



# Anexos



## Anexo A.

### A.1. Diagrama de bloques

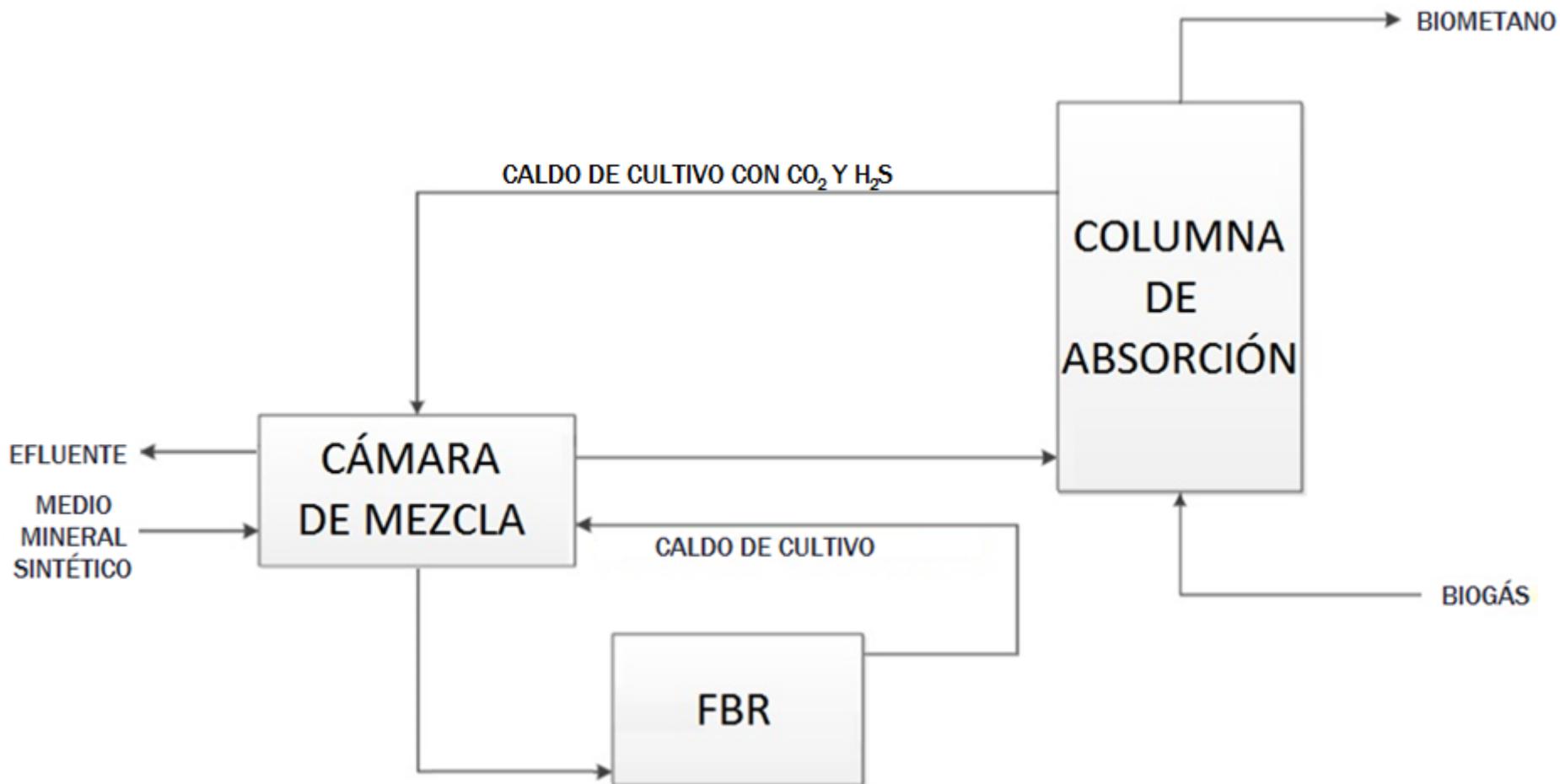


Figura Anexo A.1. Diagrama de bloques de la Etapa 1

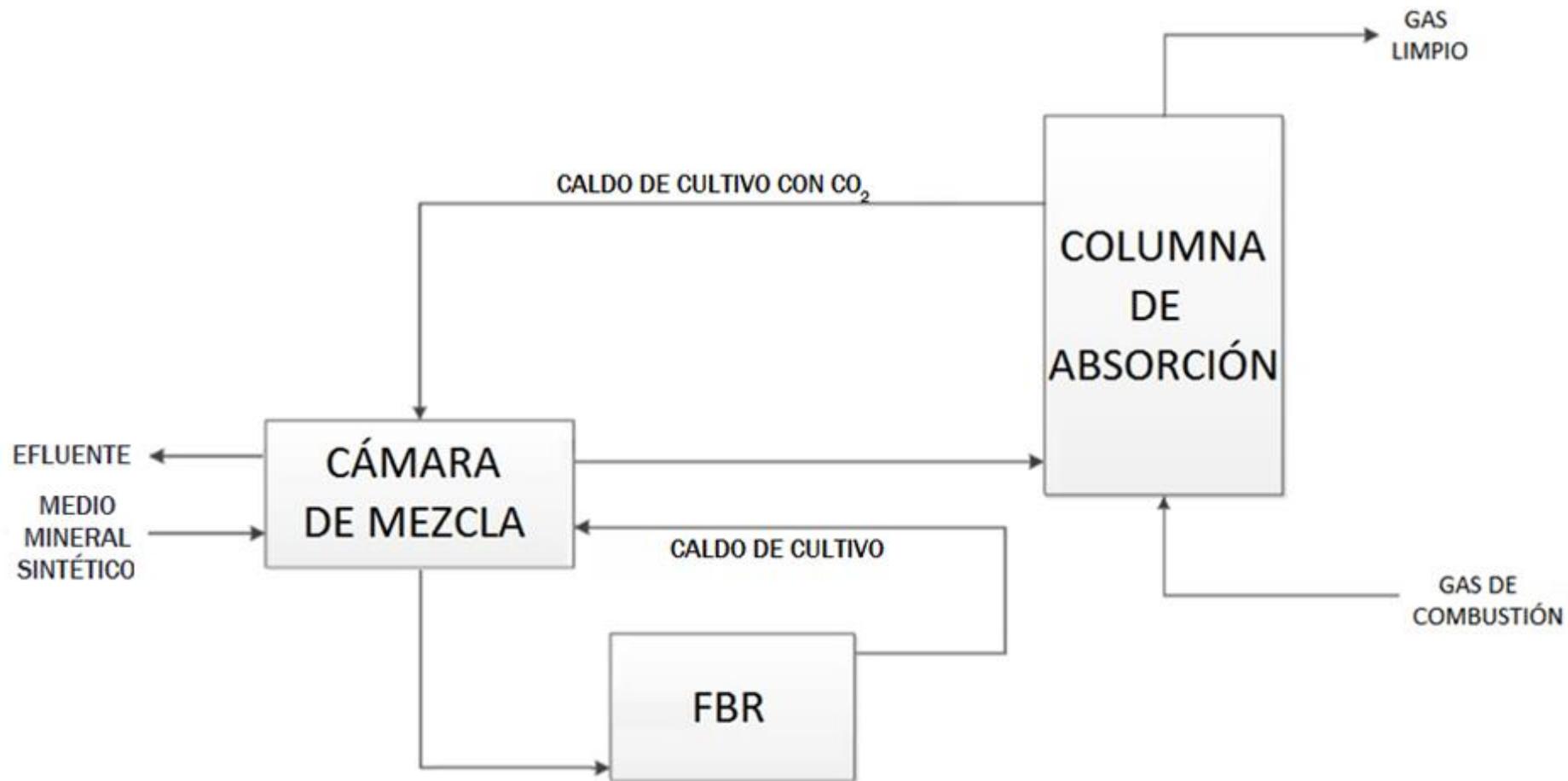


Figura Anexo A. 2. Diagrama de bloques de la Etapa 2

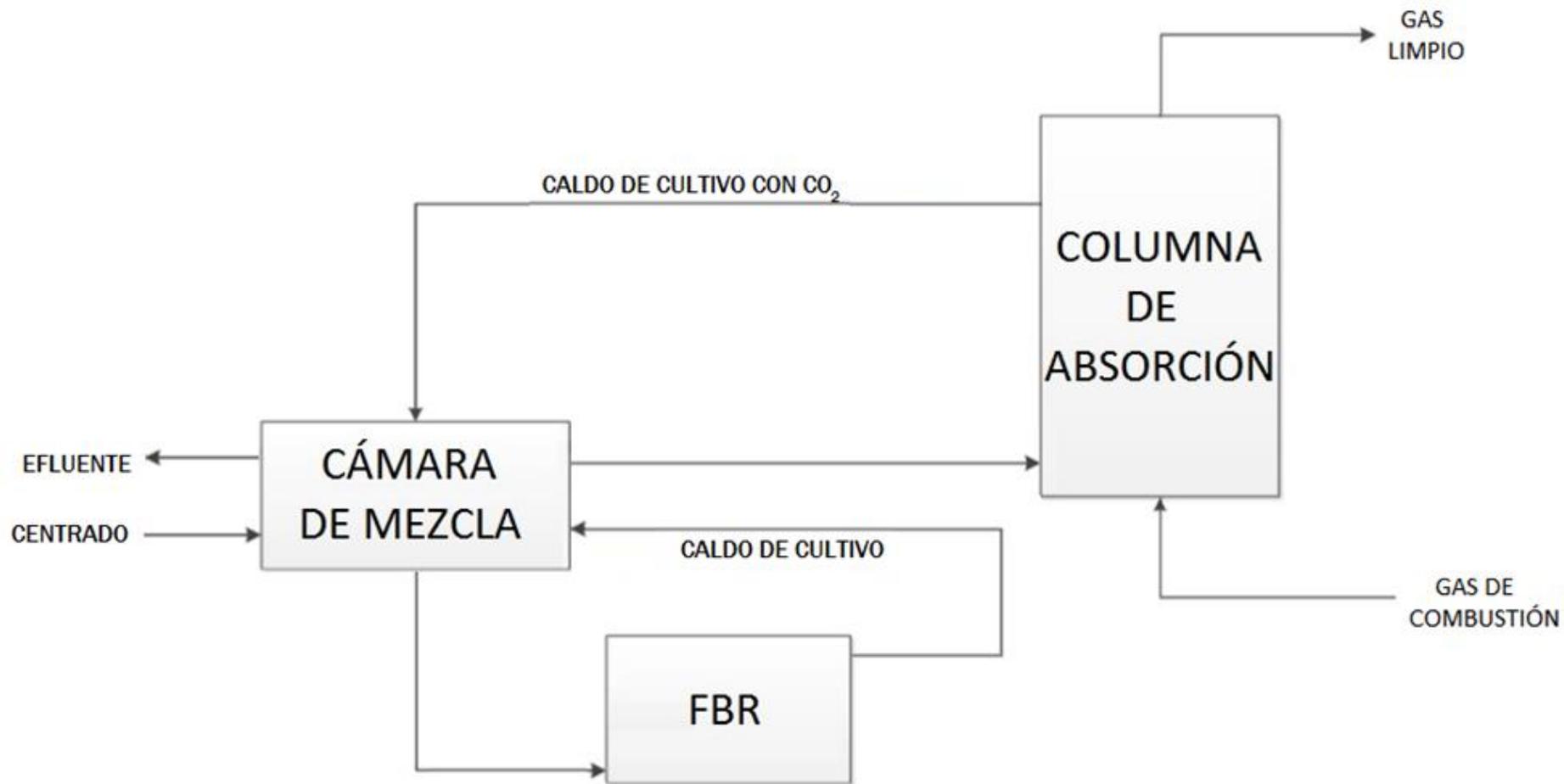


Figura Anexo A. 3. Diagrama de bloques de las etapas 3 y 4



## A.2. Cálculos para el diseño de la columna de burbujeo

En todos los experimentos la columna de burbujeo trabaja bajo las mismas condiciones. En primer