



**Universidad  
Zaragoza**

## Trabajo Fin de Grado

Recuperación de fósforo y obtención de sólidos adsorbentes a partir de lodo de EDAR mediante un proceso combinado de extracción ácida y pirólisis

Autor

Mónica Martínez López

Director/es

María Atienza Martínez  
Gloria Gea Galindo (ponente)

Escuela de Ingeniería y Arquitectura  
Junio, 2015





## DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

TRABAJOS DE FIN DE GRADO / FIN DE MÁSTER

D./D<sup>a</sup>. Mónica Martínez López

con nº de DNI 72892143Z en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster) Grado \_\_\_\_\_, (Título del Trabajo)

Recuperación de fósforo y obtención de sólidos adsorbentes a partir de lodo de EDAR mediante un proceso combinado de extracción ácida y pirólisis.

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 26 de Junio de 2015

Fdo: Mónica Martínez López



## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar me gustaría agradecer a María, mi directora en este TFG, toda su ayuda en la realización de este trabajo, por tener siempre la puerta abierta a mis dudas, por sus consejos y su paciencia a lo largo de todos estos meses.

También agradecerle a Gloria, ponente del trabajo, sus continuas aportaciones y mejoras así como sus correcciones en la redacción final de este trabajo.

A Olga Marín por facilitarme el trabajo en el laboratorio.

Por supuesto, a mis amigos y compañeros de la carrera, en especial a mis compañeras de nave, porque gracias a ellas estos meses han sido menos duros.

Por último, quiero dar las gracias a mi familia, en especial a mi madre, por ser un ejemplo a seguir, por todo su apoyo y cariño, no solo en el desarrollo de este Trabajo, también a lo largo de todos estos años de estudio.

Muchas gracias a todos.



## **Recuperación de fósforo y obtención de sólidos adsorbentes a partir de lodo de EDAR mediante un proceso combinado de extracción ácida y pirólisis.**

### **RESUMEN**

El fósforo (P) es un elemento esencial y la principal fuente de fósforo es la roca fosfática, que es un recurso no renovable y se estima que en 70-175 años podría agotarse. La mayor parte del P empleado en agricultura se recupera en las aguas residuales urbanas. En las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) el P se debe eliminar del agua por lo que se concentra en los lodos de EDAR. Por otro lado, el lodo de EDAR es un residuo que debe gestionarse de forma adecuada. Dentro de los procesos de valorización para gestionar estos lodos, se encuentra el tratamiento termoquímico mediante pirólisis, proceso por el cual se pueden obtener sólidos adsorbentes. Para mejorar las propiedades como adsorbente del sólido obtenido, puede ser necesaria una etapa de activación previa a la pirólisis, etapa que puede consistir en un proceso de impregnación con ácido. En este Trabajo Fin de Grado se plantea la posibilidad de recuperar el fósforo contenido en el lodo de EDAR mediante su extracción con ácido sulfúrico y a su vez activar el sólido para la posterior obtención de sólidos adsorbentes mediante pirólisis.

El método desarrollado en el presente Trabajo se centra en determinar cómo afectan las condiciones de extracción, en concreto el tiempo de impregnación y la relación sólido:líquido (S:L), a la cantidad de P extraída del lodo de EDAR, y también en estudiar el efecto de las condiciones de extracción y la temperatura de pirólisis a los productos de la pirólisis. En primer lugar se lleva a cabo la extracción del fósforo contenido en el lodo de EDAR mediante la impregnación de dicho lodo con ácido sulfúrico. Una vez transcurrido el tiempo de impregnación, se separan las fases y se analiza la cantidad de P recuperado. En segundo lugar, se seca el sólido para pirolizarlo en un reactor de lecho fijo bajo atmósfera de nitrógeno. Se ha llevado a cabo un análisis de las propiedades de los productos obtenidos durante la pirólisis, en especial se estudia la superficie específica BET del *char* de pirólisis. Para completar el análisis, se han determinado también los rendimientos a *char*, a gases no condensables, a dióxido de carbono y a sulfuro de hidrógeno. Además, se ha determinado el poder calorífico (PCI) del gas no condensable.

Los resultados obtenidos en este Trabajo muestran que para tiempos de impregnación elevados y altas relaciones S:L, se consigue extraer prácticamente todo el fósforo inorgánico contenido en el lodo de EDAR. Asimismo, se han obtenido sólidos adsorbentes cuya área superficial BET varía entre 125-225 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Los estudios bibliográficos demuestran que estos sólidos se pueden emplear para eliminar H<sub>2</sub>S por adsorción.



# ÍNDICE GENERAL

## MEMORIA

1	INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
2	MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES .....	6
2.1	Material: lodo de EDAR .....	6
2.2	Experimentos extracción de fósforo .....	8
2.2.1	Descripción de la instalación y del procedimiento experimental .....	8
2.2.2	Caracterización de productos.....	9
2.3	Experimentos de pirólisis .....	10
2.3.1	Descripción de la instalación experimental .....	10
2.3.2	Procedimiento experimental.....	12
2.3.3	Caracterización de productos.....	13
2.4	Planificación experimental.....	17
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	21
3.1	Resultados y discusión de los experimentos de extracción de fósforo .....	21
3.2	Resultados y discusión de los experimentos de pirólisis .....	23
3.2.1	Rendimiento a <i>char</i> .....	24
3.2.2	Rendimiento a gas.....	28
3.2.3	Área superficial BET.....	29
3.2.4	Rendimiento a dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ).....	32
3.2.5	Rendimiento a sulfuro de hidrógeno (H <sub>2</sub> S) .....	33
3.2.1	Poder calorífico inferior de gas .....	34
4	CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO .....	39
5	NOMENCLATURA.....	41
6	BIBLIOGRAFÍA.....	42

## ANEXOS

ANEXO I. ANTECEDENTES .....	47
I.1 Lodos de EDAR .....	47
I.1.1 Legislación aplicable a los lodos de EDAR .....	49
I.1.2 Gestión de los lodos de EDAR .....	50
I.2 Pirólisis .....	52
I.2.1 Pirólisis convencional para la producción de sólidos adsorbentes .....	53
I.3 El fósforo .....	55
I.3.1 Alternativas para la recuperación de fósforo.....	56
ANEXO II. MATERIALES E INSTALACIONES EXPERIMENTALES .....	59
II.1 Material: lodo de EDAR .....	59
II.2 Experimentos de extracción de fósforo .....	60
II.3 Experimentos de pirólisis .....	63
ANEXO III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	68
III.1 Experimentos de extracción de fósforo .....	68
III.1.1 Procedimiento experimental.....	68
III.1.2 Método de cuantificación del P extraído .....	69
III.2 Experimentos de pirólisis .....	70
III.2.1 Procedimiento experimental.....	70

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Análisis inmediato de la muestra de lodo de EDAR.....	6
Tabla 2. Análisis elemental y contenido en P de la muestra de lodo de EDAR.....	7
Tabla 3. Caracterización de las cenizas de la muestra de lodo de EDAR. ....	7
Tabla 4. Relación entre niveles y factores para los experimentos de impregnación y extracción ácida. ....	18
Tabla 5. Relación entre niveles y factores para los experimentos de pirólisis.....	19
Tabla 6. Planificación de experimentos. ....	20
Tabla 7. Resultados obtenidos en los experimentos de extracción de P. ....	21
Tabla 8. Resultados obtenidos en los experimentos de pirólisis. ....	24
Tabla I-1. Clasificación de los procesos de pirólisis.....	53

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema del sistema experimental de extracción de fósforo. ....	8
Figura 2. Estado de la muestra a) previamente a la centrifugación y b) posteriormente a la centrifugación. ....	9
Figura 3. Esquema de la instalación experimental de pirólisis. ....	11
Figura 4. Distribución geométrica del diseño factorial 2 <sup>2</sup> . ....	18
Figura 5. Distribución geométrica del diseño factorial 2 <sup>3</sup> . ....	19
Figura 6. P extraído (%) en función del tiempo de impregnación para diferentes relaciones S:L. ....	22
Figura 7. $\eta_{char}$ en función de la temperatura de pirólisis para un tiempo de impregnación de 4 h. ....	25
Figura 8. $\eta_{char}$ en función de la temperatura de pirólisis para un tiempo de impregnación de 14 h. ....	25
Figura 9. $\eta_{char}$ en función de la temperatura de pirólisis para un tiempo de impregnación de 24 h. ....	26
Figura 10. $\eta_{char}$ en función del tiempo de impregnación para una temperatura de pirólisis de 550 °C. ....	26
Figura 11. $\eta_{char}$ en función del tiempo de impregnación para una temperatura de pirólisis de 700 °C. ....	27
Figura 12. $\eta_{char}$ en función del tiempo de impregnación para una temperatura de pirólisis de 850 °C. ....	27
Figura 13. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre el rendimiento a <i>char</i> a 550 °C. ....	28
Figura 14. $\eta_{gas}$ en función de la temperatura de pirólisis. ....	29
Figura 15. Superficie específica BET en función de la temperatura de pirólisis para diferentes relaciones S:L. ....	30
Figura 16. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre la superficie específica BET a 550 °C. ....	31
Figura 17. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre la superficie específica BET a 700 °C. ....	31
Figura 18. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre la superficie específica BET a 850 °C. ....	32
Figura 19. Rendimiento a CO <sub>2</sub> en función de la temperatura de pirólisis. ....	33
Figura 20. Rendimiento a H <sub>2</sub> S en función del tiempo de impregnación para diferentes relaciones S:L. ....	34
Figura 21. PCI del gas en función la temperatura de pirólisis para un tiempo de impregnación de 4 h. ....	35
Figura 22. PCI del gas en función la temperatura de pirólisis para un tiempo de impregnación de 14 h. ....	35
Figura 23. PCI del gas en función la temperatura de pirólisis para un tiempo de impregnación de 24 h. ....	36

Figura 24. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre el PCI del gas a 550 °C. ....	37
Figura 25. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre el PCI del gas a 700 °C. ....	37
Figura 26. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre el PCI del gas a 850 °C. ....	38
Figura I-1. Esquema general del proceso de depuración de una EDAR. ....	49
Figura II-1. Esquema del procedimiento de cuantificación del fósforo total e inorgánico. ....	59
Figura II-2. Esquema del sistema experimental de extracción de fósforo. ....	60
Figura II-3. Centrífuga. ....	61
Figura II-4. Fotómetro. ....	62
Figura II-5. Kit <i>visocolor® ECO Phosphate</i> . ....	63
Figura II-6. Instalación experimental de pirólisis. ....	63
Figura II-7. Horno. ....	65
Figura II-8. Sistema de recogida de condensados. ....	66
Figura II-9. Micro-GC. ....	67
Figura III-1. Fases obtenidas tras la centrifugación. ....	69



# MEMORIA

---



# 1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El presente Trabajo Fin de Grado, titulado "Recuperación de fósforo y obtención de sólidos adsorbentes a partir de lodos de EDAR mediante un proceso combinado de extracción ácida y pirólisis" ha sido realizado en el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza. Este grupo trabaja, entre otras líneas de investigación, en la valorización de residuos mediante procesos termoquímicos. El presente Trabajo se enmarca en una línea de investigación centrada en desarrollar estrategias de valorización de materia orgánica residual basadas en pirólisis.

El fósforo (P) es un elemento esencial de los vegetales y por tanto, las plantas lo necesitan para su crecimiento. La principal fuente de fósforo es la roca fosfática, nombre genérico con el que se denomina a los diferentes minerales que contienen fosfatos. Es un recurso no renovable y se estima que en 70-175 años las reservas de fósforo podrían estar agotadas. Las reservas de roca fosfática están localizadas en muy pocos países. En 2010, aproximadamente el 66% de la roca fosfática se concentraba en 3 países: Marruecos (incluyendo el oeste del Sahara), China y Estados Unidos. En 2011 el 80% de la exportación mundial de fósforo provenía del continente africano, principalmente de Marruecos (40%), Siria (23%) y Jordania (13%). Esta distribución, junto con los problemas políticos que le acompañan, es la razón del elevado coste y de las complicaciones de la exportación [1].

Actualmente, más del 90% del uso de los recursos de fósforo se destina a la agricultura, para la fabricación de fertilizantes [2]. El consumo de fósforo para fertilizantes en Europa es de aproximadamente 1100 kt al año. La roca fosfática tiene un contenido en fósforo que suele estar entre el 13% y el 17,5% en peso [3], por lo que harían falta entre 6300 kt y 8500 kt de roca fosfática para cubrir dicha demanda. Las industrias dedicadas a la fabricación de los fertilizantes reconocen que la calidad de las reservas de fósforo está decayendo mientras que el coste de la extracción, del procesado y del transporte es cada vez mayor [1].

La demanda de fósforo en los países de Europa y Norte América se ha estabilizado e incluso podría disminuir, ya que se ha sobrepasado el límite crítico de fósforo en los suelos y por ello ahora sólo se requieren pequeñas cantidades para reemplazar lo que se ha consumido durante la cosecha. Sin embargo, en las economías emergentes, tales como las que se prevén en Asia, tanto la demanda absoluta como la demanda per cápita de fósforo irá aumentando con los años [2].

Debido a los problemas descritos, relacionados con la calidad y la disponibilidad de la roca fosfática, es necesario desarrollar métodos para reciclar el fósforo. La recuperación de fósforo puede llevarse a cabo a partir de desechos de origen humano o animal. Sin embargo, la aplicación directa de estos desechos sobre el suelo genera varios problemas, entre los que se encuentra la elevada concentración en metales pesados así como el contenido en compuestos biológicos peligrosos (medicamentos, hormonas, patógenos...). Para reducir la dependencia de los fertilizantes industriales y para prevenir la contaminación química y biológica del suelo derivada de la aplicación directa de los desechos sobre él, algunos gobiernos europeos han promocionado el desarrollo de nuevas tecnologías para reciclar fósforo a partir de las aguas residuales, de los lodos de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) y de los desechos animales [4]. El contenido en P de los lodos varía aproximadamente entre el 2-4% en masa, en función del lugar de origen y de los tratamientos aplicados. Los lodos de EDAR podrían proveer entre el 5,5% y el 11% de la cantidad de fósforo total requerido en Europa [5].

En el año 2010 se generaron en España 1.205.000 toneladas (en materia seca) de estos lodos [6]. Los lodos se caracterizan por tener una composición variable, que depende de la carga de contaminación del agua residual inicial y de los tratamientos a los cuales son sometidos. Los tratamientos del agua concentran la contaminación presente en el agua, y por tanto, los lodos contienen amplia diversidad de materias suspendidas o disueltas. Algunas de ellas con valor agronómico (materia orgánica, nitrógeno (N), fósforo (P) y potasio (K) y en menor cantidad calcio (Ca), magnesio (Mg) y otros micronutrientes esenciales para las plantas) y otras con potencial contaminante como los metales pesados, entre ellos cadmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), mercurio (Hg), níquel (Ni), plomo (Pb) y zinc (Zn), los patógenos, y los contaminantes orgánicos [7].

En España, el último Plan Nacional Integrado de Residuos (PNIR) (2008-2015) [8] recoge los objetivos a alcanzar en cuanto a la gestión de lodos. Este plan establece como principal vía de gestión la aplicación a suelos agrícolas (67%), seguida por otros tipos de valorización (18%), depósito en vertedero (12%) y la incineración (3%) [7]. Dentro de otros tipos de valorización podría encontrarse el tratamiento termoquímico mediante pirólisis, proceso de valorización que se analiza en este Trabajo. La pirólisis es la descomposición térmica de materiales orgánicos a temperaturas entre 500-1000 °C en atmósfera inerte produciendo vapores, formados por gases condensables y no condensables, y el producto sólido, llamado *char* [9]. Una de las aplicaciones del producto sólido de la pirólisis es como sólido adsorbente. Se han llevado a cabo diversos estudios sobre la activación química de los lodos de EDAR para producir sólidos adsorbentes

mediante pirólisis [10]. Por lo tanto, los lodos de EDAR son una fuente de fósforo al mismo tiempo que sirven como materia prima para la obtención de sólidos adsorbentes.

La mayor parte de los procesos de activación de lodos de EDAR se han realizado con ácidos (ácido ortofosfórico [11, 12] y ácido sulfúrico [12, 13]), pero también con bases (KOH [14]) y con  $ZnCl_2$  [12, 13]. En los procesos de activación con ácidos se utilizan ácidos concentrados ( $15 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  [11] o  $3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  [12, 13]), con ratios de impregnación de entre 1:0,75 y 1:2 (kg sólido: kg ácido) [11] y durante un tiempo de activación que varía entre 2 h y 24 h [11-13]. La activación se lleva a cabo a temperatura ambiente [11]. Tras la etapa de activación se lleva a cabo la etapa de pirólisis, en atmósfera inerte a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  o  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 - 3 h [11-13]. Los valores de superficie específica del *char* determinada mediante el método Brunauer - Emmett - Teller (BET) varían normalmente entre 200 y  $400 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  [11-13]. Por otro lado, en los experimentos en los que se emplea KOH para activar el lodo de EDAR, se mezclan las lentejas de KOH sólidas directamente con el lodo de EDAR seco, con una relación lodo-base 1:1 o 1:3 en masa. La etapa de activación y de pirólisis se lleva a cabo simultáneamente, durante 30 min a una temperatura de  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  o bien a  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se obtienen sólidos adsorbentes con un área BET que varía entre 131 y  $1832 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  [14]. Los experimentos en los que se emplea  $ZnCl_2$  como agente activante, se utiliza el  $ZnCl_2$  con concentraciones que varían entre 3-5  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , durante un tiempo de activación de 2 h y 24 h. La etapa de pirólisis se lleva a cabo en atmósfera inerte a una temperatura entre  $440\text{-}950 \text{ }^\circ\text{C}$  durante un tiempo entre 0,5-3 h. Se obtienen sólidos adsorbentes con una superficie BET que varía entre  $250\text{-}555 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  [12, 13].

