) |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|---------------|
| Masa biochar obtenido (kg) | 0.142 | 0.128 | 0.127 | 0.126 |

Se observa cómo el experimento en el que mayor cantidad de biochar se ha obtenido es de 350°C, debido que es el experimento de menor temperatura y en el que menor posibilidad de formación de gases hay. Se ve cómo el biochar disminuye a medida que aumenta la temperatura, aunque puede verse, también, como la cantidad obtenida es muy similar de un experimento a otro.

ANEXO V

Toxicidad del biochar

Tras los estudios realizados se ha visto que hay una importante formación de EPA-PAH tras someter el purín de cerdo a pirólisis. Debido a que el biochar formado quiere emplearse como enmienda orgánica para los suelos, es importante conocer el potencial de toxicidad de este biochar, para conocer si éste es apto o no. A continuación, se hace un estudio del índice de toxicidad del biochar, ya que debido al poder contaminante de los EPA-PAH es importante tener un enfoque científicamente justificado y consistente, para la evaluación del riesgo de la salud humana de la exposición a estos compuestos. Se ha utilizado, el índice de toxicidad (TEF) [28], gracias al cual se conoce cuál es el grado de toxicidad que presenta cada EPA-PAH. Se pretendía caracterizar con mayor precisión las propiedades carcinogénicas de los EPA-PAH.

Este índice se desarrolló en referencia a la toxicidad de Benzo(a)Pireno, uno de los compuestos elegido por la EPA como principal (EPA-PAH). De este compuesto se tiene una gran variedad de información y se conoce como el PAH de mayor toxicidad. Por tanto, lo que se hizo fue tomar la referencia de este compuesto con el valor de TEF=1 siendo el de mayor valor, el más tóxico, el resto de los EPA-PAH tomaran un valor inferior o igual a este dependiendo de su grado de toxicidad [28]. En la Tabla 1 se muestran los valores de TEF para cada uno de los PAH.

Tabla 1. Valores TEF para cada EPA-PAH

| PAH | TEF |
|------------------------|------------|
| Naftaleno | 0,001 |
| Acenaftileno | 0,001 |
| Acenafteno | 0,001 |
| Fluoreno | 0,001 |
| Fenantreno | 0,001 |
| Antraceno | 0,001 |
| Fluoranteno | 0,001 |
| Pireno | 0,001 |
| Benzo(a)antraceno | 0,1 |
| Criseno | 0,01 |
| Benzo(b)fluoranteno | 0,1 |
| Benzo(k)fluoranteno | 0,1 |
| Benzo(a)pireno | 1 |
| Indeno(1,2,3-cd)pireno | 0,1 |
| Dibenzo(a,h)antraceno | 1 |
| Benzo(g,h,i)perileno | 0,01 |

Se define también, el potencial de equivalencia tóxica (PET) [25], que se calcula como la suma de los valores de TEF de cada uno de los PAH presentes en tu muestra por la concentración en la que se encuentran (ver ecuación 2), pudiendo conocer el grado de toxicidad total que presenta el producto obtenido.

$$PET = \sum_i^{16} (TEF)_i * [PAH]_i \quad \text{Ec. (1)}$$

Dónde:

- PET: Potencial de equivalencia tóxica del producto generado
- TEF_i : Factor de equivalencia tóxica de cada uno de EPA-PAH presentes
- $[PAH]_i$: Concentración de PAH en el producto en ppm

En la Figura 1 se muestra el valor PET para cada uno de los biochar generados en los experimentos. El menor valor de PET obtenido es para el experimento de 450°C, es en este experimento en el que se obtiene también la menor cantidad de EPA-PAH en el producto sólido (ver Memoria apartados 5.2, 5.3 y Anexo 4).

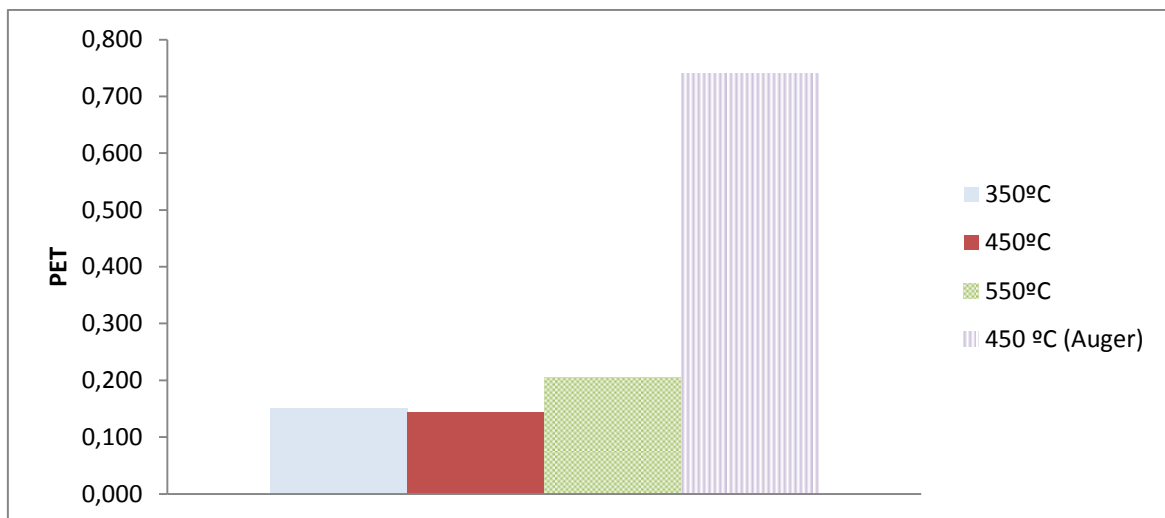


Figura 1. Valor PET para cada temperatura y reactor empleado

Si nos fijamos en la distribución de EPA-PAH en la fracción sólida (ver Memoria 5.2, 5.3 y Anexo 4), vemos que en la mayoría de los resultados obtenidos abundan productos de bajo peso molecular como son el acenaftileno (ACNY) o el naftaleno (NAPH) entre otros, siendo su TEF=0.001. Es poca la concentración de EPA-PAH de alto peso molecular que encontramos. Entre éstos, abunda el Indeno(1,2,3-cd)Pireno (I(123-cd)P) y Benzo(g,h,i)Perileno (B(ghi)P), que no llegan a tener los valores más altos de TEF. Si se ve la Tabla 2 son el Dibenzo(a,h)Antraceno (D(a,h)A) y

Benzo(a)Pireno (B(a)P) los que mayor valor tienen. Sin embargo, del primero de ellos no aparece concentración en el producto sólido de pirólisis; en el caso del segundo aparece algún rastro de concentración en algún experimento, pero mínima. Es por eso que aunque podemos ver que existe una concentración razonable de estos compuestos, no se obtiene una toxicidad muy elevada, ya que predominan los compuestos de menor valor de TEF.

El valor de toxicidad que se obtiene en el reactor tipo Auger es significativamente mayor que en el resto de experimentos realizados. Esto se corresponde a las cantidades de EPA-PAH generado para cada experimento. Si nos fijamos en la concentración de EPA-PAH formada en el reactor tipo Auger (ver Memoria apartado 5.3), vemos que es este reactor el que mayor concentración proporciona, siendo coherente obtener un máximo grado de toxicidad. El resto de experimentos en el reactor de lecho fijo presentan un mínimo de formación de EPA-PAH 450°C, que se corresponde con el mínimo de toxicidad a dicha temperatura.