lugar se establecen los parámetros de diseño a partir de los datos experimentales de la tabla:

Parámetro	Símbolo	Valor	Unidades
Flujo de gas	G	34	mL/min
Flujo de líquido	L	355	mL/min
Altura de la columna	h	1,25	m
Diámetro de la columna	D	0,05	m
Volumen	V <sub>c</sub>	2,45	L

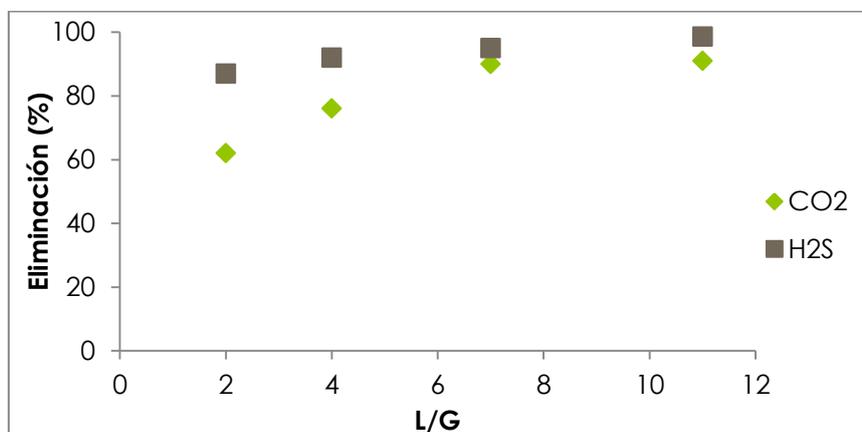
El volumen de la columna se calcula tal que:

$$V = \frac{\pi}{4} \cdot D^2 \cdot h = \frac{\pi}{4} \cdot 0,05^2 \cdot 1,25 = 0,00245 \text{ m}^3 = 2,45 \text{ litros} \quad \text{Ecuación [1]}$$