Durante el proceso de activación del lodo de EDAR puede extraerse el P presente en el sólido, que va a parar a la fase líquida. En la mayor parte de los estudios sobre recuperación de fósforo a partir de los lodos de EDAR, se extrae el P de las cenizas de combustión, ya que así se aprovecha la energía del lodo mediante combustión y después se puede recuperar el fósforo. Los estudios sobre recuperación de P se centran en la recuperación con ácidos (ácido nítrico [15], ácido sulfúrico [5, 16], ácido oxálico [5] y ácido clorhídrico [16]) y con bases (NaOH [15]). Biswas y cols. [16] estudiaron la extracción de P de las cenizas con ácido sulfúrico  $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  y con ácido clorhídrico  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , con una relación S:L de 1:150  $\text{g}\cdot\text{cm}^3$ , a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  y durante 4 h de extracción, consiguiendo extraer el 100% del P de las cenizas. Atienza-Martínez y cols. [5] observaron que realizando la extracción con ácido oxálico durante 2 h con una carga de 1:10 en masa se consigue extraer más del 90% del fósforo contenido en las cenizas de combustión y de gasificación del *char* de pirólisis de lodo de EDAR. Si la extracción se realiza con ácido sulfúrico en las mismas condiciones, para un rango de temperatura de combustión de  $600\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$  se consigue extraer entre el 65% y 85% del P contenido en las cenizas de combustión

del *char* de lodo de EDAR. Por otro lado, Sano y cols. [15] estudiaron la extracción de fósforo directamente del lodo de EDAR utilizando NaOH al 2% en masa, durante 30 min a temperatura ambiente y extrajeron un 92% del fósforo presente en el lodo. En las mismas condiciones, utilizando ácido nítrico al 1,26% en masa consiguieron extraer el 70% del P contenido en el lodo.

Aunque, como ya se ha indicado, existen algunos trabajos que han demostrado la posibilidad de extraer P directamente del lodo [15], hasta el momento estos estudios son muy escasos. Sin embargo, un tratamiento ácido del lodo de EDAR podría permitir la recuperación de P al mismo tiempo que se lleva a cabo una etapa de activación química del lodo para un posterior tratamiento de pirólisis con el fin de obtener sólidos adsorbentes. No existen estudios previos que analicen la posibilidad de llevar a cabo una etapa de tratamiento con ácido del lodo de EDAR con el fin de cubrir los dos objetivos: recuperación de P y activación química del lodo para la obtención de sólidos adsorbentes mediante pirólisis.

Por ello, en este Trabajo Fin de Grado se plantea como objetivo principal evaluar la posibilidad de recuperar el fósforo contenido en el lodo de EDAR mediante su extracción con ácido sulfúrico y a su vez activar el sólido para la posterior obtención de sólidos adsorbentes mediante pirólisis. Los objetivos concretos de este Trabajo son:

1. Determinar el porcentaje de fósforo extraído directamente del lodo de EDAR mediante su extracción con ácido sulfúrico, analizando el efecto de las principales variables de operación sobre dicho porcentaje.
2. Determinar el aumento de la superficie específica del *char* obtenido en la pirólisis de lodo de EDAR como consecuencia de someterlo previamente a la etapa de impregnación/extracción con ácido sulfúrico. Análisis del efecto de las principales variables de operación.

En el presente Trabajo Fin de Grado se han llevado a cabo diferentes experimentos para estudiar cómo afecta el tiempo de impregnación, la relación sólido/líquido y la temperatura de pirólisis en la extracción de fósforo y en la obtención de sólidos adsorbentes. El estudio se ha realizado planteando un diseño de experimentos factorial. Los factores estudiados son los mencionados anteriormente. El tiempo de impregnación se ha estudiado en un rango entre 4 y 24 horas. La relación sólido/líquido ( $\text{g sólido/cm}^3$  de ácido) se ha estudiado en un rango entre 1/2,5 y 1/10. Por último el rango estudiado para la temperatura de pirólisis es de entre 550 °C y 850 °C. Las variables respuesta analizadas más importantes son el porcentaje de fósforo extraído y la superficie específica BET del *char*.

Las tareas que se han llevado a cabo para cumplir el objetivo principal de dicho Trabajo han sido:

1. Revisión bibliográfica.
2. Preparación de las muestras de lodo de EDAR.
3. Experimentos de extracción de fósforo y activación química.
4. Experimentos de pirólisis.
5. Caracterización de los productos obtenidos.
6. Análisis de los resultados y elaboración de la memoria.

El presente documento consta de dos partes:

- Memoria: comienza con la contextualización del ámbito en el que se ha desarrollado el Trabajo y se define el objetivo general que se desea conseguir así como las tareas realizadas. A continuación, se recoge una descripción del material empleado y de las instalaciones experimentales en las que se han desarrollado los diferentes experimentos. Después, se describe la planificación experimental detallando las variables que serán objeto de estudio. Por último se muestran y se analizan todos los resultados obtenidos para finalmente presentar las conclusiones globales del estudio.
- Anexos: tras la memoria se incluyen una serie de anexos que presentan con más detalle algunos de los aspectos incluidos en la memoria. En el primer anexo se resume la revisión bibliográfica acerca de los lodos de EDAR. También se describen las diferentes vías de gestión para este residuo, prestando especial interés a la valorización energética mediante pirólisis. Se describe además la problemática del fósforo así como las posibles alternativas para su recuperación. En el segundo anexo se amplía la información sobre la caracterización del lodo de EDAR y sobre las instalaciones experimentales de los experimentos de extracción de P y de pirólisis. En el tercer anexo se explican de manera detallada los procedimientos experimentales.

## 2 MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

En este apartado se recoge la caracterización del lodo de EDAR empleado como materia prima en el presente Trabajo. También se describen las instalaciones, los procedimientos seguidos y la caracterización de los productos obtenidos en los experimentos de extracción de fósforo y en los de pirólisis.

### 2.1 Material: lodo de EDAR

La materia prima que se ha utilizado en este Trabajo ha sido lodo de la EDAR de Butarque (Madrid). Las aguas residuales que llegan a la EDAR son tratadas con fangos activos. El lodo generado se digiere anaeróbicamente y se seca térmicamente.

En la Tabla 1 se muestra el análisis inmediato del lodo. En la Tabla 2 puede verse el análisis elemental y el contenido en fósforo. Los análisis inmediato y elemental del lodo seco fueron determinados en el Instituto de Carboquímica de Zaragoza (CSIC). El contenido en fósforo fue determinado por el Servicio de Análisis Químico de la Universidad de Zaragoza, mediante análisis de plasma acoplado inductivamente y espectrometría de emisión óptica (ICP-OES).

Tabla 1. Análisis inmediato de la muestra de lodo de EDAR.

	<b>Norma analítica</b>	<b>Lodo de EDAR</b>
		(% en masa)
<b>Humedad</b>	ISO-589-1981	6,5
<b>Cenizas</b>	ISO-1171-1976	39,0
<b>Volátiles</b>	ISO-5623-1974	50,0
<b>Carbono Fijo</b>	Por diferencia	4,5

Tabla 2. Análisis elemental y contenido en P de la muestra de lodo de EDAR.

Lodo de EDAR	
Elemento	(% en masa)
C <sup>a</sup>	29,5
H <sup>a</sup>	4,7
N <sup>a</sup>	5,3
S <sup>a</sup>	1,3
O <sup>c</sup>	20,2
(% en masa)	
p <sup>b</sup>	2,97

<sup>a</sup>El análisis elemental de la muestra de lodo seco se ha realizado con un equipo Carlo Erba-1108. <sup>b</sup>El contenido en fósforo se ha determinado mediante la técnica ICP. <sup>c</sup>El contenido en oxígeno se calcula: O (% en masa) = 100 – C (% en masa) – H (% en masa) – N (% en masa) – S (% en masa) – Cenizas (% en masa).

También se ha determinado el Poder Calorífico Superior (PCS) del lodo de EDAR, empleando la bomba calorimétrica disponible en el laboratorio del GPT, obteniéndose un valor de 12,8 MJ·kg<sup>-1</sup>.

Se han determinado los elementos más abundantes en las cenizas del lodo de EDAR mediante la técnica ICP-OES. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Caracterización de las cenizas de la muestra de lodo de EDAR.

Metal	Contenido en las cenizas <sup>a</sup> (% en masa)
Al	5,1
Ca	6,5
Fe	18,6
K	1,4
Mg	1,7
Na	0,4
Si	12,2
Ti	0,4

<sup>a</sup>Cenizas obtenidas a 815 °C.

Como se puede apreciar en la Tabla 3, los elementos más abundantes son el hierro, el silicio, el aluminio y el calcio.

Se han llevado a cabo una serie de ensayos para cuantificar la cantidad de fósforo total y fósforo inorgánico que contiene el lodo de EDAR, el cual será el que se extraiga directamente con el ácido. Siguiendo el método propuesto por Medeiros y cols. [17] en el cual se emplea ácido clorhídrico para realizar las extracciones se ha determinado que el lodo de EDAR contiene un 2,79% en masa de fósforo y un 2,38% de fósforo inorgánico por lo tanto, el 85% del fósforo que contiene el lodo de EDAR es inorgánico. Este resultado es favorable y por tanto, a continuación se llevan a cabo los experimentos de extracción de P con ácido sulfúrico. En el Anexo III se puede encontrar una descripción más detallada de este procedimiento.

## 2.2 Experimentos extracción de fósforo

A continuación se van a detallar la instalación utilizada y el procedimiento experimental seguido para llevar a cabo los experimentos de extracción de fósforo, así como la caracterización de los productos obtenidos.

### 2.2.1 Descripción de la instalación y del procedimiento experimental

Previamente a la realización de los experimentos de extracción ácida, ha sido necesaria la implementación y puesta en marcha del sistema experimental que se muestra en la Figura 1.

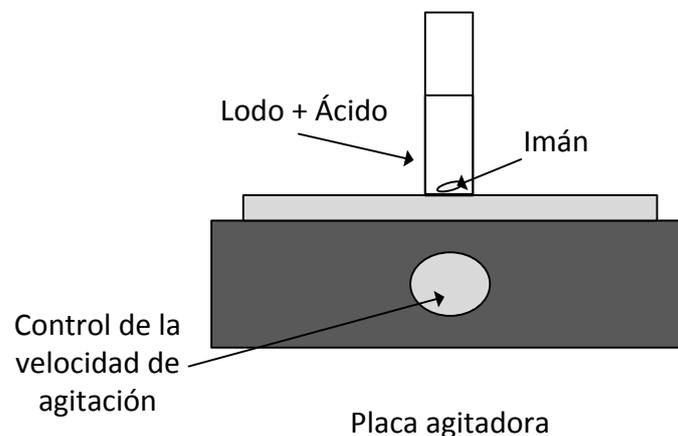


Figura 1. Esquema del sistema experimental de extracción de fósforo.

En primer lugar, antes de llevar a cabo la etapa de extracción, es necesario realizar un proceso de molienda y tamizado del lodo de EDAR, ya que se desea obtener un tamaño de partícula entre 250-500  $\mu\text{m}$ . Se introduce el lodo en un molino de bolas durante un tiempo

aproximado de 15-20 minutos. Una vez molido, se tamiza y se separa el lodo con un tamaño de partícula entre 250-500  $\mu\text{m}$ .

Para llevar a cabo las extracciones, en primer lugar se pesan 3 g del lodo tamizado en un tubo de vidrio apto para centrifuga, con un imán. A continuación se coloca dicho tubo sobre la placa agitadora, sujeto con pinzas. De acuerdo con la ecuación propuesta por Franz [18], la carga de ácido (kg ácido/kg P) estequiométrica es de 5 kg ácido/kg P. Para asegurar la extracción completa, se ha usado una carga de ácido siempre superior a la carga estequiométrica, de modo que para la relación S:L de 1:2,5 la carga es de 25 kg ácido/kg P, para la relación de 1:6,25 la carga es de 62 kg ácido/kg P y para la relación 1:10, la carga correspondiente es de 99 kg ácido/kg P. A continuación se añade la cantidad requerida de ácido sulfúrico el cual tiene una concentración de  $3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , para obtener la relación sólido-líquido deseada y se agita durante el tiempo de extracción establecido. Una vez transcurrido dicho tiempo, se extrae el imán del tubo de vidrio y la muestra es centrifugada para separar la fase sólida de la líquida (sobrenadante). La centrifugación se realiza a 4500 rpm durante un tiempo de 30 minutos. En la Figura 2 se muestra la mezcla antes y después de la centrifugación.

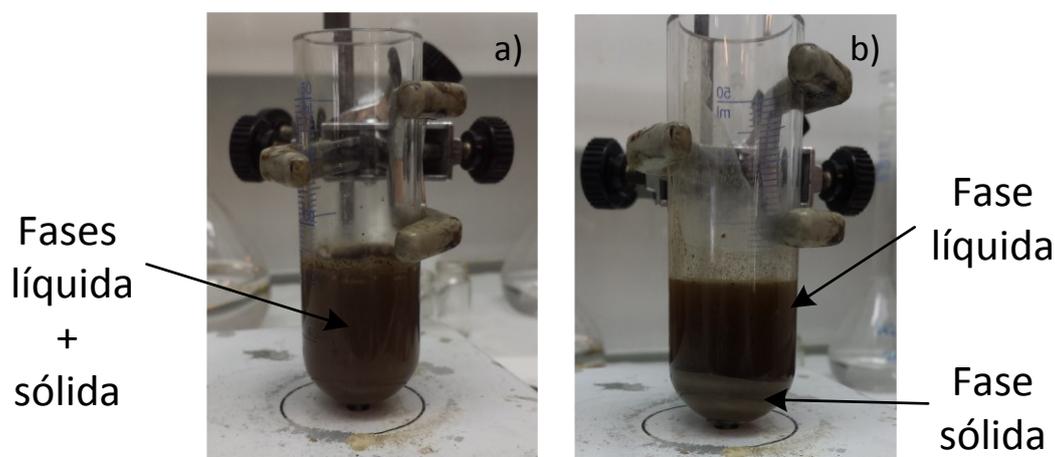


Figura 2. Estado de la muestra a) previamente a la centrifugación y b) posteriormente a la centrifugación.

Las dos fases obtenidas se recogen por separado. Por un lado, se retira el sobrenadante y se determina la concentración de P. Por el otro lado, el sólido se seca a  $108 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h en una estufa.

### 2.2.2 Caracterización de productos

Para determinar la cantidad de fósforo extraída, se mide la concentración de P en el sobrenadante recogido. Para ello se ha empleado un kit que se basa en un método de análisis colorimétrico de los iones fosfato. El rango de medida del equipo es de  $0,2\text{-}5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ PO}_4\text{-P}$ . La

precisión del equipo es de  $\pm 0,1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ PO}_4\text{-P}$ . En los casos en los que ha sido necesario, el sobrenadante ha sido diluido en agua destilada para que la concentración de P se encuentre dentro del rango de medida del kit empleado.

El método está basado en la formación del complejo azul de molibdeno. La reacción ocurre en dos etapas. En la primera etapa se forma el ácido 12-molibdofosfórico a partir de la reacción de  $\text{PO}_4^{3-}$  o formas protonadas del mismo ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^{1-}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) con molibdato en solución ácida. En la segunda etapa se reduce dicho ácido al azul de molibdeno.

El procedimiento consiste en añadir a  $5 \text{ cm}^3$  de la muestra diluida 6 gotas del reactivo  $\text{PO}_4\text{-1}$ , tapar y agitar. Después, se añaden 6 gotas del reactivo  $\text{PO}_4\text{-2}$ , se tapa y agita. Tras diez minutos, se introduce el tubo en el equipo y éste realiza una valoración fotométrica. El resultado que proporciona el equipo es la concentración de fósforo en  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ . La cantidad de fósforo extraída ( $P_{\text{extraído}}$ ) se calcula empleando la Ecuación 1.

$$P_{\text{extraído}} (\%) = \frac{P_{\text{sobrenadante}}}{P_{\text{lodo}}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde:

- $P_{\text{extraído}}$ : porcentaje de P contenido en el lodo de EDAR que se ha extraído (%).
- $P_{\text{sobrenadante}}$ : cantidad de P contenida en el sobrenadante (g).
- $P_{\text{lodo}}$ : cantidad de P contenida en la muestra de lodo de EDAR (g).

## 2.3 Experimentos de pirólisis

A continuación se van a detallar la instalación utilizada y el procedimiento experimental seguido para llevar a cabo los experimentos de pirólisis, así como la caracterización de los productos obtenidos.

### 2.3.1 Descripción de la instalación experimental

El esquema de la instalación que se utiliza para llevar a cabo los experimentos de pirólisis en lecho fijo se representa en la Figura 3.

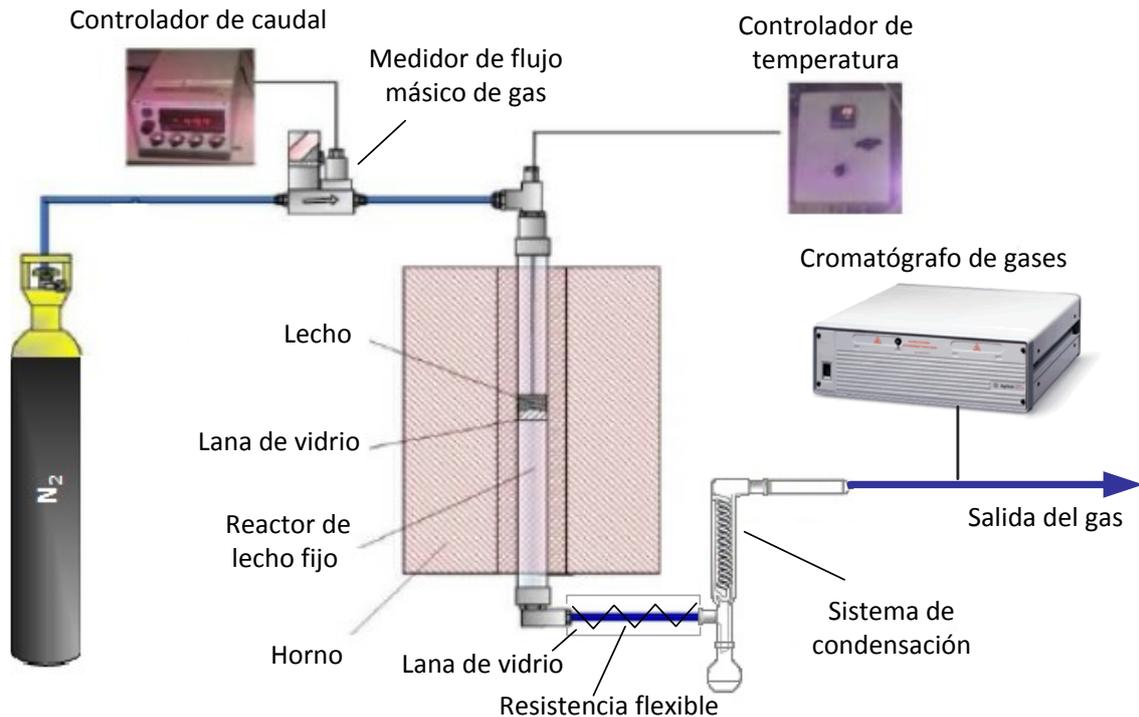


Figura 3. Esquema de la instalación experimental de pirólisis.

