

Efecto de una etapa de pretratamiento con ácido sobre la pirólisis de purines

Nadia Ruiz-Gómez, Cristina Pina, María Atienza-Martínez, Isabel Fonts, Gloria Gea

Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT)
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)
Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, Spain.
Tel. +34-976762707, e-mail: nadiarui@unizar.es

Resumen

En este trabajo se propone un proceso de activación química del purín mediante ácido sulfúrico para recuperar el fósforo contenido en el residuo, y, al mismo tiempo, mejorar las propiedades adsorbentes del producto sólido de la pirólisis. Se pretende evaluar el efecto de dicha etapa de activación sobre las propiedades combustibles de los productos líquido y gaseoso obtenidos en la pirólisis de purines.

Introducción

Uno de los retos de la sociedad actual es la correcta gestión de la gran cantidad de residuos orgánicos generados por la actividad humana. Las deyecciones ganaderas constituyen uno de los principales residuos orgánicos en España. Para las zonas de ganadería intensiva, los elevados volúmenes de producción en zonas muy concretas provocan que la gestión agrícola de estos residuos no sea medioambientalmente sostenible, puesto que generaría contaminación de las aguas, del suelo y de la atmósfera. En este caso, la digestión anaerobia aparece como una tecnología de tratamiento que permite aprovechar energéticamente los residuos orgánicos mediante la obtención de biogás. Sin embargo, para que esta tecnología solucione por completo el problema medioambiental que conlleva la generación de estos residuos es necesario gestionar correctamente el digestato, tanto la fracción sólida (FSD) como la líquida (FLD). Los principales retos del proceso de digestión anaerobia de purines se pueden resumir en: recuperar los nutrientes contenidos en el residuo, abaratar el coste de los tratamientos de limpieza de biogás y de los tratamientos de reducción de nitrógeno en la FLD, y obtener un producto a partir de la FSD con mayor valor que los abonos que se obtienen actualmente.

La pirólisis de la FSD de purines aparece como una posible vía que permite recuperar los nutrientes y obtener productos de valor añadido a partir del

residuo. La activación química de purines, como etapa previa a la pirólisis, permite mejorar las propiedades adsorbentes del producto sólido de la pirólisis (*char*), lo que podría hacerlo apropiado para reducir la concentración de amonio en la FLD, contribuyendo así a reducir el coste global del tratamiento integral del residuo mediante digestión anaerobia. Además, esta etapa previa permite recuperar una parte importante del fósforo (P) contenido en el residuo.

Por lo tanto, mediante el tratamiento con ácido sulfúrico de purines se puede recuperar el P contenido en el residuo [1] y mejorar la capacidad adsorbente del *char* [2]. Sin embargo, apenas existen trabajos previos que analicen el efecto de la etapa de activación química sobre los otros dos productos de la pirólisis, el líquido y el gas. Se debe plantear un sistema medioambientalmente sostenible de gestión integral de purines, por lo que es necesaria la caracterización de todos los subproductos del proceso con el fin de proponer posibles vías de aprovechamiento.

El objetivo concreto de este trabajo es estudiar el efecto que provoca una etapa de activación química con sulfúrico sobre las propiedades combustibles de los productos líquido y gaseoso obtenidos en la pirólisis de purines

Materiales y métodos

Como materia prima se ha utilizado purín de vaca y gallinaza co-digerido con restos agroalimentarios sometido a un tratamiento de secado térmico.

En el proceso de activación se utiliza ácido sulfúrico de concentración 3 mol/L en una relación purín/ácido de 1:10 g/mL manteniendo el sistema en agitación durante 4 h. Tras la etapa de activación se filtra y se lava el sólido con agua destilada hasta alcanzar pH constante en el filtrado. En el líquido se determina el contenido en P y el resto de metales extraídos, y el sólido (sólido tratado) se caracteriza

y somete al proceso de pirólisis. La pirólisis se ha llevado a cabo en un reactor de lecho fijo a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min alcanzando 550 °C como temperatura final del proceso. Durante el experimento se analiza en continuo, mediante cromatografía de gases, la composición del gas, lo que permite calcular su poder calorífico. Una vez finalizado el experimento, se pesan por separado el líquido y el *char* obtenidos, con el fin de determinar sus rendimientos.

El producto líquido está formado por dos fases diferenciadas, una acuosa y otra orgánica, que se separan mediante centrifugación. En ambas fases se determina su contenido en agua y su análisis elemental. En la fase orgánica se mide también su poder calorífico. En el *char* se analiza la superficie específica y la distribución de tamaño de partícula.

Resultados

Durante la etapa de activación se disuelve en ácido una parte importante de la materia inorgánica contenida en el residuo, pero también, aunque en menor medida, parte de la materia orgánica. El rendimiento a sólido en el tratamiento ácido es $67 \pm 2\%$ en peso. En comparación con el purín de origen, el sólido tratado tiene un menor contenido en humedad y cenizas, y un mayor contenido en volátiles (Tabla 1). En la etapa de activación se recupera el 90% del P contenido en el purín.