Se estudió la eliminación de compuestos no deseados producida en la corriente gaseosa en distintas relaciones de líquido recirculado frente a flujo de gas, la cual se estudió trabajando con biogás (70% CH<sub>4</sub>, 29,5% CO<sub>2</sub>, 0,5% H<sub>2</sub>S). Los distintos puntos de estudio fueron los siguientes:

L/G	Eliminación CO <sub>2</sub>	Eliminación H <sub>2</sub> S	Concentración O <sub>2</sub>
2	62	87	2,2
4	76	92	3,5
7	90	95	6,3
11	91	98	7

Con estas relaciones se consigue una eficiencia de eliminación en el gas tal que:





A la vista de los resultados, a mayores relaciones L/G se ve favorecida la eliminación de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S así como la concentración de O<sub>2</sub> del gas tratado. Sin embargo, por encima de un flujo crítico, los valores de los coeficientes de transferencia de masa no experimentan aumentos importantes, junto con que el proceso de absorción opera a gradientes de concentración máximos.

De esta manera, concluimos que la relación de flujos que podemos considerar óptima por ser en la que se consigue casi en su totalidad la eliminación del CO<sub>2</sub>, y a partir de la cual un aumento ya no produce mayor eficiencia sino únicamente mayores costes y problemas de es la siguiente:

$$\frac{L}{G} = \frac{355}{34} = 10,44 \approx 10 \quad \text{Ecuación [2]}$$

Podemos también calcular el tiempo de residencia hidráulico de la columna, es decir, el tiempo necesario para considerar que todo el gas que entra, ya saldría tratado, es decir, para que se establezca el intercambio de componentes entre el gas y el líquido en la columna, el cual se define como el volumen de líquido contenido en la columna entre el caudal de la corriente gaseosa que lo atraviesa, tal que:

$$TRH_c = \frac{V_c}{G} = \frac{2,45 \text{ L}}{34 \frac{\text{mL}}{\text{min}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{\text{L}}} = 72 \text{ min} \quad \text{Ecuación [3]}$$

De esta manera establecemos en torno a una hora y cuarto para que el sistema se adapte a la introducción del gas realizando el mayor intercambio posible, y así podamos medir sin error la composición gaseosa a la salida para evaluar la eficiencia del sistema.

### A.3. Introducción del medio mineral y tiempo de residencia hidráulico

De la misma manera que antes, en primer lugar se establecen los parámetros de diseño a partir de los datos experimentales de la siguiente tabla:

Parámetro	Símbolo	Unidades
Velocidad de dilución	D	d <sup>-1</sup>
Tiempo residencia hidráulico	TRH	d
Caudal de alimentación	Q <sub>alim</sub>	L/d
Volumen del sistema	V	L



El caudal de medio mineral a introducir se eligió en base a la biomasa que se podría formar con el carbono absorbido en la columna considerando que la eliminación de dióxido de carbono del gas que atraviesa la columna es total, y teniendo en cuenta que la composición del fertilizante (1,5 g/L de NaNO<sub>3</sub>) y que 1 g de biomasa contiene 0,5 g de carbono y 0,1 g de nitrógeno. De esta manera, se suministró únicamente el nitrógeno necesario para formar la biomasa o mantenerla, según los requerimientos en cada caso.

Previamente al comienzo de los experimentos se trabajó introduciendo nutrientes en exceso por buscar que la concentración de biomasa del medio aumentase. Después se establecen distintas condiciones según las exigencias tal que:

➤ Etapa 1:

Una vez alcanzada la concentración de biomasa buscada en el medio, en torno a 2,5 g/L, se fijó un tiempo de residencia hidráulico de todo el sistema de 52 días, los cuales serían el periodo de tiempo que tardan en adaptarse los microorganismos a una nueva introducción de medio de composición constante.

Una vez fijado este valor y conociendo el volumen total del sistema, conoceremos el caudal de medio de cultivo que será necesario introducir, tal que:

$$Q_{alim} = \frac{V}{TRH_{sist}} = \frac{113 L}{52 d} = 2,2 \frac{L}{d} \quad \text{Ecuación [4]}$$

Por tanto, fijando la composición del fertilizante con las concentraciones especificadas en Materiales y Métodos (3.1.2.) e introduciéndolo con un caudal de 2,2 L/d (durante las 12 horas de luz), se puede asegurar que pasados 52 días la composición del medio es uniforme y ya se han regenerado todos los microorganismos que contenía al inicio.

Podemos también establecer la velocidad de dilución del medio mineral sintético, la cual se define como el caudal de alimentación (L/día) entre el volumen del sistema (L).

$$D = \frac{Q_{alim}}{V} = \frac{2,2 L/día}{113 L} = 0,0195 d^{-1} \quad \text{Ecuación [5]}$$

➤ Etapa 2:

Al contrario que en el caso anterior, en este se buscó la estabilidad del sistema de forma rápida, por lo que se fijó el tiempo de residencia hidráulico en 15 días. De la misma manera que anteriormente, una vez fijado este valor y conociendo el volumen



total del sistema, conoceremos el caudal de medio de cultivo que será necesario introducir, tal que:

$$Q_{alim} = \frac{V}{TRH_{sist}} = \frac{113 L}{15 d} = 7,3 \frac{L}{d} \quad \text{Ecuación [6]}$$

Por tanto, fijando la composición del fertilizante de nuevo con las concentraciones especificadas en Materiales y Métodos (3.1.2.) e introduciéndolo con un caudal de 7,3 L/d (durante las 12 horas de luz), se pudo asegurar que pasados 15 días la composición del medio era uniforme y ya se habían regenerado todos los microorganismos que contenía al inicio.

Además igual que en el caso anterior, se pudo establecer la velocidad de dilución del medio mineral sintético, tal que:

$$D = \frac{Q_{alim}}{V} = \frac{7,3 L/día}{113 L} = 0,065 d^{-1} \quad \text{Ecuación [7]}$$

➤ Etapa 3:

En el tercer experimento cambió la composición del fertilizante ya que se utilizaron aguas residuales diluidas con bajo nivel de nitrógeno, aunque el tiempo de residencia se mantendría en 15 días buscando la estabilidad del sistema de forma rápida. De esta manera, se introduciría de nuevo un caudal de 7,3 L/d (también durante las 12 horas de luz) y la velocidad de dilución se mantuvo en 0,065 d<sup>-1</sup>.