A continuación se explican brevemente los elementos más importantes que componen la instalación experimental.

- Conducciones de gas inerte y control de caudal

Se ha empleado nitrógeno para crear una atmósfera no reactiva. El gas se alimenta al reactor por su parte superior y ayuda a los gases y vapores generados a salir hacia el sistema de condensación.

El caudal de nitrógeno empleado se regula con un controlador de flujo másico, calibrado previamente para este gas. Para los experimentos se ha utilizado un caudal de  $50 \text{ cm}^3 \text{ N} \cdot \text{min}^{-1}$ .

- Reactor

El reactor empleado es un tubo vertical cilíndrico de cuarzo. Su diámetro interno es de 1 cm y su longitud es de 40 cm. Es un reactor discontinuo para el sólido que se ha utilizado como un lecho fijo. La muestra de sólido que se va a pirolizar se introduce por la parte superior y queda depositada en la parte central del tubo, soportada por lana de vidrio.

Por la parte superior del reactor se introduce un termopar que sirve para llevar a cabo el control de la temperatura del horno.

- Horno

Se ha empleado un horno cilíndrico con un orificio en la parte central por donde se introduce el reactor. Para tener la temperatura de pirólisis deseada se emplea un controlador de tipo Proporcional Integral Derivativo (PID).

- Sistema de recogida de condensados

El sistema de recogida de condensados está constituido por un condensador de vidrio refrigerado con una corriente auxiliar de agua a 0 °C, para que los vapores condensables generados durante la pirólisis que salen del reactor condensen y queden depositados en el balón de destilación.

La salida del reactor está conectada al condensador mediante un tubo. Dicho tubo está calentado por una resistencia flexible y cubierto con lana de vidrio, para evitar que los vapores condensen antes de llegar al condensador, ya que si lo hiciesen, podrían taponar la salida.

A continuación, los gases que no han condensado pasan a través de un filtro de algodón para que si hay algún aerosol o restos de humedad, queden retenidos y no pasen al cromatógrafo de gases (Micro-GC) con el que se analiza la composición de los gases no condensables producidos durante la pirólisis.

- Sistema de análisis de gases (Micro-GC)

El análisis de los gases no condensables se realiza de manera continua mediante un Micro-GC (Agilent 3000-A). Los gases que se pueden cuantificar con este equipo son los siguientes: CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, y N<sub>2</sub>.

### **2.3.2 Procedimiento experimental**

En este apartado se explican los pasos que se llevan a cabo a lo largo del experimento completo. Previamente al montaje se pesan cada uno de los componentes del sistema (reactor y condensador junto con el balón de destilación y el filtro de gases), ya que una vez haya finalizado el experimento, se volverán a pesar de la misma manera.

En primer lugar se introducen en el reactor 1,5 g de sólido. Después se introduce el reactor en el horno. Una vez sujeto, se introduce el termopar en el reactor y se conecta la tubería de alimentación de nitrógeno al sistema.

A continuación, se coloca la resistencia flexible y la lana de vidrio en el tubo de salida del reactor, para evitar condensaciones y pérdidas de calor. Seguidamente se monta el sistema de condensación. A la salida del tubo del reactor va conectado el condensador, y a éste va conectado el balón de destilación, donde se recogerá el líquido de pirólisis. Por la parte superior del condensador se conecta el filtro de algodón. A la salida del filtro se conecta la tubería que conduce a los gases de pirólisis hasta el Micro-GC para su análisis.

Una vez que está todo montado y unido, se procede al calibrado del Micro-GC y a comprobar si el sistema presenta fugas. Antes de comenzar el experimento, se conecta el agua de refrigeración al condensador, se abre la línea de nitrógeno y se enciende el controlador de flujo másico, y se conecta la resistencia flexible.

Para comenzar el experimento se enciende el horno y se fija una consigna de temperatura determinada que dependerá de las condiciones de operación del experimento. Los gases obtenidos durante la pirólisis se analizan de forma continua con el Micro-GC, para estudiar la evolución en la composición de los gases durante el experimento. Una vez se ha alcanzado la temperatura fijada para el experimento, se mantiene dicha temperatura durante 1 hora. Una vez finalizado el experimento se apaga el horno y se deja circular el nitrógeno durante 10 minutos para que arrastre los gases y líquidos que se han generado durante el final del experimento y que puedan quedar en el reactor.

Cuando el sistema ya está frío se desmonta el reactor y sistema de condensación. Los componentes se pesan, tal y como se ha mencionado anteriormente. El líquido de pirólisis se almacena, así como el *char* que queda en el reactor para su posterior análisis. Para finalizar, se limpian todos los componentes y se guardan hasta la realización del siguiente experimento.

### **2.3.3 Caracterización de productos**

A continuación se describe el procedimiento seguido en la determinación de cada una de las propiedades estudiadas de los productos de pirólisis.

#### **a) Cálculo de los rendimientos a productos de pirólisis**

Para calcular el rendimiento a gases no condensables, se emplean los datos de salida del Micro-GC, que son las composiciones en volumen de los gases calculadas a partir de las áreas de

los picos que forman en el cromatograma. Los caudales de gases generados se calculan a partir del dato conocido de caudal de N<sub>2</sub> introducido al sistema. Una vez calculados los caudales, mediante integración numérica, se procede a calcular los volúmenes normales de cada gas. Finalmente, el rendimiento a gas se calcula sumando todos los rendimientos individuales de cada gas. Se emplea la Ecuación 2:

$$\eta_{\text{gas}} (\% \text{ en masa}) = \frac{m_{\text{gases}}}{m_{\text{sólido alimentado}}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde:

- $\eta_{\text{gas}}$ : rendimiento másico a gases no condensables sobre la cantidad de sólido alimentada (% en masa).
- $m_{\text{gases}}$ : masa total de gases no condensables generados durante la pirólisis determinada por el Micro-GC (g).
- $m_{\text{sólido alimentado}}$ : masa de sólido introducido en el reactor, calculada como la diferencia entre la masa del reactor una vez cargado y la masa del reactor vacío (g).

Se calculan los rendimientos a sólido y a líquido, por diferencia de pesada del reactor y del sistema de condensación, respectivamente. El rendimiento ( $\eta_{\text{producto}}$ ) a *char* y a líquido se calcula empleando la Ecuación 3.

$$\eta_{\text{producto}} (\% \text{ en masa}) = \frac{m_{\text{producto}}}{m_{\text{sólido alimentado}}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 3})$$

Donde:

- $\eta_{\text{producto}}$ : rendimiento másico a producto sobre la cantidad de sólido alimentada (% en masa).
- $m_{\text{producto}}$ : masa de producto (g).
- $m_{\text{sólido alimentado}}$ : masa de sólido introducido en el reactor (g).

Al realizar estos cálculos se ha observado que el error en el rendimiento a líquido es elevado, ya que se pesa el sistema de condensación en su conjunto y en ocasiones es complicado

extraer todo el agua que queda en el serpentín. Por lo que al final el rendimiento a líquido se determinará por diferencia entre el total y los rendimientos a *char* y a gases (Ecuación 4).

$$\eta_{\text{líquido}} (\% \text{ en masa}) = 100 - \eta_{\text{char}} (\% \text{ en masa}) - \eta_{\text{gas}} (\% \text{ en masa}) \quad (\text{Ecuación 4})$$

Donde:

- $\eta_{\text{líquido}}$ : rendimiento másico a líquido sobre la cantidad de sólido alimentada (% en masa).
- $\eta_{\text{char}}$ : rendimiento másico a *char* sobre la cantidad de sólido alimentada (% en masa).
- $\eta_{\text{gas}}$ : rendimiento másico a gases no condensables sobre la cantidad de sólido alimentada (% en masa).

#### b) Área superficial del *char*

Se ha determinado la superficie específica del *char*, mediante el método BET. Los análisis han sido realizados en el Laboratorio del CREG (Catalysis Molecular Separations and Reaction Engineering Group) del I3A (Instituto Universitario de Investigación en Ingeniería de Aragón). El método BET consiste en determinar el volumen de gas adsorbido físicamente en la superficie de la muestra. En el procedimiento experimental se emplea gas nitrógeno a una temperatura de 77 K y se va midiendo la presión hasta que llega a la de saturación, momento en el que ya no se produce ningún aumento de la adsorción física. Posteriormente, durante la desorción se cuantifican las moléculas de nitrógeno adsorbidas en el *char*. Se representa la isoterma BET que relaciona el volumen de gas adsorbido como una función de la presión relativa. Los datos son analizados empleando la Ecuación 5 [19].

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{c-1}{V_m c} \left( \frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{V_m c} \quad (\text{Ecuación 5})$$

Donde:

- V: volumen total de gas adsorbido ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  medidos a 1 bar y 273,15 K).
- $V_m$ : volumen de gas requerido para formar una monocapa completa en la superficie del adsorbente por gramo de adsorbente ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  medidos a 1 bar y 273,15 K).

- $p_0$ : presión de saturación del gas adsorbido (mmHg).
- $p$ : presión del gas adsorbido (mmHg).
- $c$ : constante BET (adimensional).

Posteriormente, se emplea la Ecuación 6 [19] para obtener los datos de superficie ( $S_{BET}$ ) buscados.

$$S_{BET} = \frac{V_m}{22400} \cdot N_A \cdot a_m \cdot 10^{-18} \quad (\text{Ecuación 6})$$

Donde:

- $S_{BET}$ : superficie específica del *char* ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ).
- $V_m$ : volumen de gas requerido para formar una monocapa completa en la superficie del adsorbente por gramo de adsorbente ( $cm^3 \cdot g^{-1}$  medidos a 1 bar y 273,15 K).
- $N_A$ : número de Avogadro ( $mol^{-1}$ ).
- $a_m$ : área ocupada por una molécula del adsorbato en una monocapa completa. Para el nitrógeno a 77 K tiene un valor de 0,162 ( $nm^2$ ).
- 

### c) Poder calorífico inferior (PCI) del gas

El poder calorífico inferior del gas ( $PCI_{gas}$ ) se ha calculado a partir del poder calorífico inferior individual de cada compuesto del gas identificado con el Micro-GC. Se ha aplicado la Ecuación 7.

$$PCI_{gas} = \sum x_i \cdot PCI_i \quad (\text{Ecuación 7})$$

Donde:

- $PCI_{gas}$ : poder calorífico inferior del gas producido durante la pirólisis ( $MJ \cdot m^{-3}N$ ).
- $x_i$ : fracción molar de cada compuesto que forma parte del gas producto (tanto por uno).
- $PCI_i$ : poder calorífico inferior de cada compuesto que forma parte del gas producido durante la pirólisis ( $MJ \cdot m^{-3}N$ ).

**d) Rendimiento a dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)**

El rendimiento a dióxido de carbono ( $\eta_{\text{CO}_2}$ ) se calcula a partir de la cantidad total de CO<sub>2</sub> producido durante la pirólisis, determinada a partir de los datos obtenidos mediante el Micro-GC. Se emplea la Ecuación 8:

$$\eta_{\text{CO}_2} (\% \text{ en masa}) = \frac{m_{\text{CO}_2}}{m_{\text{lodo}}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 8})$$

Donde:

- $\eta_{\text{CO}_2}$ : rendimiento a dióxido de carbono (% en masa).
- $m_{\text{CO}_2}$ : masa de dióxido de carbono producido durante la pirólisis (g).
- $m_{\text{lodo}}$ : masa de lodo de EDAR introducido en el reactor (g).

**e) Rendimiento a sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S)**

El rendimiento a sulfuro de hidrógeno ( $\eta_{\text{H}_2\text{S}}$ ) se calcula del mismo modo que el rendimiento a dióxido de carbono explicado anteriormente. Se emplea la Ecuación 9:

$$\eta_{\text{H}_2\text{S}} (\% \text{ en masa}) = \frac{m_{\text{H}_2\text{S}}}{m_{\text{lodo}}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 9})$$

Donde:

- $\eta_{\text{H}_2\text{S}}$ : rendimiento a sulfuro de hidrógeno (% en masa).
- $m_{\text{H}_2\text{S}}$ : masa de dióxido de carbono producido durante la pirólisis (g).
- $m_{\text{lodo}}$ : masa de lodo de EDAR introducido en el reactor (g).

**2.4 Planificación experimental**

En este apartado se va a detallar la planificación experimental seguida durante los experimentos que se han llevado a cabo en el presente Trabajo.

Se ha estudiado como afectan diferentes condiciones de operación en los experimentos de extracción ácida, así como en los experimentos de pirólisis. Cuando son varios los factores potencialmente importantes, la mejor estrategia de experimentación es emplear un diseño de

experimentos factorial, en el cual se realizan todas las combinaciones posibles de los niveles de los factores. De modo que si hay  $k$  factores presentes y cada uno tiene dos niveles, un diseño experimental requerirá  $2^k$  ensayos. Se agregarán 3 réplicas del punto central en cada diseño para proporcionar información sobre la curvatura y además para poder estimar independientemente el error que se obtiene. Los experimentos factoriales permiten detectar interacciones entre variables [20].

Para los experimentos de extracción ácida, los factores estudiados son el tiempo de impregnación y la relación sólido-líquido (S:L), cada uno con dos niveles (Tabla 4). Se realizan 2 réplicas en cada nivel además de 3 réplicas en el punto central. Se estudia el efecto de estos dos factores sobre el porcentaje de P extraído. El diseño se puede representar geoméricamente como un cuadrado en el que  $2^2 = 4$  ensayos, o combinaciones de los tratamientos, forman los vértices del cuadrado (Figura 4). Es común denotar los niveles bajo y alto de los factores por los signos  $-$  y  $+$  respectivamente. Los efectos de interés en el diseño  $2^2$  son los efectos principales de A y B y la interacción de dos factores AB.

Tabla 4. Relación entre niveles y factores para los experimentos de impregnación y extracción ácida.

DISEÑO FACTORIAL $2^2$			
Factor	Nivel		
	Bajo (-)	Central	Alto (+)
(A) Tiempo de impregnación (h)	4	14	24
(B) Relación S:L (g:cm <sup>3</sup> )	1:2,5	1:6,25	1:10

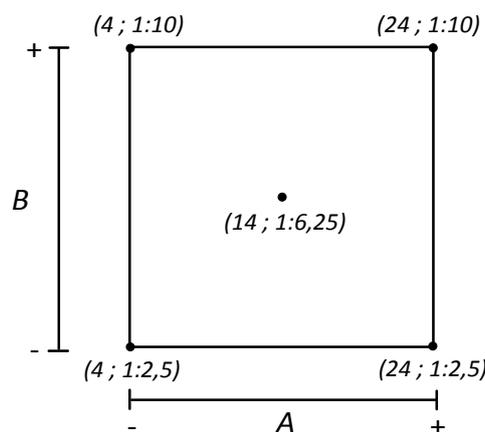


Figura 4. Distribución geométrica del diseño factorial  $2^2$ .

Para los experimentos de pirólisis, los factores estudiados son el tiempo de impregnación, la relación sólido-líquido (S:L) y la temperatura de pirólisis, cada uno con dos niveles (Tabla 5). Se realizan tres réplicas en el punto central. Se estudia el efecto de estos 3 factores sobre la superficie específica BET del *char* y el rendimiento a *char* y a gases. Geométricamente, el diseño es un cubo en el que  $2^3 = 8$  ensayos forman los vértices del cubo (Figura 5). Este diseño permite estimar tres efectos principales (A, B y C) junto con tres interacciones de dos factores (AB, AC y BC) y una interacción de tres factores (ABC).

Tabla 5. Relación entre niveles y factores para los experimentos de pirólisis.

DISEÑO FACTORIAL $2^3$			
Factor	Nivel		
	Bajo (-)	Central	Alto (+)
(A) Tiempo de impregnación (h)	4	14	24
(B) Relación S:L (g:cm <sup>3</sup> )	1:2,5	1:6,25	1:10
(C) Temperatura de pirólisis (°C)	550	700	850

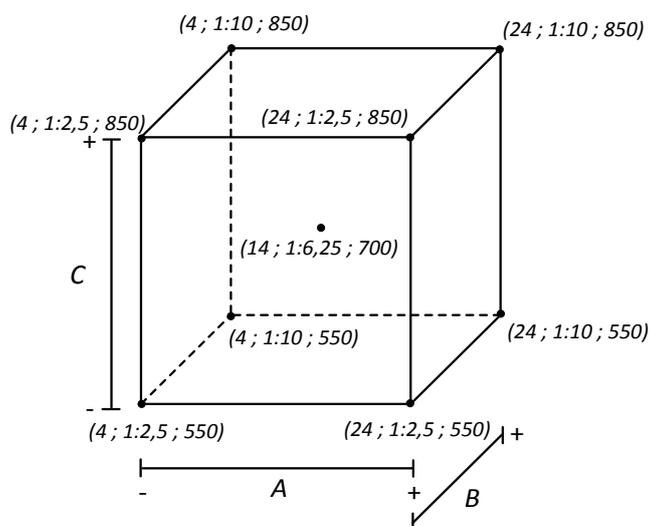


Figura 5. Distribución geométrica del diseño factorial  $2^3$ .

Los resultados han sido analizados mediante análisis de varianza (ANOVA) con un nivel de confianza del 90%, con el *software* Design-Expert 7.0.0.

A continuación, en la Tabla 6 se muestra la planificación de todos los experimentos realizados en este Trabajo. Los últimos experimentos (Nº 12, 13 y 14) son experimentos de control en los que el lodo no ha sido sometido a ningún tratamiento con ácido para así poder

estudiar cómo afecta el proceso de activación a los resultados obtenidos en los experimentos de pirólisis, mediante un análisis de varianza unifactorial con un nivel de confianza del 90%.

Tabla 6. Planificación de experimentos.