El efecto del tratamiento ácido sobre el rendimiento a los diferentes productos de pirólisis se observa en la Tabla 2. El proceso de activación aumenta el rendimiento a *char* y disminuye el rendimiento a líquido, sin modificar de forma significativa el rendimiento a gas. El descenso en el rendimiento a producto líquido se debe fundamentalmente a la disminución de la fase acuosa, como consecuencia de la reducción en la humedad del sólido durante la etapa de activación. De hecho, en los rendimientos expresados en base libre de cenizas y humedad (Tabla 2), el rendimiento a líquido aumenta con la etapa de activación. El aumento en el rendimiento a *char* es debido, por un lado, al descenso de la humedad del sólido pirolizado, y a la reducción de metales alcalinos en el sólido tratado con ácido, los cuales actúan como catalizadores en los procesos de descomposición de la materia orgánica. Este hecho podría también explicar el descenso en el rendimiento a gas, expresado en base libre de cenizas y humedad. Con el tratamiento ácido los metales del residuo que en mayor medida se disuelven son Zn, Na, Mn, K y P, seguidos del Al, Fe y Ca.

Revista "Jornada de Jóvenes Investigadores del I3A", vol. 5 (Actas de la VI Jornada de Jóvenes Investigadores del I3A - 2 de junio de 2017). ISSN 2341-4790.

En cuanto al efecto del pretratamiento con ácido sobre las propiedades de los productos de pirólisis, hay que destacar que la activación química permite aumentar la superficie específica del *char* de purín desde $14 \text{ m}^2/\text{g}$ hasta $175 \text{ m}^2/\text{g}$.

Si se plantea el uso de la fase orgánica del líquido de pirólisis como combustible, se observa que el tratamiento ácido reduce su contenido en agua pero apenas modifica su poder calorífico superior (Tabla 3). Por otro lado, a pesar de que durante la activación se disuelven parte de las proteínas contenidas en el residuo, no se logra disminuir suficientemente el contenido en N de la fase orgánica, lo que sigue dificultando su uso como combustible (Tabla 3). El principal efecto del tratamiento ácido sobre la fase acuosa del líquido de pirólisis es su reducción en el pH y su aumento en el contenido en S (Tabla 4), lo que indica que no se ha eliminado completamente, durante la etapa de lavado, el ácido sulfúrico añadido. La composición del gas apenas varía con el tratamiento ácido, aunque se observa un aumento en el rendimiento a H_2S , alcanzándose valores en torno al 0,3% en peso frente a los valores de 0,07% que se alcanzan en la pirólisis del purín sin tratar, lo que se considera un efecto negativo para su uso como gas combustible. El poder calorífico inferior del gas obtenido, en torno a $12 \text{ MJ}/\text{m}^3$ (NTP), no se ve afectado por la etapa de activación.

Conclusiones

Una etapa de activación química con ácido sulfúrico permite recuperar el 90% del P contenido en el purín y aumentar la superficie específica del *char* obtenido en la etapa de pirólisis, lo que puede favorecer sus propiedades como sólido adsorbente. Por otra parte, no afecta al poder calorífico de la fase orgánica ni del producto gaseoso. Sin embargo, provoca un aumento en el rendimiento a H_2S , perjudicando el uso del gas como combustible, y no reduce suficientemente el contenido en N de la fase orgánica.

REFERENCIAS

- [1]. SZOGI, A.A., VANOTTI, M.B., and HUNT, P.G. Phosphorus recovery from pig manure solids prior to land application. *Journal of Environmental Management*. 2015, 157 1-7. Available from: doi: 10.1016/j.jenvman.2015.04.010
- [2]. LIMA, I.M., and Marshall, W.E. Adsorption of selected environmentally important metals by poultry manure-based granular activated carbons. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2005. 80(9), 1054-1061. Available from: doi: 10.1002/jctb.1283

Tabla 1. Análisis inmediato del purín y del sólido tratado con ácido sulfúrico.

% en peso	Cenizas	Humedad	Volátiles	Carbono fijo
Purín	22,1±1	19,3±1	49±1	9±1
Sólido tratado	19,3±0,2	1,8±0,5	69,5±0,5	9,4±0,5

Tabla 2. Rendimiento a los diferentes productos de pirólisis (% en peso)

	<i>Char</i>	Líquido	Gas
Purín	44	39,2	14,9
Sólido tratado	49,4	32,9	15,8
En base libre de cenizas y humedad			
	<i>Char</i>	Líquido	Gas
Purín	37,4	33,9	25,4
Sólido tratado	38,1	39,4	20

Tabla 3. Propiedades de la fase orgánica del líquido de pirólisis

	Poder calorífico (MJ/kg)	Contenido en N (% en peso)
Purín	28±1	5,5±0,5
Sólido tratado	28,0±0,2	4±0,5

Tabla 4. Propiedades de la fase acuosa del líquido de pirólisis

	pH	Contenido en S (% en peso)
Purín	8,5	0,2
Sólido tratado	5	2