Gracias a estos parámetros, en los 15 días establecidos el nivel de nitrógeno del caldo de cultivo había disminuido al mínimo, de manera que se comprobó que el sistema funcionaba mediante este fertilizante y por tanto se dio paso al experimento siguiente mediante la limitación de nitrógeno de los microorganismos.

➤ Etapa 4:

En el cuarto experimento de nuevo se utilizaron aguas residuales diluidas con bajo nivel de nitrógeno, aunque no existió un tiempo de residencia hidráulico ya que pese a mantener el caudal de entrada en 7,3 L/d, variábamos su composición buscando mantener la concentración de biomasa en el medio con el mínimo nivel posible de nitrógeno, tal y como se explicó anteriormente.



Por tanto, los experimentos tuvieron los siguientes parámetros:

	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4
Medio de cultivo	Medio sintético	Medio sintético	Digestato	Digestato
Requerimientos SST	Mantener	Mantener	Disminuir	Mantener
Caudal del medio (L/d)	2,2	7,3	7,3	7,3
Velocidad de dilución (d <sup>-1</sup> )	0,0195	0,065	0,065	0,065

#### A.4. Efluente, productividad de biomasa y tasa de evaporación

En cuanto al efluente, como ya se expuso se obtenía por rebose desde cierto nivel de la cámara de mezcla. Por tanto, el flujo de efluente del sistema se estimó como el volumen de caldo de cultivo evacuado (L) por rebose al tanque de efluente dividido entre el tiempo entre muestreos (días), tal que:

$$Ef = \frac{V_{evac}}{t} \quad \text{Ecuación [8]}$$

Obteniendo para cada experimento:

Etapa experimental	Efluente (L/d)
Etapa 1	2,1
Etapa 2	6,7
Etapa 3	6,2

Por su parte, la productividad de la biomasa extraída del sistema mediante el tanque de efluente, puede cuantificarse mediante el producto del volumen evacuado (L) por la concentración de sólidos suspendidos totales (g/L) que contiene el caldo, tal que:

$$Prod = V_{evac} \cdot SST \quad \text{Ecuación [9]}$$



De esta manera, se obtuvieron para cada experimento:

<b>Etapa experimental</b>	<b>Productividad Biomasa (g<sub>biomasa</sub>/d)</b>
Etapa 1	5
Etapa 2	10
Etapa 3	7,4

Por último, se puede evaluar la tasa de evaporación debido a que el volumen del sistema permanece constante gracias al rebose implantado en la cámara de mezcla, de manera que ésta tasa será la diferencia entre el volumen del medio que entra como fertilizante al caldo (L), menos el volumen que obtenemos como efluente (L), tal que:

$$Evap = V_{medio} - V_{evac} \quad \text{Ecuación [10]}$$

Obteniendo para cada experimento:

<b>Etapa experimental</b>	<b>Tasa de Evaporación (L/d)</b>
Etapa 1	0,1
Etapa 2	0,6
Etapa 3	1,1

## Anexo B.

### B.1. Legislación vigente

Como se dijo en el segundo punto de la introducción en cuanto a la legislación vigente (Punto 1.2.3. Legislación vigente), se establece el Boletín Oficial del Estado para el Ministerio de Industria, Energía y Turismo mediante varias resoluciones sucesivas de la Dirección General de Política Energética y Minas, el protocolo de detalle «Medición, Calidad y Odorización de Gas» de las normas de gestión técnica del sistema gasista.

El Real Decreto 949/2001, de 3 de agosto, por el que se regula el acceso de terceros a las instalaciones gasistas y se establece un sistema económico integrado del sector de gas natural, desarrolla las líneas básicas que deben contener las Normas de Gestión Técnica del Sistema de gas natural. En su artículo 13, apartado 1, establece que el Gestor Técnico del Sistema, en colaboración con el resto de los sujetos implicados, elaborará una propuesta de Normas de Gestión Técnica del Sistema, que elevará al Ministro de Economía para su aprobación o modificación.

En cumplimiento de lo anterior, el Ministro de Industria, Turismo y Comercio dictó la Orden ITC/3126/2005, de 5 de octubre, por la que se aprueban las Normas de Gestión Técnica del Sistema Gasista, que en su disposición final primera faculta a la Dirección General de Política Energética y Minas para adoptar las medidas necesarias para la aplicación y ejecución de la orden, en particular para aprobar y modificar los protocolos de detalle de las Normas de Gestión Técnica y demás requisitos, reglas, documentos y procedimientos de operación establecidos para permitir el correcto funcionamiento del sistema.

Dicha orden, en la Norma de Gestión Técnica NGTS-12, apartado 12.2, estableció la creación de un grupo de trabajo para la actualización, revisión y modificación de las normas responsable de la presentación para su aprobación por la Dirección General de Política Energética y Minas, de propuestas de actualización, revisión y modificación de las normas y protocolos de gestión del sistema gasista.

De esta manera, la Dirección General establece las líneas a seguir, de manera que en este anexo se indican los puntos considerados más significativos para el tema que nos atañe, obtenidos del Protocolo de detalle PD-01 «medición, calidad y odorización de gas».



## 1. Objeto

El presente protocolo de detalle tiene como objeto desarrollar la Norma de Gestión Técnica del Sistema Gasista NGTS-05 «Medición».

Para ello, se definen conceptos y procedimientos relacionados con la medición, la calidad y la odorización del gas natural, de los gases manufacturados, y de los gases procedentes de fuentes no convencionales, tales como el biogás, el gas obtenido a partir de la biomasa u otros tipos de gas, siempre y cuando resulte técnicamente posible y seguro inyectar tales gases en las redes de transporte y distribución de gas natural.

## 3. Condiciones generales

Todas las obligaciones y responsabilidades asociadas al correcto funcionamiento y control metrológico de los equipos e instalaciones de medición, análisis y odorización, así como aquellas relacionadas con su mantenimiento, reparación y/o sustitución en su caso, junto con la seguridad exigible para los equipos e instalaciones involucradas, corresponderán y serán asumidas por los titulares de los mismos, según lo establecido en la normativa legal vigente.

### 3.4. Disposiciones normativas y normas aplicables en medición, calidad y odorización de gas

El Gestor Técnico del Sistema (GTS) publicará y mantendrá actualizado en su página web el listado de disposiciones normativas y normas (UNE-EN y otras) en vigor, aplicables a la medición, calidad y odorización de gas y sus equipos, habilitando la descarga de aquellos documentos que sean de acceso libre y gratuito. Asimismo, recopilará de forma comprensible para el consumidor aquella información relevante contenida en ella.