<b>PLANIFICACIÓN DE EXPERIMENTOS</b>			
<b>Nº de experimento</b>	<b>Relación S:L (g lodo: cm<sup>3</sup> ácido)</b>	<b>Tiempo de impregnación (h)</b>	<b>Temperatura de pirólisis (°C)</b>
1	1:2,5	4	550
2	1:2,5	4	850
3	1:10	4	550
4	1:10	4	850
5	1:6,25	14	700
6	1:6,25	14	700
7	1:6,25	14	700
8	1:2,5	24	550
9	1:2,5	24	850
10	1:10	24	550
11	1:10	24	850
12	-	-	550
13	-	-	700
14	-	-	850

### 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se incluyen los resultados obtenidos en los experimentos de extracción de fósforo y en los experimentos de pirólisis. Las figuras en las que se representan los resultados del diseño factorial de experimentos han sido construidas a partir de los valores obtenidos del modelo resultante del análisis estadístico de los resultados experimentales.

#### 3.1 Resultados y discusión de los experimentos de extracción de fósforo

En este apartado se estudia la influencia de las condiciones experimentales empleadas en la activación del lodo de EDAR sobre la cantidad de fósforo extraída del sólido. En la Tabla 7 se muestra la cantidad de fósforo extraída en cada uno de los experimentos realizados.

Tabla 7. Resultados obtenidos en los experimentos de extracción de P.

Nº de experimento <sup>a</sup>	P extraído (%)
1 (1:2,5 / 4 / 550)	72
2 (1:2,5 / 4 / 850)	69
3 (1:10 / 4 / 550)	82
4 (1:10 / 4 / 850)	79
5 (1:6,25 / 14 / 700)	80
6 (1:6,25 / 14 / 700)	79
7 (1:6,25 / 14 / 700)	81
8 (1:2,5 / 24 / 550)	77
9 (1:2,5 / 24 / 850)	78
10 (1:10 / 24 / 550)	83
11 (1:10 / 24 / 850)	85
Media <sup>b</sup>	80
Desviación estándar <sup>b</sup>	1
Coficiente de variabilidad <sup>b</sup> (%)	1

<sup>a</sup>Experimentos expresados como Nº (Relación S:L (g:cm<sup>3</sup>)/tiempo de impregnación (h)/temperatura de pirólisis (°C)). <sup>b</sup>Parámetros calculados para el punto central (experimentos Nº 5, 6 y 7).

El porcentaje de fósforo extraído respecto al fósforo contenido en la materia prima varía entre 69% y 85% en peso. El análisis estadístico revela, con un nivel de confianza del 90%, que cuanto mayor es la relación S:L mayor es la cantidad de fósforo extraída. Además, cuanto mayor es el tiempo de impregnación, también es mayor la cantidad de fósforo que se extrae (Figura 6).

Para una relación S:L de 1:2,5 la cantidad máxima de fósforo extraída siempre será menor que para una relación de 1:10 independientemente del tiempo de impregnación. Tras calcular la importancia relativa de cada factor, se comprueba que la relación S:L tiene mayor efecto sobre los experimentos estudiados que el tiempo de impregnación. No se aprecia interacción entre los factores analizados, lo que supone que el efecto de la relación S:L es el mismo cualquiera sea el valor del tiempo de extracción en el intervalo de estudio.

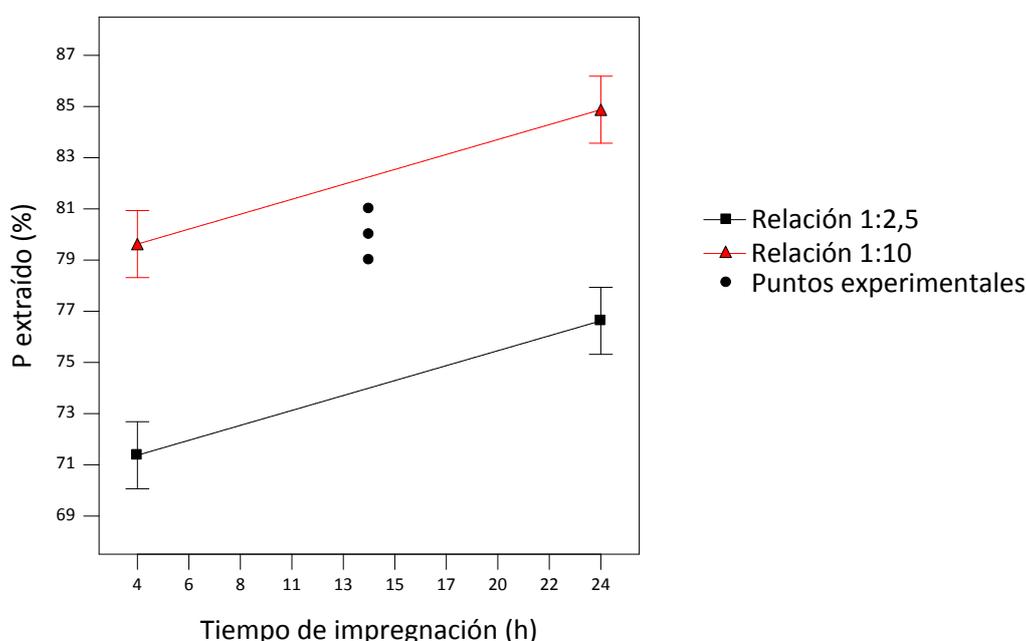


Figura 6. P extraído (%) en función del tiempo de impregnación para diferentes relaciones S:L.

Estos resultados muestran que empleando una relación S:L de 1:10 y durante un tiempo de impregnación de 24 h se puede llegar a extraer hasta el 85% del fósforo total que contiene el lodo de EDAR. Teniendo en cuenta que según los análisis realizados en este Trabajo alrededor del 85% del P contenido en el lodo es inorgánico, este resultado muestra que se puede extraerse prácticamente todo el fósforo inorgánico. Al añadir ácido sulfúrico en exceso con respecto al estequiométrico, el hecho de que al aumentar el tiempo de impregnación aumente el porcentaje de fósforo extraído muestra que es una reacción que requiere tiempos largos para completarse, es decir, la cinética del proceso es lenta. Además, un aumento de la concentración de ácido favorece la cinética del proceso favoreciendo la cantidad de fósforo extraída para un tiempo determinado.

Además, en otros estudios en los que también se ha llevado a cabo la extracción directamente del lodo, consiguieron extraer el 70% del fósforo contenido en el lodo empleando ácido nítrico al 1,26% en masa y durante un tiempo de impregnación de 30 minutos [15]. Por lo tanto, se puede extraer la mayor parte del P contenido en el lodo empleando relaciones S:L

elevadas y altos tiempos de impregnación. En el estudio realizado por Atienza-Martínez y cols. [5] en el que se lleva a cabo experimentos de extracción de fósforo de las cenizas de combustión del *char* del mismo lodo de EDAR, se llega a extraer con ácido sulfúrico  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  tras 24 h de impregnación y una relación S:L de 1:150 (g cenizas: $\text{cm}^3$  ácido) entre el 75-96% del P contenido en las cenizas de combustión del *char* obtenidas en un intervalo de temperatura entre 600-900 °C. Comparando estos resultados con los obtenidos en este Trabajo, se llega a la conclusión de que para tiempos de impregnación de 24 h y una relación S:L de 1:10 se consigue extraer una cantidad de fósforo similar a la extraída de las cenizas de combustión del *char*.

Los estudios encontrados en bibliografía muestran que los tiempos de activación más normales para el lodo son de entre 2 h y 24 h [11-13]. Para un tiempo de impregnación de 4 h la cantidad de fósforo extraído es menor del 73% para una relación 1:2,5 y menor que el 81% para una relación 1:10 por lo tanto, para tiempos de activación de entre 2 h y 3 h la cantidad de fósforo extraído probablemente sería todavía menor. Además, al realizar la extracción con ácido, durante la impregnación se pierde materia orgánica y probablemente otros metales que deberían ser analizados.

### 3.2 Resultados y discusión de los experimentos de pirólisis

En este apartado se estudia la influencia de las condiciones experimentales sobre los resultados obtenidos en los experimentos de pirólisis. En la Tabla 8 se recogen los resultados de rendimiento a *char* ( $\eta_{char}$ ), rendimiento a gas ( $\eta_{gas}$ ), superficie específica BET ( $S_{BET}$ ), poder calorífico inferior del gas (PCI), rendimiento a dióxido de carbono ( $\eta_{CO_2}$ ) y rendimiento a sulfuro de hidrógeno ( $\eta_{H_2S}$ ), obtenidos bajo cada una de las condiciones de operación estudiadas. El análisis estadístico de los resultados se ha realizado con un nivel de confianza del 90%. Los últimos experimentos (Nº 12, 13 y 14) son experimentos de control en los que el lodo no ha sido sometido a ningún tratamiento con ácido para así analizar cómo afecta el proceso de activación a los resultados obtenidos mediante un análisis de varianza unifactorial con un nivel de confianza del 90%.

Tabla 8. Resultados obtenidos en los experimentos de pirólisis.

Nº de experimento <sup>a</sup>	$\eta_{char}$ (% en masa)	$\eta_{gas}$ (% en masa)	$S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	PCI ( $MJ \cdot m^{-3}N$ )	$\eta_{CO_2}$ (% en masa)	$\eta_{H_2S}$ (% en masa)
1 (1:2,5 / 4 / 550)	61	11	166	5,5	9	0,3
2 (1:2,5 / 4 / 850)	43	22	153	7,5	16	0,6
3 (1:10 / 4 / 550)	47	13	224	5,2	10	0,7
4 (1:10 / 4 / 850)	39	18	205	6,8	13	1,0
5 (1:6,25 / 14 / 700)	35	9	199	4,4	8	0,2
6 (1:6,25 / 14 / 700)	37	18	216	4,7	15	0,6
7 (1:6,25 / 14 / 700)	39	23	196	5,1	19	0,6
8 (1:2,5 / 24 / 550)	45	10	161	5,2	8	0,2
9 (1:2,5 / 24 / 850)	39	22	128	6,4	16	0,3
10 (1:10 / 24 / 550)	50	13	218	4,7	10	0,5
11 (1:10 / 24 / 850)	36	23	210	6,4	17	0,4
12 (550)	49	11	55	8,3	9	0,4
13 (700)	43	12	82	9,7	7	0,3
14 (850)	39	20	108	10,5	7	0,3
Media <sup>b</sup>	37	17	204	4,7	14	0,5
Desviación estándar <sup>b</sup>	2	7	11	0,4	6	0,2
Coefficiente de variabilidad <sup>b</sup> (%)	4	41	5	7,5	41	44,1

<sup>a</sup>Experimentos expresados como Nº (Relación S:L (g:cm<sup>3</sup>)/tiempo de impregnación (h)/temperatura de pirólisis (°C)). En los experimentos Nº 12, 13 y 14 se indica la temperatura de pirólisis (°C). <sup>b</sup>Parámetros calculados para el punto central (experimentos Nº 5, 6 y 7).

### 3.2.1 Rendimiento a *char*

El análisis de varianza muestra que el tiempo de impregnación, la relación S:L y la temperatura de pirólisis afectan significativamente al rendimiento a *char*, dentro de los intervalos estudiados en este Trabajo, siendo la temperatura de pirólisis la variable que más afecta, seguida del tiempo de impregnación y por último la relación S:L. Hay interacción entre los diferentes factores estudiados, de modo que el efecto del tiempo de impregnación sobre el rendimiento a *char* depende tanto de la relación S:L como de la temperatura de pirólisis. La curvatura es significativa, mientras que el diseño factorial empleado solo permite ajustar los datos a modelos lineales, por lo que no se puede saber que factor o que interacción entre factores causa la curvatura. Los resultados muestran que, independientemente del tiempo de impregnación, el rendimiento a *char* disminuye conforme aumenta la temperatura de pirólisis (Figura 7, Figura 8 y Figura 9). Esto se debe a que a temperaturas más altas el sólido sufre una mayor descomposición. Sin embargo, la magnitud de este efecto depende del valor del tiempo de impregnación y de la relación S:L.

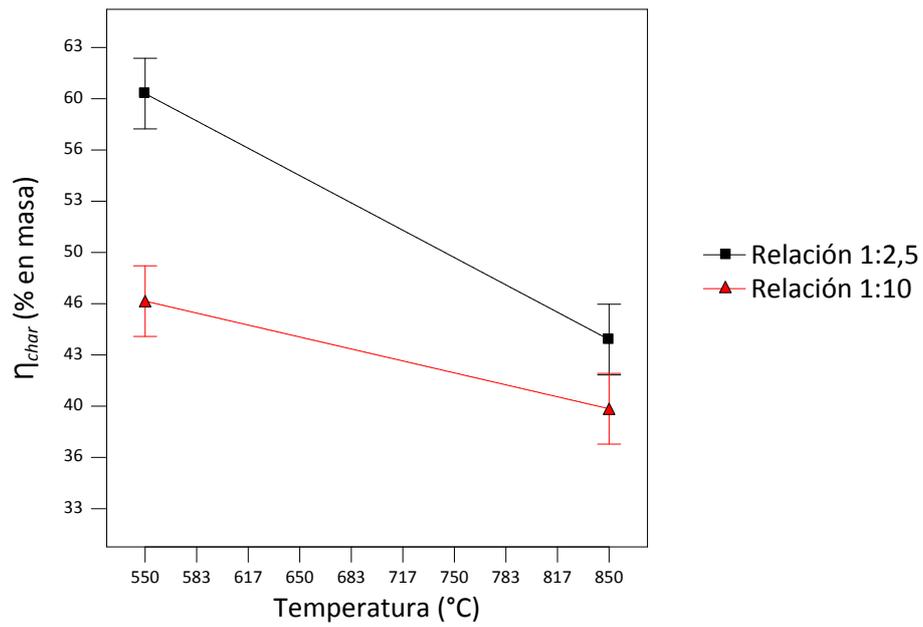


Figura 7.  $\eta_{char}$  en función de la temperatura de pirólisis para un tiempo de impregnación de 4 h.

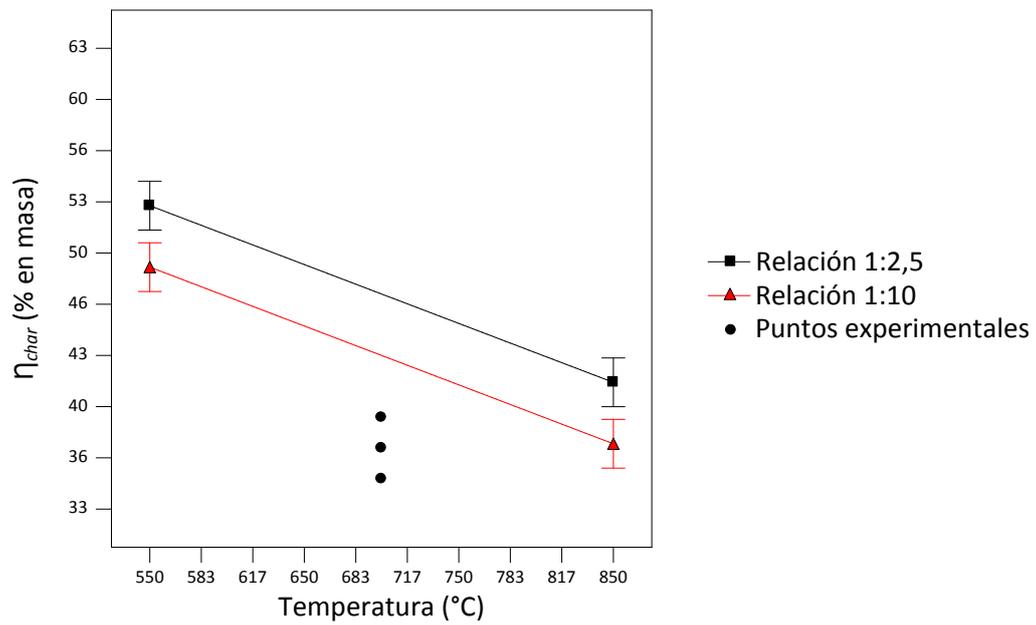


Figura 8.  $\eta_{char}$  en función de la temperatura de pirólisis para un tiempo de impregnación de 14 h.

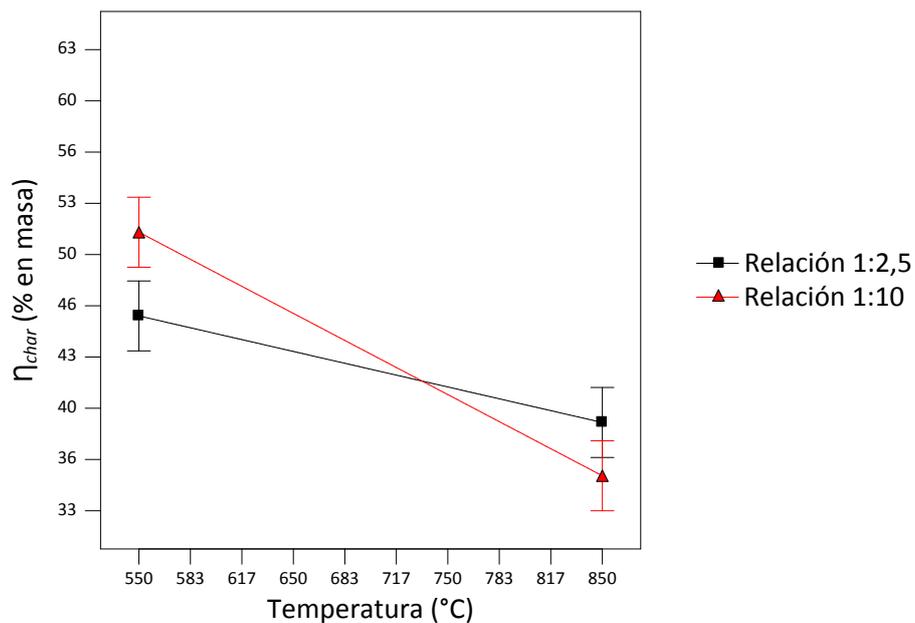


Figura 9.  $\eta_{char}$  en función de la temperatura de pirólisis para un tiempo de impregnación de 24 h.

Para una temperatura de pirólisis de 550 °C (Figura 10), de 700 °C (Figura 11) y de 850 °C (Figura 12) no hay efecto del tiempo de impregnación sobre el rendimiento a *char* para una relación S:L de 1:10. Sin embargo, para una relación de 1:2,5 cuanto mayor es el tiempo de impregnación, menor es el rendimiento a *char*.

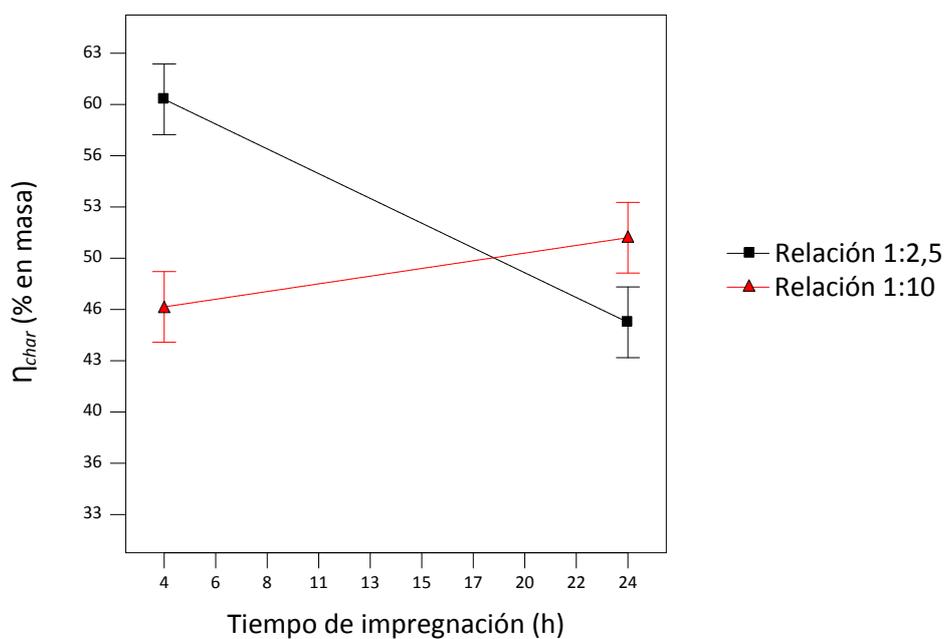


Figura 10.  $\eta_{char}$  en función del tiempo de impregnación para una temperatura de pirólisis de 550 °C.

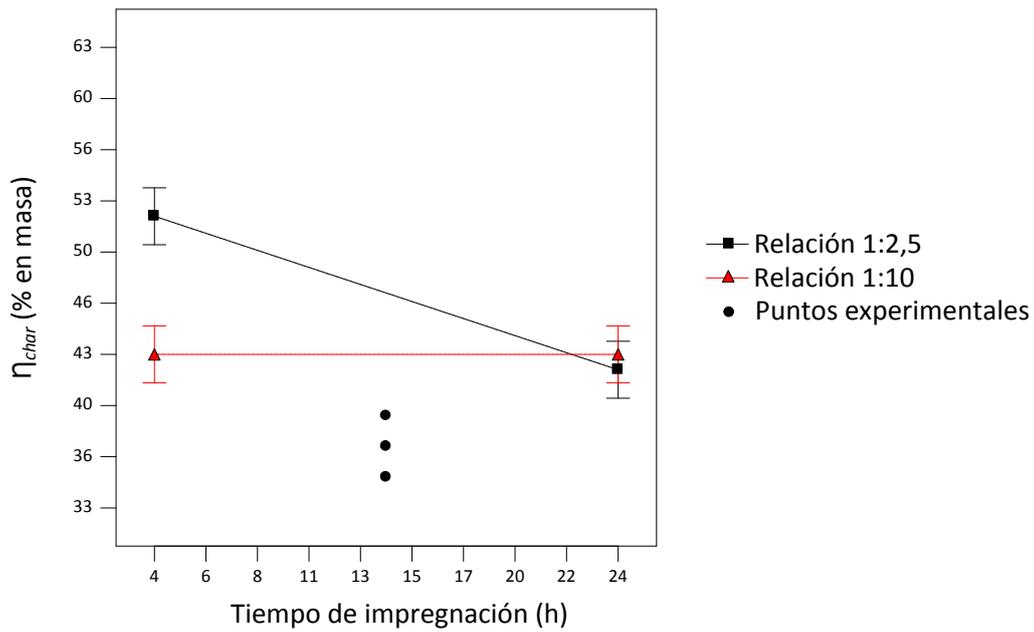


Figura 11.  $\eta_{char}$  en función del tiempo de impregnación para una temperatura de pirólisis de 700 °C.

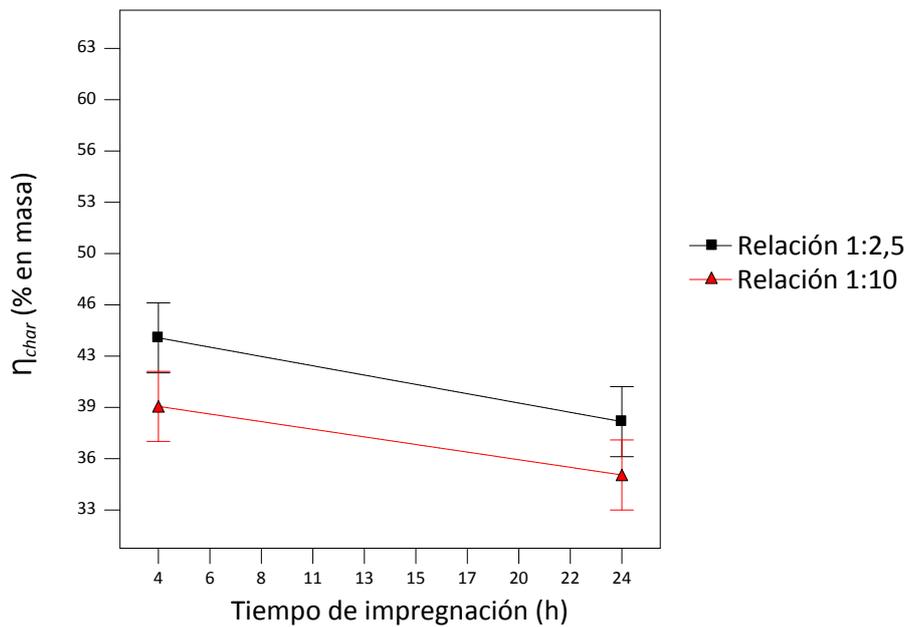


Figura 12.  $\eta_{char}$  en función del tiempo de impregnación para una temperatura de pirólisis de 850 °C.

Comparando los experimentos sin tratamiento de activación entre ellos, se observa que a 550 °C el rendimiento a *char* es mayor que a 850 °C. Cuando se compara, para cada temperatura de pirólisis, el rendimiento a *char* con y sin activación del sólido, se observan diferencias únicamente a 550 °C (Figura 13).

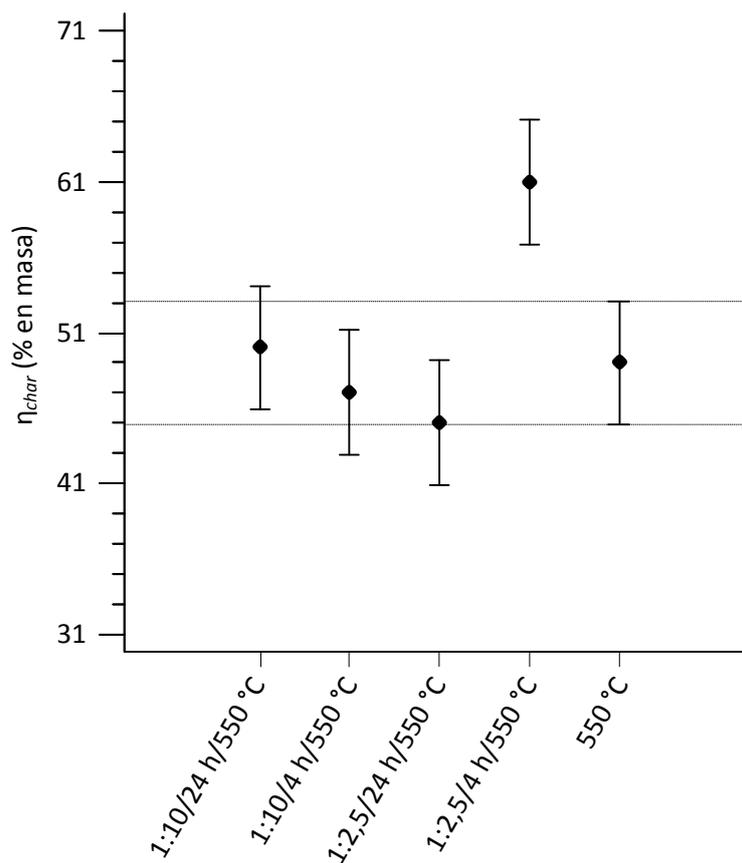


Figura 13. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre el rendimiento a *char* a 550 °C.

### 3.2.2 Rendimiento a gas

El rendimiento a gas obtenido varía entre  $12 \pm 3\%$  en masa para una temperatura de 550 °C y  $21 \pm 3\%$  en masa a 850 °C. El análisis estadístico revela que la relación S:L y el tiempo de impregnación no afectan significativamente a los resultados obtenidos. Sin embargo, la temperatura de pirólisis sí que afecta, a mayor temperatura, mayor rendimiento a gas (Figura 14). Esto se debe a que a mayor temperatura pueden ocurrir reacciones secundarias, y algunos compuestos pesados pueden ser craqueados, dando lugar a gases no condensables. Tras realizar el análisis de varianza unifactorial se comprueba que, para cada una de las temperaturas de pirólisis estudiadas, no se puede asegurar con un 90 % de confianza que el tratamiento de activación del lodo afecta al rendimiento a gas. Cuando el sólido no ha sido activado previamente, tampoco se puede asegurar con el nivel de confianza elegido en este Trabajo que la temperatura de pirólisis afecte al rendimiento a gas. Debido a un mayor error en la determinación del rendimiento a gas es más difícil poder detectar efecto de los factores estudiados sobre dicha variable, con el número de réplicas utilizadas en este Trabajo.

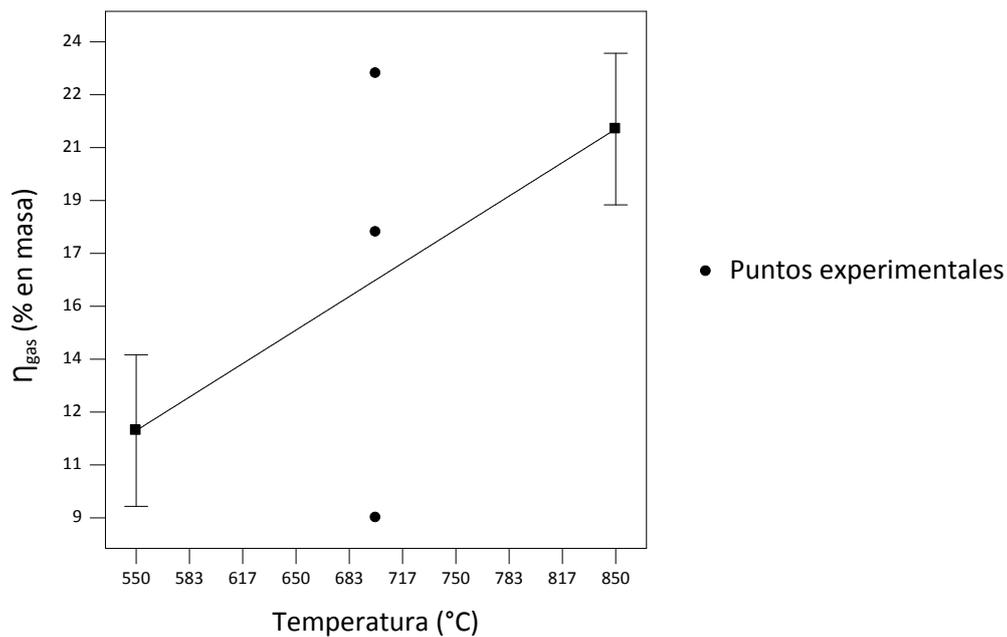


Figura 14.  $\eta_{\text{gas}}$  en función de la temperatura de pirólisis.

### 3.2.3 Área superficial BET

Los sólidos obtenidos tras la pirólisis tienen un área superficial BET que varía entre  $128\text{-}224 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . Estos resultados son similares a los resultados encontrados en bibliografía, en los cuales se han llevado a cabo experimentos de activación y posterior pirólisis del lodo de EDAR con ácido sulfúrico  $3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  y con un tiempo de impregnación de 3 h, obteniendo sólidos cuya área BET varía entre  $200\text{-}300 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  [13].

El análisis estadístico de los valores de área superficial BET muestra que para diferentes tiempos de impregnación no existen diferencias significativas entre los diferentes sólidos obtenidos. Por otro lado, cuanto mayor es la relación S:L, mayor es la superficie específica BET obtenida, alcanzando valores entorno a los  $223 \pm 8 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  para una relación S:L de 1:10, mientras que para una relación S:L de 1:2,5 la máxima superficie específica BET está en torno a  $161 \pm 8 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . Cuando el sólido ha sido sometido a un tratamiento de activación, la temperatura de pirólisis no tiene efecto sobre el área superficial BET en el intervalo de estudio de este Trabajo. Estos resultados se muestran en la Figura 15. Lu y cols. [13] realizaron experimentos a diferentes temperaturas de pirólisis con ácido sulfúrico  $3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  para estudiar el efecto de dicha temperatura sobre en el área específica BET de los sólidos obtenidos. Los resultados muestran que apenas hay diferencia entre el área específica BET de los sólidos pirolizados en un

rango de temperatura de entre 550-850 °C, aunque a partir de 750 °C la superficie específica BET empieza a disminuir, por lo que determinaron que la temperatura óptima de pirólisis es 650 °C. En los experimentos realizados en el presente Trabajo también se ha observado que a 850 °C la superficie específica BET de los sólidos es ligeramente menor que a 550 °C.

En cuanto a la microporosidad, los estudios encontrados en la bibliografía muestran que a partir de 650 °C no aumenta en gran cantidad, alcanzándose para esta temperatura un área microporosa de 122 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. A medida que se aumenta la temperatura hasta 750 °C la distribución de poros se desplaza hacia la región macroporosa. Por esta razón, para los sólidos activados con ácido sulfúrico, si se lleva a cabo la pirólisis a temperaturas mayores de 650 °C, se obtienen sólidos adsorbentes bastante más macroporosos. Estos estudios muestran claramente que los sólidos adsorbentes obtenidos bajo estas condiciones son capaces de eliminar H<sub>2</sub>S por adsorción [13].

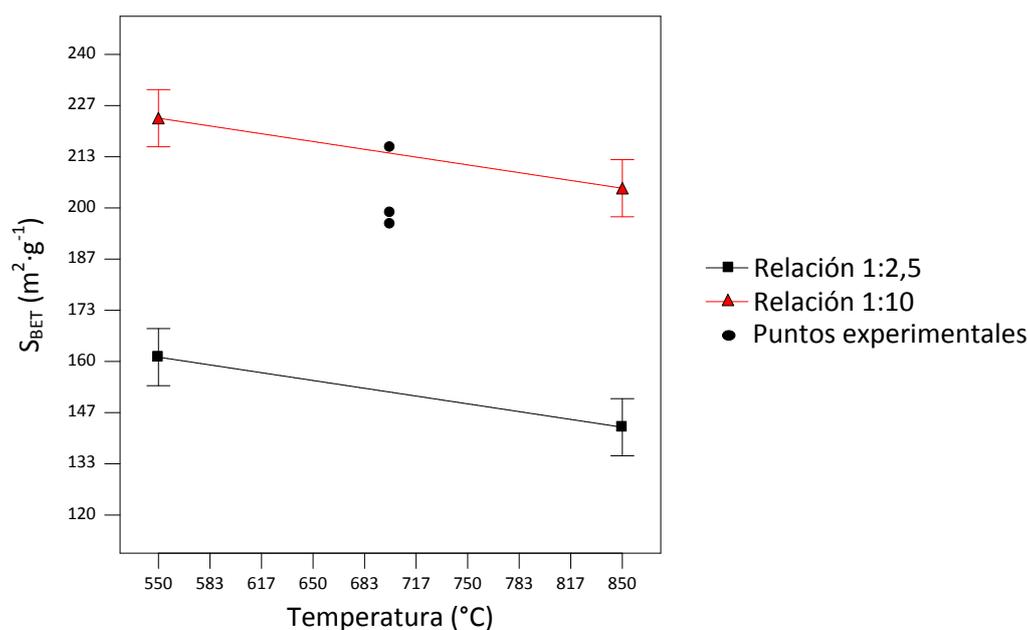


Figura 15. Superficie específica BET en función de la temperatura de pirólisis para diferentes relaciones S:L.

Tras analizar los resultados del análisis de varianza unifactorial, se observa que tanto a 550 °C (Figura 16) como a 700 °C (Figura 17) la superficie específica BET aumenta mediante el proceso de activación independientemente de las condiciones de activación utilizadas. A 850 °C (Figura 18) por lo general también aumenta con la activación. Cuando el lodo de EDAR no ha sido sometido a tratamiento de activación, la superficie BET del *char* es mayor cuando la pirólisis se ha llevado a cabo a 850 °C que cuando la pirólisis se realiza a 550 °C.

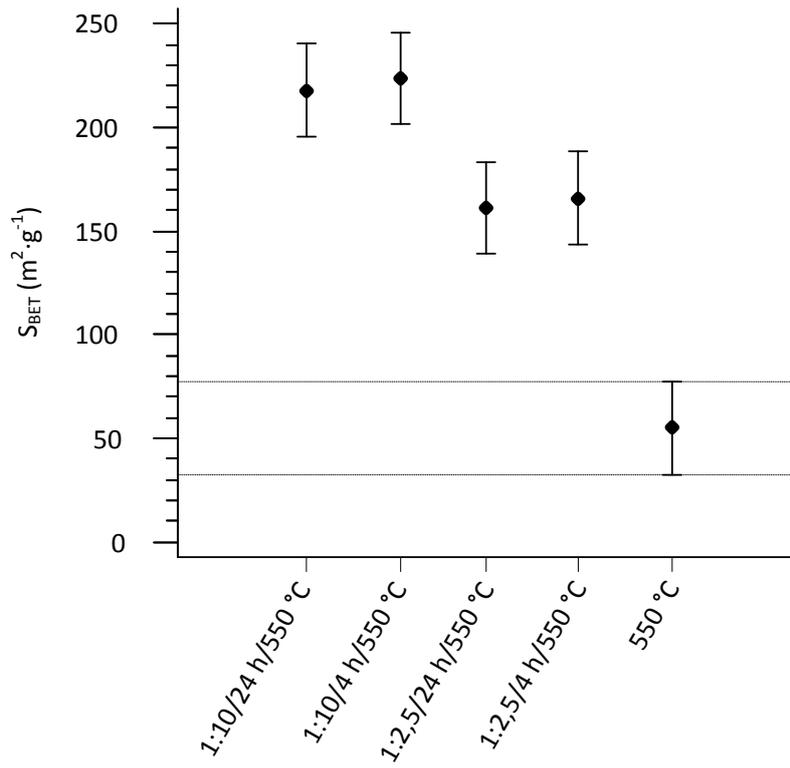


Figura 16. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre la superficie específica BET a 550 °C.