## 5. Análisis de calidad

### 5.1. Responsabilidad de los agentes

#### 5.1.2. Calidad del gas

Los usuarios del Sistema Gasista que introduzcan gas serán los responsables de su calidad y del cumplimiento de las especificaciones recogidas en este protocolo de detalle. Además, los usuarios que inyecten en el Sistema Gasista gases manufacturados o gases procedentes de fuentes no convencionales, tales como el

biogás, el gas obtenido a partir de la biomasa u otros tipos de gas, deberán justificar, mediante certificación emitida por los organismos competentes correspondientes, que el gas aportado cumple las especificaciones establecidas en el apartado 5.2, para su entrada en la red de transporte.

Adicionalmente, la introducción de gases producidos mediante procesos de digestión microbiana estará condicionada a la evaluación, por parte del usuario, del riesgo que los microorganismos y otros posibles componentes minoritarios de estos gases puedan representar para la salud de las personas o para la integridad de las instalaciones o aparatos de consumo.

## 5.2. Especificaciones de calidad del gas

El gas entregado al consumidor no deberá contener partículas de polvo u otras impurezas en cantidades superiores a las habituales y que pudieran dañar las instalaciones. Todo el gas natural introducido en los puntos de entrada del Sistema Gasista deberá cumplir con las especificaciones de calidad de la siguiente tabla.

Propiedad (*)	Unidad	Mínimo	Máximo
Índice de Wobbe	kWh/m <sup>3</sup>	13,403	16,058
PCS	kWh/m <sup>3</sup>	10,26	13,26
Densidad relativa	-	0,555	0,700
S total	mg/m <sup>3</sup>	-	50
H <sub>2</sub> S + COS (como S)	mg/m <sup>3</sup>	-	15
RSH (como S)	mg/m <sup>3</sup>	-	17
O <sub>2</sub>	mol %	-	0,01
CO <sub>2</sub>	mol %	-	2,5
H <sub>2</sub> O (Punto de rocío)	°C a 70 bar (a)	-	+2
HC (Punto de rocío)	°C a 1-70 bar (a)	-	+5
Polvo / Partículas	-	Técnicamente puro	

(\*) Tabla expresada en las siguientes condiciones de referencia: [0°C, V(0°C; 1,01325 bar)].

*Especificaciones de calidad del gas introducido en el Sistema Gasista  
(Datos: BOE-A-2011-15496)*

Junto con las características anteriores, los gases procedentes de fuentes no convencionales, tales como el biogás, el gas obtenido a partir de biomasa u otro tipo de gas producido mediante procesos de digestión microbiana, deberán cumplir con las especificaciones de calidad de la siguiente tabla:

Propiedad (*)	Unidad	Mínimo	Máximo
Metano (CH <sub>4</sub> )	mol %	95	-
CO	mol %	-	2
H <sub>2</sub>	mol %	-	5
Compuestos Halogenados: Flúor y Cloro	mg/m <sup>3</sup>	-	101
Amoniaco	mg/m <sup>3</sup>	-	3
Mercurio	µg/m <sup>3</sup>	-	1
Siloxanos	mg/m <sup>3</sup>	-	10
Benceno, Tolueno, Xileno (BTX)	mg/m <sup>3</sup>	-	500
Microorganismos	-	Técnicamente puro	
Polvo / Partículas	-	Técnicamente puro	

(\*) Tabla expresada en las siguientes condiciones de referencia: [0°C, V(0°C; 1,01325 bar)].

*Especificaciones de calidad del gas procedente de fuentes no convencionales introducido en el Sistema Gasista (BOE-A-2011-15496)*

En el caso del biogás, se aceptará la inyección de biogás en la red con un contenido de O<sub>2</sub> hasta el 0,3 mol % siempre que concurren simultáneamente las siguientes circunstancias en el punto de inyección:

- El contenido en CO<sub>2</sub> no deberá superar en ningún momento el 2 mol %.
- El punto de rocío de agua no deberá superar en ningún momento los menos ocho grados centígrados (-8 °C).
- El volumen de inyección de biogás en la red de transporte troncal nunca excederá de 5.000 m<sup>3</sup>/h (en condiciones de referencia). Para volúmenes mayores y en todo caso para el resto de puntos de entrada al sistema gasista, el volumen máximo de inyección de biogás se determinará para cada caso concreto en función de la calidad y el volumen del gas vehiculado de la red a la que se conecte, por el titular de la misma y se comunicará a la Dirección General de Política Energética y Minas, al GTS y a la Comisión Nacional de Energía.



## B.2. Hojas de seguridad

Se adjuntan las Fichas Internacionales de Seguridad Química para los compuestos con mayor relevancia en este estudio:



METANO		ICSC: 0291 Febrero 2000	
CAS: 74-82-8      Hidruro de metilo RTECS: PA1490000      CH <sub>4</sub> NU: 1971      Masa molecular: 16.0 CE Índice Anexo I: 601-001-00-4 CE / EINECS: 200-812-7			
TIPO DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS AGUDOS / SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS / LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Extremadamente inflamable.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar.	Cortar el suministro; si no es posible y no existe riesgo para el entorno próximo, dejar que el incendio se extinga por sí mismo; en otros casos apagar con agua pulverizada, polvo seco, dióxido de carbono.
EXPLOSIÓN	Las mezclas gas/aire son explosivas.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. Utilícense herramientas manuales no generadoras de chispas.	En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua. Combatir el incendio desde un lugar protegido.
EXPOSICIÓN			
Inhalación	Asfixia. Ver Notas.	Ventilación. A altas concentraciones protección respiratoria.	Aire limpio, reposo. Respiración artificial si estuviera indicada. Proporcionar asistencia médica.
Piel	EN CONTACTO CON LÍQUIDO: CONGELACIÓN.	Guantes aislantes del frío.	EN CASO DE CONGELACIÓN: aclarar con agua abundante, NO quitar la ropa. Proporcionar asistencia médica.
Ojos	EN CONTACTO CON LÍQUIDO: CONGELACIÓN.	Gafas ajustadas de seguridad	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
Ingestión			
DERRAMES Y FUGAS		ENVASADO Y ETIQUETADO	
¡Evacuar la zona de peligro! Consultar a un experto. Ventilar. Eliminar toda fuente de ignición. Protección personal: equipo autónomo de respiración. NO verter NUNCA chorros de agua sobre el líquido.		Clasificación UE Símbolo: F+ R: 12 S: (2)-9-16-33 Clasificación NU Clasificación de Peligros NU: 2.1	
RESPUESTA DE EMERGENCIA		ALMACENAMIENTO	
Ficha de Emergencia de Transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-20G1F Código NFPA: H1; F4; R0;		A prueba de incendio. Mantener en lugar fresco. Ventilación a ras del suelo y techo.	
Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © CE, IPCS, 2005			
			