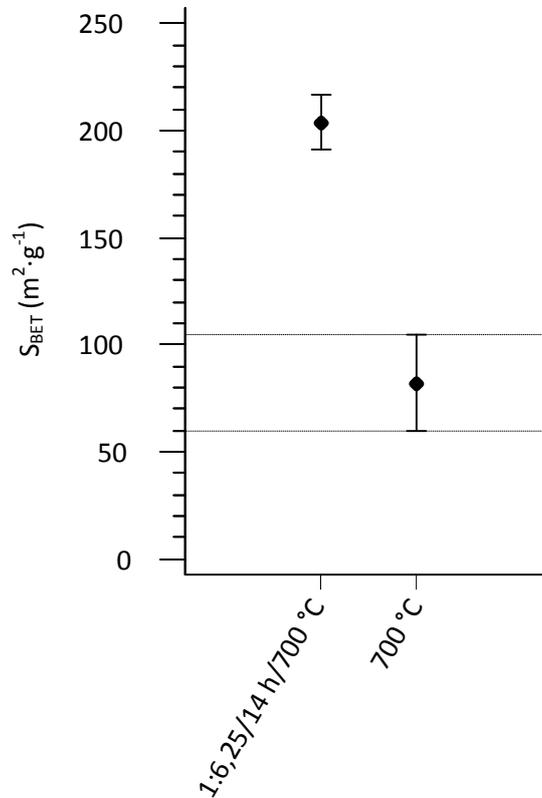


Figura 17. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre la superficie específica BET a 700 °C.

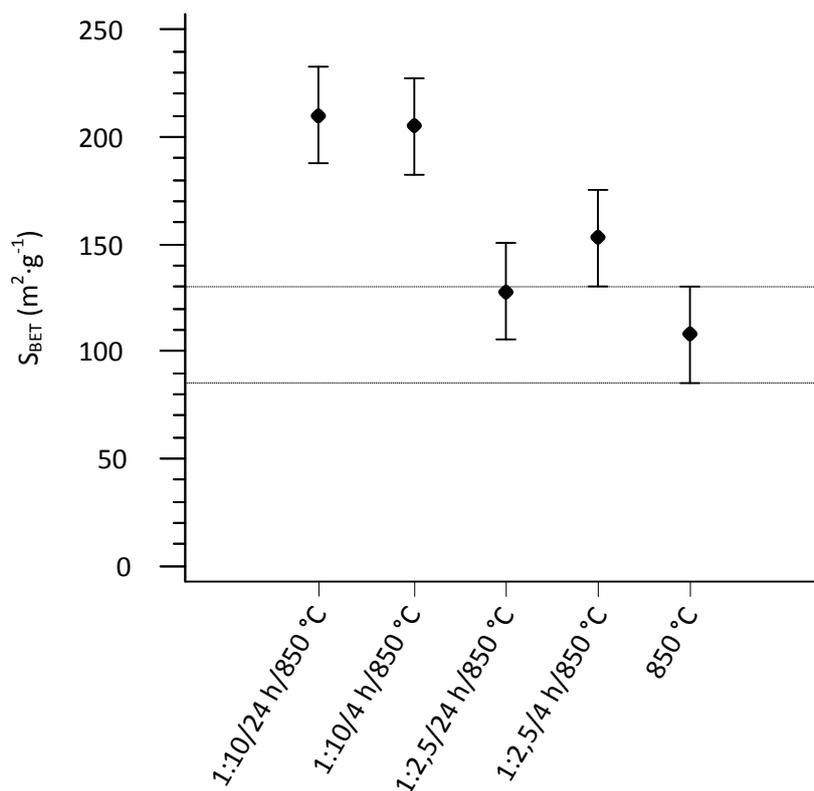


Figura 18. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre la superficie específica BET a 850 °C.

### 3.2.4 Rendimiento a dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)

En cuanto al rendimiento a CO<sub>2</sub>, el análisis estadístico revela que ni el tiempo de impregnación ni la relación S:L afectan significativamente a los resultados obtenidos, dentro de los intervalos de condiciones de operación estudiados en el presente Trabajo El análisis muestra que cuanto mayor es la temperatura de pirólisis mayor es el rendimiento a CO<sub>2</sub>. Tal y como se muestra en la Figura 19, el rendimiento a CO<sub>2</sub> varía entre  $9 \pm 2\%$  y  $15 \pm 2\%$ . Tras realizar el análisis de varianza unifactorial se comprueba que, para cada una de las temperaturas de pirólisis estudiadas, el tratamiento de activación del lodo no afecta al rendimiento a dióxido de carbono. Cuando no se activa previamente el sólido, la temperatura de pirólisis no tiene un efecto significativo sobre el rendimiento a CO<sub>2</sub>.

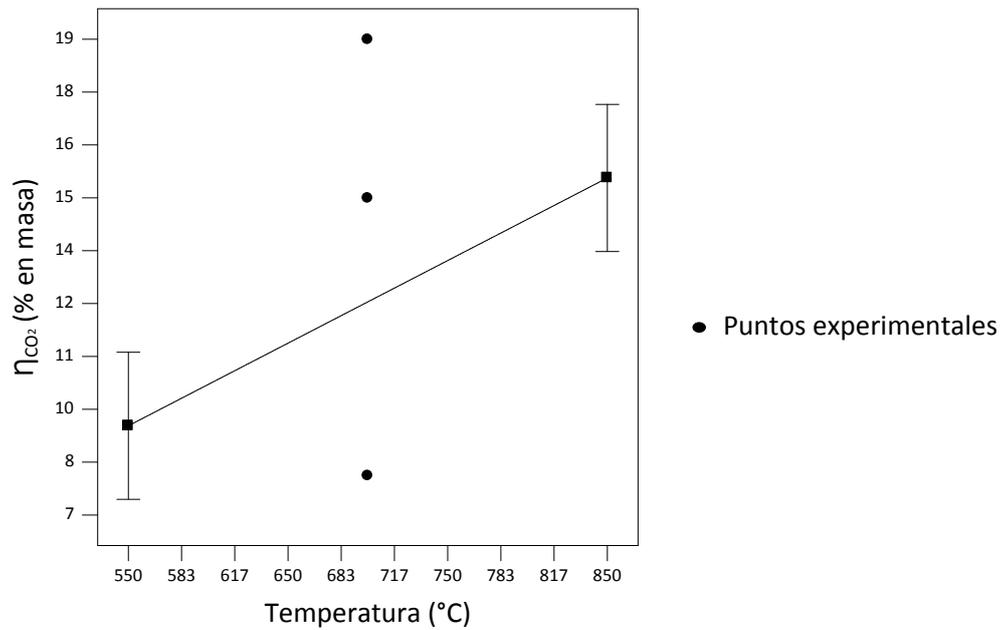


Figura 19. Rendimiento a CO<sub>2</sub> en función de la temperatura de pirólisis.

### 3.2.5 Rendimiento a sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S)

El análisis de varianza muestra que la temperatura de pirólisis no tiene un efecto significativo sobre el rendimiento a H<sub>2</sub>S. Por otro lado, tanto la relación S:L como el tiempo de impregnación afectan al rendimiento a sulfuro de hidrógeno. Cuanto mayor es la relación S:L, mayor es el rendimiento a H<sub>2</sub>S, tal y como se muestra en la Figura 20. No se puede asegurar que haya efecto del tiempo de impregnación sobre el rendimiento a H<sub>2</sub>S en el intervalo de estudio de este Trabajo. En cualquier caso, los rendimientos a H<sub>2</sub>S son muy bajos. Si se compara con los resultados obtenidos en los experimentos en los que el lodo no ha sido sometido a tratamiento de activación se comprueba que no hay efecto alguno sobre el rendimiento a sulfuro de hidrógeno, es decir, que el hecho de impregnar el lodo con ácido sulfúrico no aumenta de forma significativa el rendimiento a sulfuro de hidrógeno. Tampoco hay efecto significativo de la temperatura de pirólisis cuando se comparan entre si los resultados obtenidos en los experimentos sin activación del lodo de EDAR.

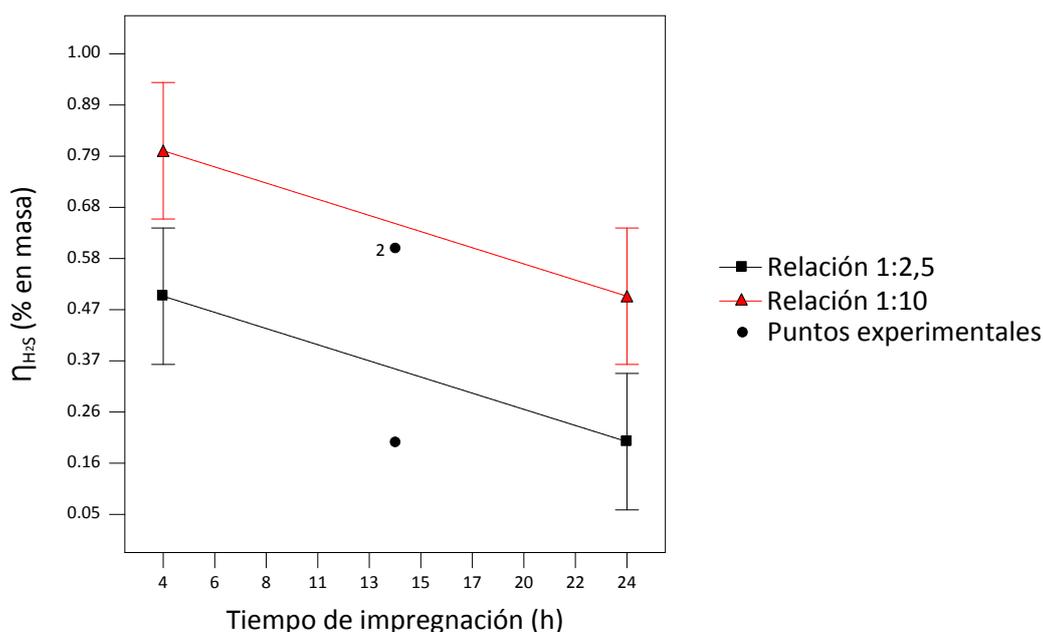


Figura 20. Rendimiento a H<sub>2</sub>S en función del tiempo de impregnación para diferentes relaciones S:L.

### 3.2.1 Poder calorífico inferior de gas

Se ha observado que tanto la relación S:L como la temperatura de pirólisis y el tiempo de impregnación afectan significativamente al PCI del gas de pirólisis. Siendo la temperatura de pirólisis el factor que más afecta, seguido del tiempo de impregnación y en último lugar la relación S:L.

Los resultados muestran que, independientemente del tiempo de impregnación, el poder calorífico inferior del gas aumenta conforme aumenta la temperatura de pirólisis (Figura 21, Figura 22 y Figura 23 ). Tal y como se muestra en la Figura 21, el máximo PCI obtenido está entre  $7,3 \pm 0,3 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}\text{N}$  para un tiempo de impregnación de 4 h, con una relación de 1:2,5 a 850 °C.

El aumento del PCI se debe principalmente a que, aunque el rendimiento a CO<sub>2</sub> (sin carácter combustible) aumenta con la temperatura de pirólisis, la proporción de este compuesto en la mezcla gaseosa disminuye. La curvatura es significativa, pero como el diseño factorial empleado sólo permite ajustar los datos a modelos lineales no se puede saber que factor causa la curvatura.

Durante la impregnación, es posible que se pierda materia orgánica que durante la pirólisis podría dar lugar a gases o materia no condensable por lo que el gas obtenido podría tener un menor poder calorífico.

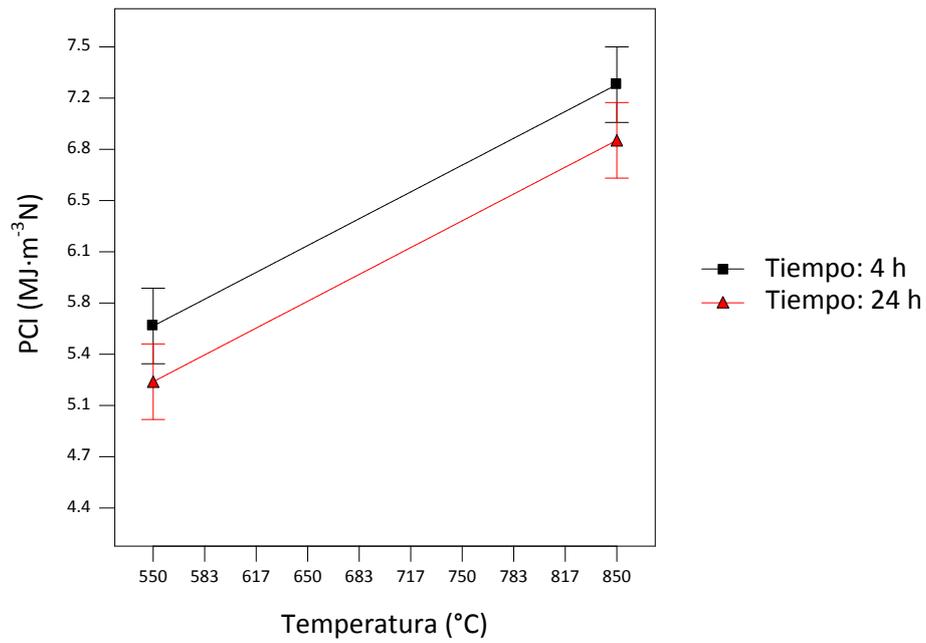


Figura 21. PCI del gas en función la temperatura de pirólisis para un tiempo de impregnación de 4 h.

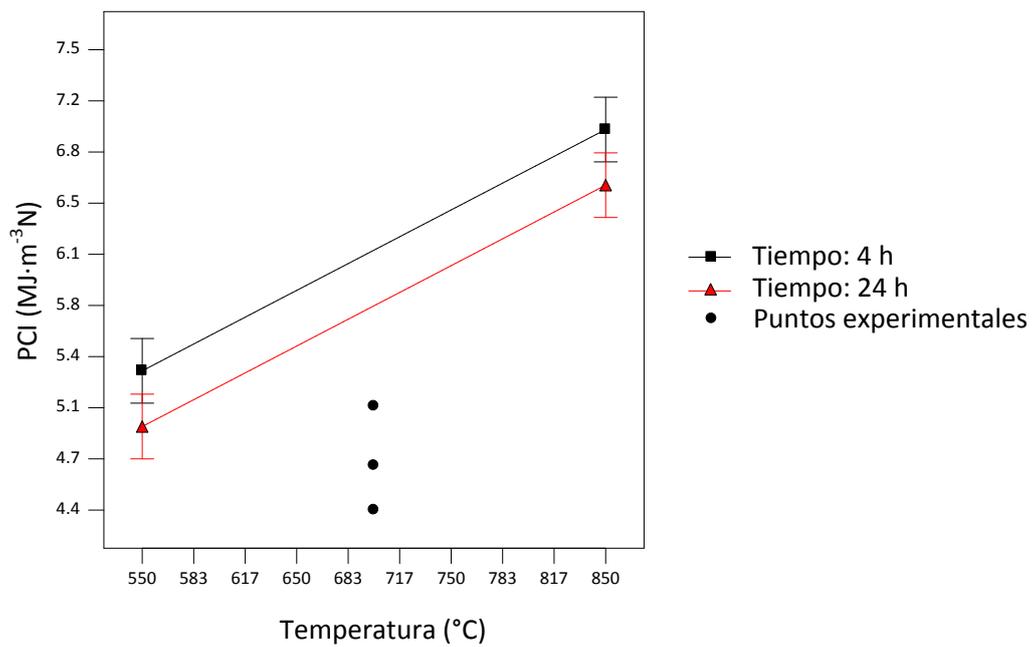


Figura 22. PCI del gas en función la temperatura de pirólisis para un tiempo de impregnación de 14 h.

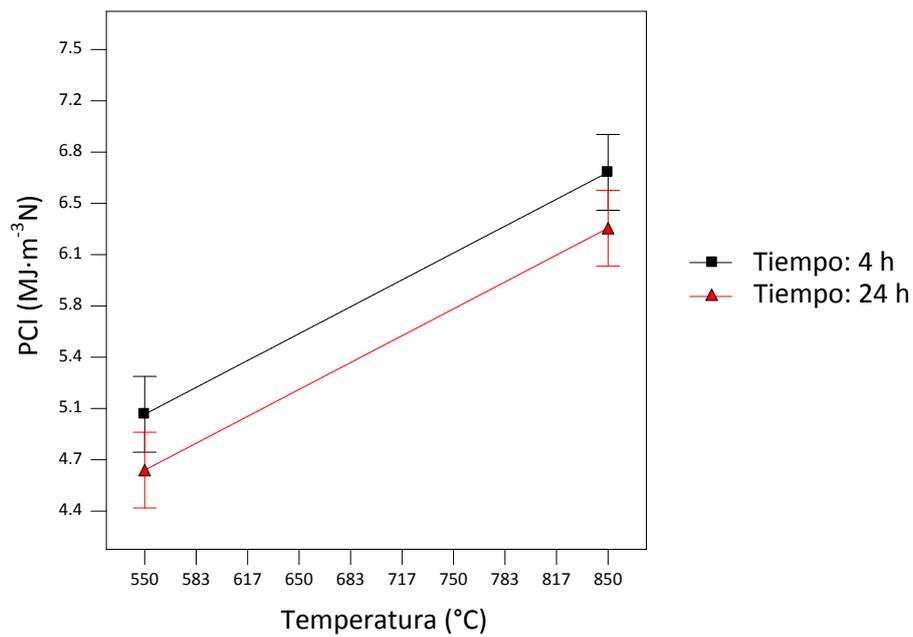


Figura 23. PCI del gas en función la temperatura de pirólisis para un tiempo de impregnación de 24 h.

Si se comparan los resultados obtenidos sin y con activación del sólido para una misma temperatura de pirólisis, bajo determinadas condiciones de activación el PCI del gas disminuye. Estos resultados se muestran en la Figura 24, en la Figura 25 y en la Figura 26. En ningún caso la activación supone un aumento de PCI del gas. Entre las tres temperaturas estudiadas, a 550 °C el PCI del gas es menor que a 850 °C, cuando no ha habido tratamiento de activación.

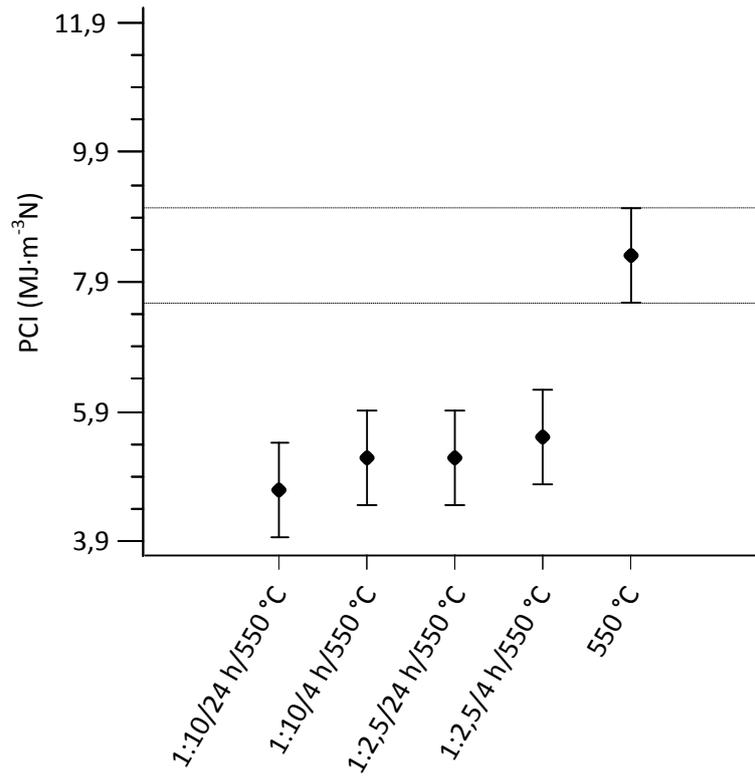


Figura 24. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre el PCI del gas a 550 °C.

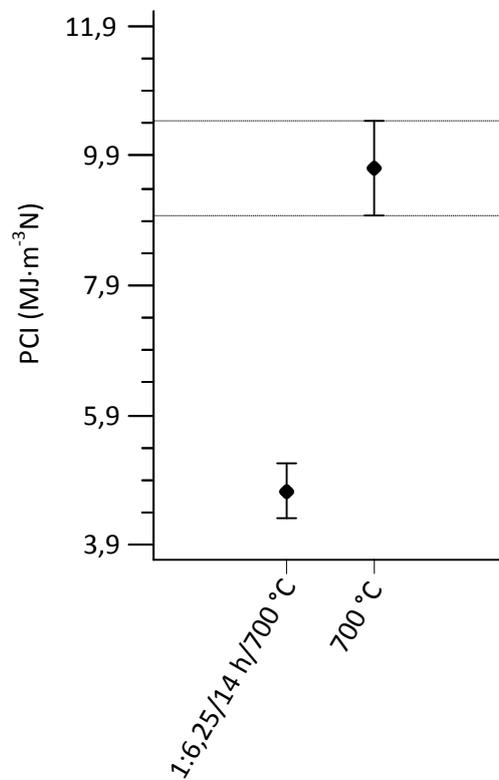


Figura 25. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre el PCI del gas a 700 °C.

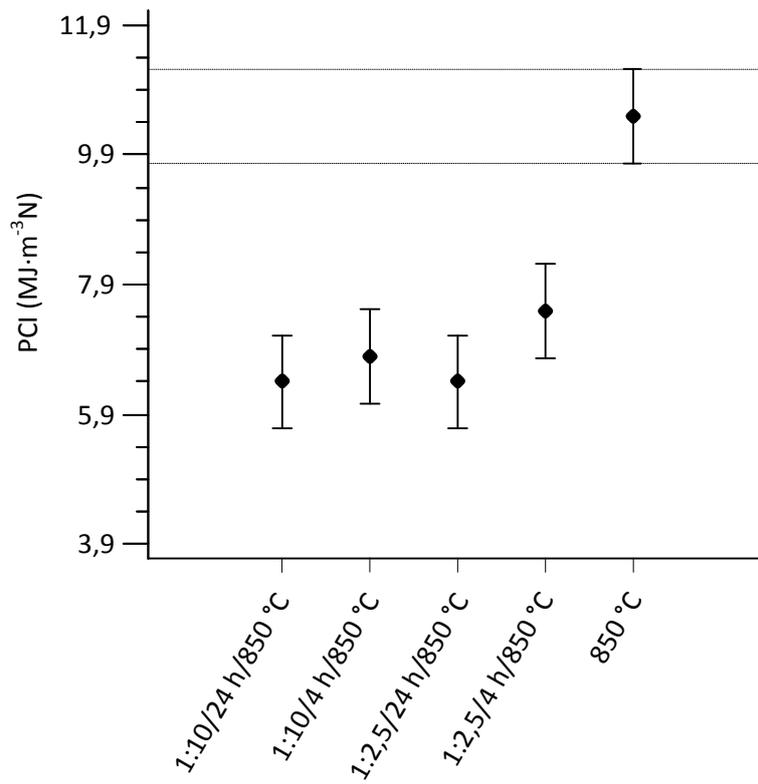


Figura 26. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre el PCI del gas a 850 °C

## 4 CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

En el presente Trabajo Fin de Grado se ha estudiado la posibilidad de llevar a cabo un proceso combinado para recuperar el fósforo contenido en el lodo de EDAR mediante su extracción con ácido sulfúrico y a su vez activar el sólido para la posterior obtención de sólidos adsorbentes mediante pirólisis.

El objetivo principal del presente Trabajo ha sido estudiar el efecto de algunas de las variables más importantes que gobiernan los procesos de extracción y de pirólisis con el fin de encontrar el intervalo de operación más apropiado para llevar a cabo la recuperación de fósforo y la obtención de un sólido adsorbente. Las variables estudiadas han sido el tiempo de impregnación, en un rango entre 4-24 h, la relación sólido:líquido en un rango entre 1:2,5-1:10 g sólido:cm<sup>3</sup> ácido y la temperatura de pirólisis en un rango entre 550-850 °C. A continuación se exponen las principales conclusiones del estudio.

Respecto a la recuperación de fósforo del lodo de EDAR, se ha observado que empleando ácido sulfúrico 3 mol·dm<sup>-3</sup>, para tiempos de impregnación de 24 h y una relación S:L de 1:10 g sólido:cm<sup>3</sup> ácido (99 kg ácido/ kg P), se consigue extraer prácticamente todo el fósforo inorgánico contenido en el lodo de EDAR. Además, el análisis estadístico llevado a cabo muestra que la relación S:L es el factor que más afecta a la cantidad de fósforo extraído. Con las condiciones de extracción menos severas (bajos tiempos de extracción y la menor relación S:L) se logra extraer en torno al 70% del P contenido en el lodo.

Tras llevar a cabo los experimentos de pirólisis de lodo de EDAR previamente activado, se han obtenido sólidos cuya máxima área superficial BET es de aproximadamente 224 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, obteniéndose sólidos con mayor área BET cuando el lodo de EDAR ha sido tratado con mayor cantidad de ácido. El tiempo de impregnación y la temperatura de pirólisis no afectan significativamente a la superficie específica BET del *char* en el intervalo estudiado en este Trabajo. Estos sólidos se podrían emplear, por ejemplo, para eliminar H<sub>2</sub>S por adsorción. Además, se ha comprobado que los sólidos que han sido tratados con ácido presentan en general mayor área superficial BET que aquellos sólidos que no han sido sometidos a tratamiento alguno. Cuando el lodo no ha sido sometido a un proceso de activación es necesario alcanzar temperaturas de pirólisis altas para lograr un *char* con superficies específicas suficientemente altas para ser utilizados como material adsorbente. Sin embargo, si el lodo se somete a un proceso de activación, temperaturas de pirólisis de 550 °C podrían ser suficientes para obtener un *char* con superficies específicas adecuadas.

Los resultados obtenidos en este Trabajo muestran que, en el intervalo estudiado, para obtener mayores rendimientos de recuperación de fósforo y un sólido de pirólisis con mayores superficies específicas es interesante trabajar con cargas de ácido altas (alta relación S:L) y temperaturas de pirólisis bajas. El tiempo de impregnación favorece la recuperación de fósforo, pero en menor medida que la relación S:L, y no afecta a la superficie específica del *char* obtenido.

Teniendo en cuenta las conclusiones obtenidas en este Trabajo Fin de Grado se puede plantear como trabajo futuro el estudio en mayor profundidad del sobrenadante obtenido tras realizar los experimentos de extracción, para analizar, además de la cantidad de fósforo extraída, qué otros elementos se extraen, tales como los metales pesados y la materia orgánica para poder determinar cuál sería el método más adecuado para retirar el fósforo del ácido. Se propone también realizar los experimentos de pirólisis en una instalación a mayor escala para así obtener una mayor cantidad de líquido de pirólisis, que permita caracterizar este producto y buscar posibles aplicaciones para el mismo.

## 5 NOMENCLATURA

$P_{\text{extraído}}$ : porcentaje de P contenido en el lodo de EDAR que se ha extraído, %.

$P_{\text{sobrenadante}}$ : cantidad de P contenida en el sobrenadante, g.

$P_{\text{lodo}}$ : cantidad de P contenida en la muestra de lodo de EDAR, g.

$m_{\text{sólido alimentado}}$ : masa de sólido introducido en el reactor, g.

$m_{\text{gases}}$ : masa total de gases no condensables generados durante la pirólisis, g.

$m_{\text{producto}}$ : masa de producto, g.

$m_{\text{CO}_2}$ : masa de dióxido de carbono producido durante la pirólisis, g.

$m_{\text{H}_2\text{S}}$ : masa de dióxido de carbono producido durante la pirólisis, g.

$S_{\text{BET}}$ : superficie específica del *char* ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

$PCI_{\text{gas}}$ : poder calorífico inferior del gas producido durante la pirólisis ( $\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}\text{N}$ ).

$x_i$ : fracción molar de cada compuesto que forma parte del gas producto (tanto por uno).

$PCI_i$ : poder calorífico inferior de cada compuesto que forma parte del gas producido durante la pirólisis ( $\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}\text{N}$ ).

$\eta_{\text{líquido}}$ : rendimiento másico a líquido sobre la cantidad de lodo alimentada (% en masa).

$\eta_{\text{char}}$ : rendimiento másico a *char* sobre la cantidad de lodo alimentada (% en masa).

$\eta_{\text{gas}}$ : rendimiento másico a gases no condensables sobre la cantidad de lodo alimentada (% en masa).

$\eta_{\text{CO}_2}$ : rendimiento a dióxido de carbono (% en masa).

$\eta_{\text{H}_2\text{S}}$ : rendimiento a sulfuro de hidrógeno (% en masa).

EDAR: Estación Depuradora de Aguas Residuales.

GPT: Grupo de Procesos Termoquímicos.

BET: Brunauer-Emmett-Teller.

ANOVA: Análisis de varianza.

Micro-GC: Microcromatógrafo de gases portátil.

## 6 BIBLIOGRAFÍA

1. Reijnders, L., *Phosphorus resources, their depletion and conservation, a review*. Resources Conservation and Recycling, 2014. **93**: p. 32-49.
2. Cordell, D., Drangert, J.O., y White, S., *The story of phosphorus: Global food security and food for thought*. Global Environmental Change-Human and Policy Dimensions, 2009. **19**(2): p. 292-305.
3. Schipper, W.J., Klapwijk, A., Potjer, B., Rulkens, W.H., Temmink, B.G., Kiestra, F.D.G., y Lijmbach, A.C.M., *Phosphate recycling in the phosphorus industry*. Environmental Technology, 2001. **22**(11): p. 1337-1345.
4. Cohen, Y., *Phosphorus dissolution from ash of incinerated sewage sludge and animal carcasses using sulphuric acid*. Environmental Technology, 2009. **30**(11): p. 1215-1226.
5. Atienza-Martínez, M., Gea, G., Arauzo, J., Kersten, S.R.A., y Kootstra, A.M.J., *Phosphorus recovery from sewage sludge char ash*. Biomass & Bioenergy, 2014. **65**: p. 42-50.
6. Eurostat. Sewage sludge production and disposal from urban wastewater (in dry substance (d.s)). Disponible en: <http://ec.europa.eu/eurostat/tgm/table.do?tab=table&init=1&language=en&pcode=ten00030&plugin=1> [Consultado: Mayo 2015].
7. Lodos de depuración de aguas residuales. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Disponible en: <http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujos/lodos-depuradora/#para6> [Consultado: Mayo 2015].
8. Resolución de 20 de enero de 2009, de la Secretaría de Estado de Cambio Climático, por la que se publica el Acuerdo del Consejo de Ministros por el que se aprueba el Plan Nacional Integrado de Residuos para el período 2008- 2015.
9. Fonts, I., Gea, G., Azuara, M., Abrego, J., y Arauzo, J., *Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2012. **16**(5): p. 2781-2805.
10. Wu, L., Zhang, X., Liu, D., Peng, H., y Long, T., *Activated Carbons Derived from Livestock Sewage Sludge and Their Absorption Ability for the Livestock Sewage*. Procedia IERI, 2014. **9**: p. 33-42.
11. Boualem, T., Debab, A., Martinez de Yuso, A., y Izquierdo, M.T., *Activated carbons obtained from sewage sludge by chemical activation: Gas-phase environmental applications*. Journal of Environmental Management, 2014. **140**: p. 145-151.
12. Zhang, F.-S., Nriagu, J.O., y Itoh, H., *Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge*. Water Research, 2005. **39**(2-3): p. 389-395.
13. Lu, G.Q. y Lau, D.D., *Characterisation of sewage sludge-derived adsorbents for H2S removal .Part 2: Surface and pore structural evolution in chemical activation*. Gas Separation & Purification, 1996. **10**(2): p. 103-111.
14. Monsalvo, V., Mohedano, A., y Rodriguez, J., *Activated carbons from sewage sludge Application to aqueous-phase adsorption of 4-chlorophenol*. Desalination, 2011. **277**(1-3): p. 377-382.

15. Sano, A., Kanomata, M., Inoue, H., Sugiura, N., Xu, K.-Q., y Inamori, Y., *Extraction of raw sewage sludge containing iron phosphate for phosphorus recovery*. *Chemosphere*, 2012. **89**(10): p. 1243-1247.
16. Biswas, B.K., Inoue, K., Harada, H., Ohto, K., y Kawakita, H., *Leaching of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by means of acid extraction followed by adsorption on orange waste gel*. *Journal of Environmental Sciences-China*, 2009. **21**(12): p. 1753-1760.
17. Medeiros, J.J.G., Cid, B.P., y Gomez, E.F., *Analytical phosphorus fractionation in sewage sludge and sediment samples*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005. **381**(4): p. 873-878.
18. Franz, M., *Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA)*. *Waste Management*, 2008. **28**(10): p. 1809-1818.
19. Bansal, R.C. y Goyal, M., *Activated Carbon Adsorption*. 1a ed. Estados Unidos: Taylor & Francis Group. 2005.
20. Montgomery, D.C. y Runger, G.C., *Probabilidad y estadística aplicadas a la ingeniería*. 2a ed. México: Limusa Wiley. 2007.
21. Werther, J. y Ogada, T., *Sewage sludge combustion*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1999. **25**(1): p. 55-116.
22. CEE. Directiva del consejo de 21 de mayo de 1991 sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas. (1991).
23. Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea. Incineración de residuos, 2006.
24. Sebastián Nogués, F., García-Galindo, D., y Rezeau, A., *Energía de la biomasa (vol. I): Energías renovables*. Zaragoza. 2010.
25. Cabeza, R., Steingrobe, B., Romer, W., y Claassen, N., *Effectiveness of recycled P products as P fertilizers, as evaluated in pot experiments*. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2011. **91**(2): p. 173-184.
26. Obrador, A., Rico, M.I., Alvarez, J.M., y Novillo, J., *Influence of thermal treatment on sequential extraction and leaching behaviour of trace metals in a contaminated sewage sludge*. *Bioresource Technology*, 2001. **76**(3): p. 259-264.
27. Hernandez, A.B., Ferrasse, J.-H., Chaurand, P., Saveyn, H., Borschneck, D., y Roche, N., *Mineralogy and leachability of gasified sewage sludge solid residues*. *Journal of Hazardous Materials*, 2011. **191**(1-3): p. 219-227.



# ANEXOS

---



## ANEXO I. ANTECEDENTES

En este anexo se describe la materia prima empleada en este Trabajo Fin de Grado, los lodos de las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) urbanas, atendiendo a la formación y procedencia de los mismos. Para ello se describen los tratamientos llevados a cabo en las estaciones depuradoras. Posteriormente se describen las diferentes vías de gestión del lodo de EDAR, desarrollando más ampliamente la valorización energética mediante pirólisis. También se resume la problemática del fósforo así como los posibles procesos de recuperación del mismo a partir de residuos, como el lodo de EDAR.