METANO		ICSC: 0291
<b>DATOS IMPORTANTES</b>		
<b>ESTADO FÍSICO; ASPECTO</b> Gas licuado o comprimido incoloro e inodoro.	<b>VÍAS DE EXPOSICIÓN</b> La sustancia se puede absorber por inhalación.	
<b>PELIGROS FÍSICOS</b> El gas es más ligero que el aire.	<b>RIESGO DE INHALACIÓN</b> Al producirse pérdidas en zonas confinadas, este gas puede originar asfixia por disminución del contenido de oxígeno en el aire.	
<b>LÍMITES DE EXPOSICIÓN</b> TLV: (Hidrocarburos Alifáticos Alcanos (C1-C4), gases) 1000 ppm (como TWA) (ACGIH 2005). MAK no establecido.	<b>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN</b> La evaporación rápida del líquido puede producir congelación.	
<b>PROPIEDADES FÍSICAS</b>		
Punto de ebullición: -161°C Punto de fusión: -183°C Solubilidad en agua, ml/100 ml a 20°C: 3.3 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 0.6	Punto de inflamación: gas inflamable Temperatura de autoignición: 537°C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 5-15 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 1.09	
<b>DATOS AMBIENTALES</b>		
<b>NOTAS</b>		
Densidad del líquido en el punto de ebullición: 0.42 kg/l. Altas concentraciones en el aire producen una deficiencia de oxígeno con riesgo de pérdida de conocimiento o muerte. Comprobar el contenido de oxígeno antes de entrar en la zona. Con el fin de evitar la fuga de gas en estado líquido, girar la botella que tenga un escape manteniendo arriba el punto de escape. Una vez utilizado para la soldadura, cerrar la válvula; verificar regularmente el estado de la tubería, etc., y comprobar si existen escapes utilizando agua y jabón. Las medidas mencionadas en la sección PREVENCIÓN son aplicables a la producción, llenado de botellas y almacenamiento del gas. Otro número NU: 1972 (líquido refrigerado), clase de peligro: 2.1. Esta ficha ha sido parcialmente actualizada en octubre de 2005: ver Respuesta de Emergencia		
<b>INFORMACIÓN ADICIONAL</b>		
Límites de exposición profesional (INSHT 2012): VLA-ED: (como Hidrocarburos alifáticos alcanos (C1-C4) y sus mezclas, gases) 1000 ppm		
<b>NOTA LEGAL</b>	Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.	
© IPCS, CE 2005		



<b>DIÓXIDO DE CARBONO</b>		<b>ICSC: 0021</b>	
		<b>Octubre 2006</b>	
Gas ácido carbónico		Anhídrido carbónico	
<b>CAS:</b>	124-38-9	<b>CO<sub>2</sub></b>	
<b>RTECS:</b>	FF6400000	<b>Masa molecular:</b> 44,0	
<b>NU:</b>	1013		
<b>CE / EINECS:</b>	204-696-9		
<b>TIPO DE PELIGRO / EXPOSICIÓN</b>	<b>PELIGROS AGUDOS / SÍNTOMAS</b>	<b>PREVENCIÓN</b>	<b>PRIMEROS AUXILIOS / LUCHA CONTRA INCENDIOS</b>
<b>INCENDIO</b>	No combustible.		En caso de incendio en el entorno: están permitidos todos los agentes extintores.
<b>EXPLOSIÓN</b>	¡Los envases pueden arder en un incendio!		En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua. Combatir el incendio desde un lugar protegido.
<b>EXPOSICIÓN</b>			
<b>Inhalación</b>	Vértigo. Dolor de cabeza. Presión sanguínea elevada. Ritmo cardíaco acelerado. Asfixia. Pérdida del conocimiento.	Ventilación.	Aire limpio, reposo. Respiración artificial si estuviera indicada. Proporcionar asistencia médica.
<b>Piel</b>	EN CONTACTO CON LÍQUIDO: CONGELACIÓN.	Guantes aislantes del frío. Traje de protección.	EN CASO DE CONGELACION: aclarar con agua abundante, NO quitar la ropa. Proporcionar asistencia médica.
<b>Ojos</b>	En contacto con líquido: congelación.	Gafas ajustadas de seguridad o pantalla facial.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
<b>Ingestión</b>			
<b>DERRAMES Y FUGAS</b>		<b>ENVASADO Y ETIQUETADO</b>	
Protección personal: equipo autónomo de respiración. Ventilar. NO verter NUNCA chorros de agua sobre el líquido.		<b>Clasificación NU</b> Clasificación de Peligros NU: 2.2 <b>Clasificación GHS</b> Atención Puede ser nocivo si se inhala. Contiene un gas refrigerado; puede provocar quemaduras o lesiones criogénicas.	
<b>RESPUESTA DE EMERGENCIA</b>		<b>ALMACENAMIENTO</b>	
Ficha de Emergencia de Transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-20S1013 o 20G2A		A prueba de incendio, si está en local cerrado. Mantener en lugar fresco. Ventilación a ras del suelo.	
<b>IPCS</b> International Programme on Chemical Safety			
Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © IPCS, CE 2007			



DIÓXIDO DE CARBONO		ICSC: 0021
<b>DATOS IMPORTANTES</b>		
<b>ESTADO FÍSICO; ASPECTO:</b> Gas licuado comprimido, incoloro e inodoro.	<b>VÍAS DE EXPOSICIÓN:</b> La sustancia se puede absorber por inhalación.	
<b>PELIGROS FÍSICOS:</b> El gas es más denso que el aire y puede acumularse en las zonas más bajas produciendo una deficiencia de oxígeno. A velocidades elevadas pueden generarse cargas electrostáticas y puede inflamarse cualquier mezcla explosiva presente. Las pérdidas de líquido condensan formando hielo seco extremadamente frío.	<b>RIESGO DE INHALACIÓN:</b> Al producirse pérdidas en zonas confinadas, este líquido se evapora muy rápidamente originando una saturación total del aire con grave riesgo de asfixia.	
<b>PELIGROS QUÍMICOS:</b> La sustancia se descompone al calentarla intensamente, por encima 2000 °C produciendo monóxido de carbono tóxico.	<b>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN:</b> La evaporación rápida del líquido puede producir congelación. La inhalación a niveles elevados puede originar pérdida de conciencia. Asfixia.	
<b>LÍMITES DE EXPOSICIÓN:</b> TLV: 5000 ppm como TWA, 30000 ppm como STEL; (ACGIH 2006). MAK: 5000 ppm, 9100 mg/m <sup>3</sup> ; Categoría de limitación de pico: II(2); (DFG 2006).	<b>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA:</b> La sustancia puede afectar al metabolismo.	
<b>PROPIEDADES FÍSICAS</b>		
Punto de sublimación: -79 °C Solubilidad en agua, ml/100 ml a 20 °C: 88 Presión de vapor, kPa a 20 °C: 5720 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1,5	Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 0,83	
<b>DATOS AMBIENTALES</b>		
<b>NOTAS</b>		
El dióxido de carbono se libera en muchos procesos de fermentación (vino, cerveza, etc.) y es un componente mayoritario en los gases de combustión. Altas concentraciones en el aire producen una deficiencia de oxígeno con riesgo de pérdida de conocimiento o muerte. Comprobar el contenido de oxígeno antes de entrar en la zona. A concentraciones tóxicas no hay alerta por el olor. Con el fin de evitar la fuga de gas en estado líquido, girar la botella que tenga un escape manteniendo arriba el punto de escape. Otros números de clasificación NU para el transporte son: NU 1845 dióxido de carbono, sólido (Hielo seco); NU 2187 dióxido de carbono líquido refrigerado.		
<b>INFORMACIÓN ADICIONAL</b>		
Límites de exposición profesional (INSHT 2011): VLA-ED: 5000 ppm; 9150 mg/m <sup>3</sup> Notas: Agente químico que tiene establecido un valor límite indicativo por la UE.		
<b>Nota legal</b>	Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.	
© IPCS, CE 2007		



<b>SULFURO DE HIDRÓGENO</b>		<b>ICSC: 0165</b> Abril 2000	
CAS: 7783-06-4      Hidruro de azufre RTECS: MX1225000      Ácido sulfhídrico NU: 1053      H <sub>2</sub> S CE Índice Anexo I: 016-001-00-4      Masa molecular: 34.1 CE / EINECS: 231-977-3			
TIPO DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS AGUDOS / SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS / LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Extremadamente inflamable.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar.	Cortar el suministro; si no es posible y no existe riesgo para el entorno próximo, dejar que el incendio se extinga por sí mismo; en otros casos apagar con agua pulverizada, polvo seco, dióxido de carbono.
EXPLOSIÓN	Las mezclas gas/aire son explosivas.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. Evitar la generación de cargas electrostáticas (p. ej., mediante conexión a tierra) si aparece en estado líquido. NO utilizar aire comprimido para llenar, vaciar o manipular.	En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua.
EXPOSICIÓN		¡EVITAR TODO CONTACTO!	¡CONSULTAR AL MÉDICO EN TODOS LOS CASOS!
Inhalación	Dolor de cabeza. Vértigo. Tos. Dolor de garganta. Náuseas. Dificultad respiratoria. Pérdida del conocimiento. Síntomas no inmediatos (ver Notas).	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo. Posición de semiincorporado. Respiración artificial si estuviera indicada. No aplicar respiración boca a boca. Proporcionar asistencia médica.
Piel	EN CONTACTO CON LÍQUIDO: CONGELACIÓN.	Guantes aislantes del frío.	EN CASO DE CONGELACIÓN: aclarar con agua abundante, NO quitar la ropa. Proporcionar asistencia médica.
Ojos	Enrojecimiento. Dolor. Quemaduras profundas graves.	Gafas ajustadas de seguridad o protección ocular combinada con protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
Ingestión		No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	
<b>DERRAMES Y FUGAS</b>		<b>ENVASADO Y ETIQUETADO</b>	
¡Evacuar la zona de peligro! Consultar a un experto. Eliminar toda fuente de ignición. Ventilar. Eliminar el gas con agua pulverizada. Protección personal: traje hermético de protección química, incluyendo equipo autónomo de respiración.		Clasificación UE Símbolo: F+, T+, N R: 12-26-50 S: (1/2)-9-16-36-38-45-61 Clasificación NU Clasificación de Peligros NU: 2.3 Riesgos Subsidiarios de las NU: 2.1	
<b>RESPUESTA DE EMERGENCIA</b>		<b>ALMACENAMIENTO</b>	
Ficha de Emergencia de Transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-20G2TF o 20S1053 Código NFPA: H4; F4; R0;		A prueba de incendio. Separado de oxidantes fuertes. Mantener en lugar fresco. Mantener en lugar bien ventilado. Instalar sistema de vigilancia con alarma continuo.	
Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © CE, IPCS, 2005			
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div style="text-align: left;"> <p><b>IPCS</b> International Programme on Chemical Safety</p> </div> <div style="text-align: center;"> </div> <div style="text-align: right;"> <p>INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO</p> </div> </div>			



SULFURO DE HIDRÓGENO		ICSC: 0165
<b>DATOS IMPORTANTES</b>		
<b>ESTADO FÍSICO; ASPECTO</b> Gas licuado comprimido incoloro, de olor característico a huevos podridos.	<b>VÍAS DE EXPOSICIÓN</b> La sustancia se puede absorber por inhalación.	
<b>PELIGROS FÍSICOS</b> El gas es más denso que el aire y puede extenderse a ras del suelo; posible ignición en punto distante. Como resultado del flujo, agitación, etc., se pueden generar cargas electrostáticas.	<b>RIESGO DE INHALACIÓN</b> Al producirse una pérdida de gas, se alcanza muy rápidamente una concentración nociva de éste en el aire.	
<b>PELIGROS QUÍMICOS</b> El calentamiento intenso puede originar combustión violenta o explosión. La sustancia se descompone al arder, produciendo gas tóxico (óxidos de azufre). Reacciona violentamente con oxidantes fuertes, originando peligro de incendio y explosión. Ataca a metales y algunos plásticos.	<b>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN</b> La sustancia irrita los ojos y el tracto respiratorio. La sustancia puede afectar al sistema nervioso central. La exposición puede producir pérdida del conocimiento. La exposición puede producir la muerte. La inhalación del gas puede originar edema pulmonar (ver Notas). Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata. Se recomienda vigilancia médica. La evaporación rápida del líquido puede producir congelación.	
<b>LÍMITES DE EXPOSICIÓN</b> TLV: 10 ppm como TWA; 15 ppm como STEL (ACGIH 2004). MAK: 5 ppm, 7.1 mg/m <sup>3</sup> ; Categoría de limitación de pico: I(2); Riesgo para el embarazo: grupo C (DFG 2006).		
<b>PROPIEDADES FÍSICAS</b>		
Punto de ebullición: -60°C Punto de fusión: -85°C Solubilidad en agua, g/100 ml a 20°C: 0.5 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1.19	Punto de inflamación: gas inflamable Temperatura de autoignición: 260°C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 4.3-46	
<b>DATOS AMBIENTALES</b>		
La sustancia es muy tóxica para los organismos acuáticos.		
<b>NOTAS</b>		
Los síntomas del edema pulmonar no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son, por ello, imprescindibles. En caso de envenenamiento con esta sustancia es necesario realizar un tratamiento específico; así como disponer de los medios adecuados junto a las instrucciones correspondientes. La sustancia bloquea el sentido del olfato. La alerta por el olor cuando se supera el límite de exposición es insuficiente. Esta ficha ha sido parcialmente actualizada en octubre de 2004: ver Clasificación UE, Respuesta de Emergencia, y en octubre de 2006: ver Límites de exposición.		
<b>INFORMACIÓN ADICIONAL</b>		
Límites de exposición profesional (INSHT 2012): VLA-ED: 5 ppm; 7 mg/m <sup>3</sup> VLA-EC: 10 ppm, 14 mg/m <sup>3</sup> Notas: agente químico que tiene establecido un valor límite indicativo por la UE.		
<b>NOTA LEGAL</b>	Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.	
© IPCS, CE 2005		

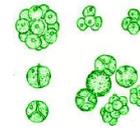
### B.3. First International Conference on Bioenergy and Climate Change



Universidad de Valladolid

## 1<sup>st</sup> International Conference on Bioenergy & Climate Change

Towards a Sustainable Development SORIA - Spain



# BIOGAS UPGRADING IN CLOSED TUBULAR PHOTOBIOREACTOR

Alma Toledo-Cervantes, Raúl Muñoz\*, Tamara Morales, Raquel Lebrero.

Department of Chemical Engineering and Environmental Technology, University of Valladolid, E-mail: almatolecerv@gmail.com

### Introduction and Objective

Biogas typically contains 40-75% of CH<sub>4</sub>, 25-55% of CO<sub>2</sub>, 0-2% of H<sub>2</sub>S and other compounds at trace level concentrations. Removal of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S from biogas is required to increase its energy content and reduce transportation and compression costs. Traditional physical-chemical processes are costly techniques that entail high energy and/or chemicals consumption rates. In this context, photobioreactors based on algal-bacterial symbiosis (Figure 1) constitute a cost-effective, environmentally friendly technology capable of removing both contaminants from biogas.

This work assessed the simultaneous removal of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S from biogas while producing high-value algal biomass.

### Materials and Methods

The experimental system (Figure 2) consisted of a 110 L closed tubular photobioreactor (PBR) interconnected to a mixing chamber and an absorption column (AC). A set of LED lamps provided an irradiance of ~1100 μmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> (12/12h light/dark cycle) which mimicked sun irradiance.

- PBR recirculation velocity: 0.5 m s<sup>-1</sup>
- Influent: 2.2 ± 0.1 L d<sup>-1</sup>
- Temperature: 25 ± 3 °C
- Synthetic biogas flow rate: 30 mL min<sup>-1</sup>
- Biogas supply: 12 h (during light cycle)
- L/G ratio = 10

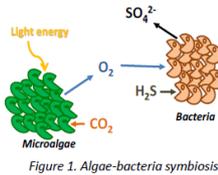


Figure 1. Algae-bacteria symbiosis

CO<sub>2</sub> is consumed by microalgae during the photosynthetic period. Microalgae release the O<sub>2</sub> needed by aerobic H<sub>2</sub>S oxidizing bacteria to completely remove H<sub>2</sub>S from biogas.

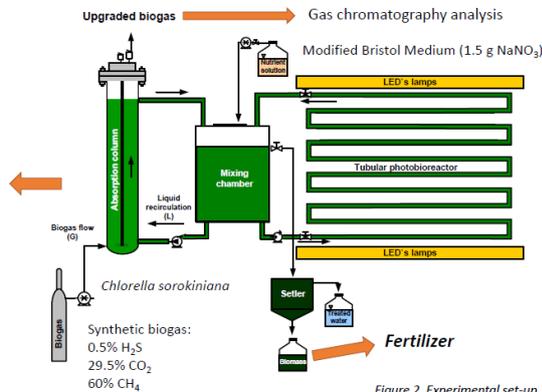


Figure 2. Experimental set-up

### Abiotic CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S removal test

A preliminary abiotic test was performed to determine the liquid to biogas flow rate (L/G) ratio that maximized the CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S removal efficiency (RE) while minimizing the O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> desorption from the cultivation broth.

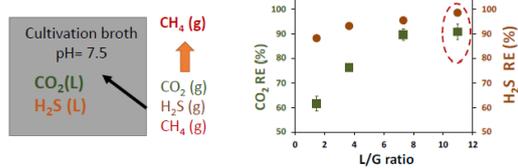


Figure 3. CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S removal efficiencies at different L/G ratio

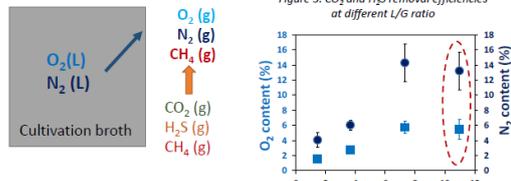


Figure 4. O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> content in the upgraded biogas at different L/G ratio

At L/G = 11  
~91% H<sub>2</sub>S removal  
98.6% CO<sub>2</sub> removal

CH<sub>4</sub> content ~ 85% resulted from the high N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> content in the upgraded biogas at high L/G ratios (Figure 4) or from the low CO<sub>2</sub> removal at low L/G ratio (Figure 5)

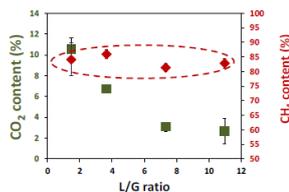


Figure 5. CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> content in the upgraded biogas at different L/G ratio

### PBR operation

- ✓ L/G = 11
- ✓ 12 h gas supply
- ✓ 99% H<sub>2</sub>S RE
- ✓ 99% CO<sub>2</sub> RE
- ✓ Productivity 3.6 g d<sup>-1</sup>

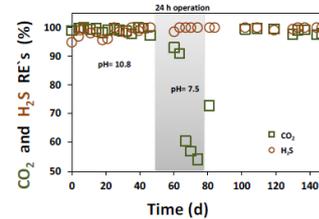


Figure 6. CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S removal efficiencies

Upgraded biogas ~85% CH<sub>4</sub>

- ✓ Productivity 5.5 g d<sup>-1</sup>
- ✓ Low CO<sub>2</sub> RE
- ✓ 24 h gas supply

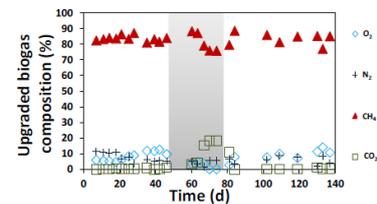


Figure 7. Upgraded biogas composition

### Conclusions

This study confirmed the potential of photosynthetic biogas upgrading to support a cost-efficient bio-methane production coupled to algal-biomass production. An almost complete removal of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> was accomplished.

However, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> desorption from the cultivation broth still represents an important limitation of this technology.

### Acknowledgments