### I.1 Lodos de EDAR

Los lodos son los residuos semisólidos que se generan durante los distintos tratamientos físicos, químicos y biológicos que sufren las aguas residuales. Las aguas residuales son una combinación de líquidos y sólidos arrastrados, procedentes de comercios, pequeñas industrias y zonas residenciales junto con las aguas subterráneas, superficiales y pluviales. Las aguas residuales están compuestas por materia orgánica e inorgánica, sustancias tóxicas, patógenos y microorganismos capaces de causar enfermedades. Las aguas residuales no pueden verterse si no son tratadas previamente por varias razones. En primer lugar, la descomposición biológica de la materia orgánica de las aguas sin tratar consume oxígeno y por lo tanto reduce la cantidad de oxígeno disponible para la vida acuática en las aguas receptoras. Además, dicha descomposición produce una gran cantidad de gases malolientes. En segundo lugar, los patógenos y los microorganismos que causan enfermedades que contienen las aguas sin tratar son peligrosos para la salud humana. Los compuestos tóxicos que contienen, en especial los metales pesados, son un peligro tanto para las plantas como para los animales. Por último, la presencia de nitratos y fosfatos puede desencadenar un crecimiento incontrolado de plantas acuáticas. Por estas razones, es necesario llevar a cabo un tratamiento de depuración de las aguas residuales antes de verterlas al cauce de destino [21].

Existen normas que regulan la calidad del efluente vertido procedente de las aguas residuales. Estas regulaciones limitan las concentraciones de DBO<sub>5</sub>, DQO, sólidos en suspensión, fósforo, nitrógeno, mercurio y fenol, entre otros [21]. En la Unión Europea, la calidad del efluente vertido se regula aplicando la Directiva 91/271/CEE [22].

Para alcanzar los límites establecidos por dichas regularizaciones, las estaciones depuradoras de aguas residuales llevan a cabo diferentes tratamientos que podrían clasificarse en tres tipos [21]:

- Tratamientos físicos, en los que se separan los sólidos.
- Tratamientos biológicos, en los que se transforma la materia orgánica en sólidos en suspensión.
- Tratamientos físico-químicos, en los que se intenta mejorar alguna de las características del agua.

Los tratamientos físicos proporcionan una clarificación primaria. Se hace pasar el agua residual a través de rejillas y tamices donde quedan retenidos los sólidos gruesos y después otros más pequeños como arenas. A continuación, se introduce el agua en tanques de sedimentación donde los sólidos sedimentables y flotantes son retirados. Con estos tratamientos se puede llegar a separar entre el 50 - 70% de los sólidos en suspensión y entre el 25 - 40% de la  $DBO_5$  puede llegar a eliminarse. Los materiales retirados constituyen el lodo primario [21].

En los tratamientos biológicos se lleva a cabo la coagulación y posterior eliminación de los sólidos coloidales no sedimentables. A continuación se usan microorganismos, principalmente bacterias, para estabilizar la materia orgánica. Los microorganismos convierten la materia orgánica carbonosa coloidal y disuelta en diferentes gases y tejidos celulares. Estos tejidos celulares pueden ser eliminados por sedimentación ya que presentan una densidad específica ligeramente más grande que la del agua. El lodo generado en esta etapa se conoce como lodo secundario [21].

En la tercera y última etapa, tiene lugar la eliminación del nitrógeno y del fósforo. La eliminación del nitrógeno se da en un proceso que consta de dos etapas: nitrificación y desnitrificación. El amoníaco contenido en el agua residual se oxida primero a nitrato (nitrificación) y después este nitrato se convierte en nitrógeno libre (desnitrificación). La eliminación de los compuestos de fósforo puede llevarse a cabo mediante precipitación o mediante tratamiento biológico [21].

En la Figura 6-1 pueden verse de forma esquemática las etapas del proceso de depuración de una EDAR. Tal y como se ha visto, del proceso de depuración se obtienen dos líneas principales, la de agua tratada que puede ser evacuada o reutilizada y la de lodos o fangos, cuya composición dependerá del tratamiento al que hayan sido sometidos en la EDAR.

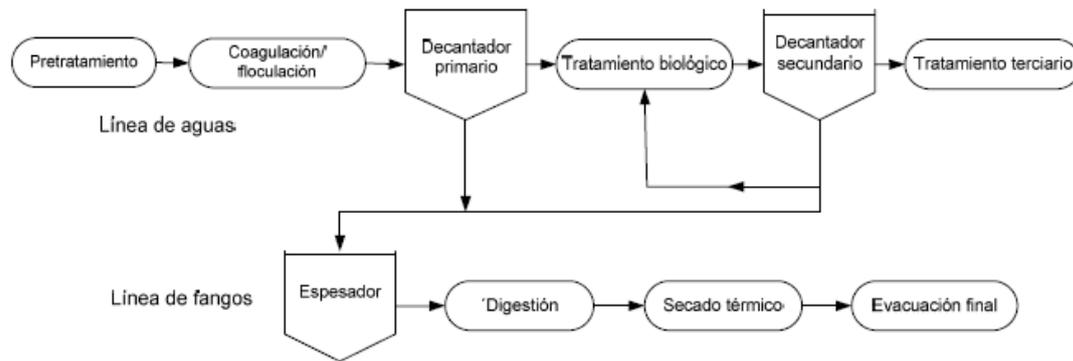


Figura 6-1. Esquema general del proceso de depuración de una EDAR.

Los lodos son con diferencia el producto mayoritario que se obtiene en las plantas depuradoras, siendo su procesamiento y eliminación posiblemente uno de los problemas medioambientales más complejos. Esto es debido a que normalmente los lodos se presentan como una suspensión de sólidos (materia orgánica y contaminantes) muy diluida, ya que contienen hasta un 90% de agua. Es necesario someter a estos lodos a tratamientos de estabilización, deshidratación y secado para reducir los olores, la cantidad de materia orgánica y de patógenos y el contenido en agua para reducir su volumen y facilitar su manipulación [21].

En primer lugar se lleva a cabo una reducción de volumen, en una etapa de espesamiento, que se consigue añadiendo espesadores que actúan por gravedad o por flotación separando el agua del lodo. A continuación, tiene lugar la etapa de estabilización. De los posibles tratamientos de estabilización destaca la digestión, que puede ser anaerobia o aerobia. Es un proceso en el que la materia orgánica se oxida en ausencia (medio anaerobio) o en presencia (medio aerobio) de oxígeno. También se pueden estabilizar los lodos con tratamientos con cal o con tratamientos térmicos [21].

Tras la estabilización, se somete a los lodos a un proceso de deshidratación y secado. La deshidratación consiste en la separación de la fracción sólida y la líquida del lodo. Se aumenta su concentración disminuyendo su volumen. Normalmente se usan filtros banda y centrifugas. El secado térmico tiene como objetivo la evaporación de la mayor parte del agua contenida en los lodos, consiguiendo más de un 90% de sequedad. Finalmente, los lodos son evacuados [21].

### 1.1.1 Legislación aplicable a los lodos de EDAR

Los lodos de EDAR están clasificados dentro de la Lista Europea de Residuos (LER) y por ello se les aplica la Ley 10/1998 de Residuos y la normativa específica (RD 1310/1990), junto a

su Directiva 86/278, que regula la utilización del lodo de depuradora en agricultura. De acuerdo con la Ley 10/1998, surge la elaboración de Planes Nacionales de Residuos. En España, el último Plan Nacional Integrado de Residuos (PNIR) (2008-2015) [8] recoge los objetivos a alcanzar en cuanto a la gestión de lodos. Este plan establece como principal vía de gestión la aplicación a suelos agrícolas (67%), seguida por otros tipos de valorización (18%), depósito en vertedero (12%) y la incineración (3%) [7]. Dentro de otros tipos de valorización podría encontrarse el tratamiento termoquímico mediante pirólisis, proceso de valorización que se analiza en este Trabajo Fin de Grado.

### **1.1.2 Gestión de los lodos de EDAR**

Tal y como se ha mencionado anteriormente, las principales vías de gestión del lodo de EDAR son la aplicación en suelos agrícolas, procesos de valorización, depósito en vertedero e incineración. A continuación se explican más en detalle cada una de ellas.

- **Aplicación en suelos agrícolas**

Los lodos de EDAR contienen una cantidad importante de nitrógeno y fósforo, que les proporcionan propiedades fertilizantes, ya que el nitrógeno y el fósforo son dos nutrientes esenciales para el crecimiento de las plantas. No obstante, los lodos pueden contener elementos contaminantes, principalmente determinados metales pesados, que resultan tóxicos para las plantas y el ser humano, por lo que su utilización está debidamente regulada.

La Unión Europea promulgó la Directiva 86/278/CEE, de 12 de junio, relativa a la protección del medio ambiente y, en particular, los suelos, en la utilización de los lodos con fines agrícolas. Esta Directiva fue transpuesta al ordenamiento jurídico español por el Real Decreto 1310/1990, de 29 de octubre, por el que se regula la utilización de los lodos de depuración en el sector agrario desarrollado posteriormente por la Orden AAA/1072/2013, sobre utilización de lodos de depuración en el sector agrario [7].

- **Incineración**

El objetivo de la incineración de los lodos de EDAR es reducir su volumen y peligrosidad. Estos procesos también pueden ofrecer un medio que permita la recuperación del contenido energético, mineral o químico de los residuos. La incineración consiste en oxidar las materias contenidas en el residuo. Se crean gases de combustión que contienen la mayoría de la energía de combustión disponible en forma de calor. La materia orgánica se quema al alcanzar la temperatura de ignición necesaria y entrar en contacto con el oxígeno. Las emisiones a la atmósfera han sido durante mucho tiempo el centro de atención de las plantas incineradoras de

residuos. Las principales emisiones a la atmósfera de chimeneas de plantas incineradoras son [23]:

- Partículas de diversos tamaños
- Ácidos y otros gases: HCl, HF, HBr, HI, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub>, entre otros.
- Metales pesados: Hg, Cd, Tl, As, Ni, Pb, entre otros.
- Compuestos de carbono (sin incluir gases de efecto invernadero): monóxido de carbono (CO), compuestos orgánicos volátiles (COV), policlorobifenilos (PCB), dioxinas y furanos, entre otros.
- Gases de efecto invernadero procedentes de la descomposición de los residuos almacenados como el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y el metano (CH<sub>4</sub>).
- Polvo y malos olores derivados del manejo y almacenamiento de los residuos.

La incineración es el sistema más caro pero reduce el volumen del fango entre un 70% y un 90%, el cual, una vez inerte se puede depositar en vertederos controlados, añadir a masas cerámicas o vitrificar.

- Depósito en vertedero

Esta vía de gestión requiere un espacio convenientemente cercano a la depuradora para minimizar el coste del transporte. Asimismo, también es necesarios someter a los lodos de EDAR a un tratamiento previo para evitar la lixiviación de los compuestos tóxicos a aguas residuales y la emisión de gases y olores. La Directiva 1999/31/CE de 26 de abril de 1999, regula el vertido de lodos en vertederos en la Unión Europea.

- Valorización en otros suelos u otros tipos de valorización

La valorización en otros suelos u otros tipos de valorización se refiere, por un lado, al uso de los lodos de EDAR para la reconstrucción de espacios mediante la inyección del lodo, estabilizado y deshidratado, en el suelo para regenerar espacios degradados por la actividad humana. La estabilización y deshidratación resulta fundamental para evitar el desprendimiento de gases y olores y el filtrado de agua.

Por otro lado, dentro de este grupo se incluyen las tecnologías basadas en el aprovechamiento energético de los lodos. La valorización es una opción cada vez más utilizada

dado que se da un valor económico a los residuos, se consigue reducir el volumen de residuos que terminan en el vertedero y además se reduce el uso de recursos naturales favoreciendo así al medio ambiente. Actualmente, para convertir los lodos EDAR en una forma de energía útil, los procesos más desarrollados son la incineración, la gasificación y la pirólisis. Anteriormente ya se ha explicado en que consiste el proceso de incineración por lo que a continuación se detallan el resto de procesos:

- Gasificación: este proceso termoquímico consiste en la transformación del lodo de EDAR en un gas combustible mediante una serie de reacciones que ocurren en presencia de un agente gasificante como puede ser aire, oxígeno, vapor de agua o hidrógeno. El gas combustible generado puede ser aprovechado de diversas maneras: a través de procesos de combustión para producir electricidad y/o energía térmica o como gas de síntesis transformándose en productos de mayor valor añadido
- Pirólisis: este es el tratamiento termoquímico que se ha aplicado al lodo de EDAR en este Trabajo, por lo que este proceso se explica con mayor detalle en el apartado 1.2.

## 1.2 Pirólisis

La pirólisis se puede definir como la descomposición térmica de materiales orgánicos por medio de la aportación de energía en forma de calor en una atmósfera inerte o en el vacío. Los productos que se obtienen son tres: un gas, un residuo carbonoso o *char* y un producto líquido condensable que recibe el nombre de líquido de pirólisis o *bio-oil*. Las propiedades de estos productos varían en función del material de partida y de las condiciones del proceso, estos se caracterizan por lo siguiente [24]:

- El gas de pirólisis está compuesto principalmente por gases no condensables como  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  o  $C_2H_6$ . En el caso de pirolizar lodos de EDAR también se puede formar  $H_2S$ .
- El sólido carbonoso o *char* es un residuo carbonoso que puede ser utilizado para la producción de carbón activo, y también, debido a su poder calorífico medio o bajo puede usarse como combustible.
- El líquido de pirólisis o *bio-oil* está formado por agua y por compuestos orgánicos de muy diversa naturaleza. Puede ser utilizado directamente como combustible en calderas, motores y turbinas o también puede ser usado como materia prima para la

obtención de productos químicos, tales como fertilizantes. Presenta la ventaja de que al ser líquido, puede almacenarse y transportarse y por ello ser utilizado en lugares alejados de la planta de producción.

En función del modo como se realice la pirólisis y del tipo concreto de biocombustible, las fracciones de los productos obtenidos son diferentes. Las principales variables a considerar son: velocidad de calentamiento, tiempo de residencia, temperatura y presión. En función de estas condiciones de operación, se distinguen distintos tipos de pirólisis, tal y como se muestra en la Tabla 6-1 [24].

Tabla 6-1. Clasificación de los procesos de pirólisis.

Proceso	Tiempo de residencia (sólido)	Temperatura (°C)	Velocidad de calentamiento	Producto principal
Carbonización Convencional	Horas-días 5-30 min	400 600	Muy baja Baja	Carbón vegetal <i>Bio-oil</i> y <i>char</i>
Rápida (líquido)	< 2 s	500	Alta o muy alta	<i>Bio-oil</i> y productos químicos
Rápida (gas)	< 2 s	> 650	Alta o muy alta	Gas y productos químicos

A continuación se explica en detalle la pirólisis convencional para la obtención de sólidos adsorbentes, ya que es el proceso empleado en el presente Trabajo Fin de Grado, aunque en este Trabajo se han empleado tiempos de residencia ligeramente más altos (1 h) y se ha estudiado un intervalo de temperatura de pirólisis más amplio (550 °C-850 °C).

### 1.2.1 Pirólisis convencional para la producción de sólidos adsorbentes

Los sólidos adsorbentes se usan para retener o eliminar contaminantes, o como medio de separación y soporte de catalizadores. Su producción suele estar enfocada a la eliminación de contaminantes tanto gaseosos como en disolución acuosa. La capacidad de un adsorbente para retener dichos contaminantes viene dada por la cantidad del mismo que puede retener gracias a su estructura porosa, que suele medirse por unidad de masa de adsorbente. La medida más común para evaluar la capacidad de adsorción de estos materiales es el área superficial BET medida en  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . En la creación de la estructura porosa es clave en la mayoría de los casos el mantenimiento de bajas velocidades de calentamiento del material, de forma que la liberación de la materia volátil del sólido se produzca gradualmente, sin dar lugar a poros demasiado grandes.

Aplicar exclusivamente una etapa de pirólisis lenta a un material carbonoso no resulta suficiente para la producción de un sólido adsorbente. Para un desarrollo adicional del sistema de poros del material, es necesario realizar una etapa de activación.

En este Trabajo se ha llevado a cabo una activación química del lodo de EDAR. La activación química consiste en impregnar el lodo con aditivos inorgánicos que deshidratan el material y degradan parte de la materia celulósica y, tras esa etapa, se lleva a cabo la pirólisis del material impregnado. El control de las condiciones de operación (relación entre agente activante y material de partida, temperatura y tiempo de activación) conduce a un sólido adsorbente de características bien definidas. La mayor parte de los procesos de activación de lodos de EDAR se han realizado con ácidos (ácido ortofosfórico [11, 12] y ácido sulfúrico [12, 13]), pero también con bases (KOH [14]) y con  $ZnCl_2$  ([12, 13]).

Boualem y cols. [11] estudiaron la activación del lodo de EDAR con ácido ortofosfórico al 85% en masa, durante un tiempo de impregnación de 2 h y analizaron diferentes ratios de impregnación, entre 1:0,75 y 1:2 (kg lodo seco:kg ácido). Eligieron este ácido debido a la facilidad de extracción tras la activación y a la baja temperatura de activación necesaria. Tras la etapa de activación, llevaron a cabo la etapa de pirólisis a 600 °C en atmósfera de nitrógeno durante 1 h. Los resultados muestran que los sólidos obtenidos presentan una superficie específica BET que varía entre 230 y 296  $m^2 \cdot g^{-1}$  siendo la relación S:L óptima la de 1:1,5 para la cual se obtienen los sólidos con mayor superficie específica BET.

Zhang y cols. [12] estudiaron la activación del lodo de EDAR con ácido ortofosfórico y ácido sulfúrico 3  $mol \cdot dm^{-3}$  y también con cloruro de zinc 5  $mol \cdot dm^{-3}$ , durante un tiempo de impregnación de 24 h. Tras la activación, pirolizaron el sólido a 650 °C durante 1 h en atmósfera de nitrógeno. Los resultados muestran que los sólidos adsorbentes obtenidos con mayor superficie específica BET son los que han sido activados con  $ZnCl_2$ , siendo ésta de 555  $m^2 \cdot g^{-1}$ . La superficie específica BET de los sólidos activados con ácido sulfúrico es de 289  $m^2 \cdot g^{-1}$  y por último los sólidos activados con ácido ortofosfórico presentan una superficie específica BET de 289  $m^2 \cdot g^{-1}$ .

Lu y cols. [13] estudiaron la activación del lodo usando ácido sulfúrico y cloruro de zinc. El ácido sulfúrico se eligió porque otros estudios demostraron que podía producir carbón activado microporoso a partir de madera de olivo, cuya superficie específica BET es mayor de 400  $m^2 \cdot g^{-1}$ . Se han empleado ácidos de concentraciones de 1, 3 y 5  $mol \cdot dm^{-3}$ . De las temperaturas de pirólisis estudiadas se determinó que 650 °C era la óptima, ya que a partir de 750 °C el área superficial BET empezaba a disminuir. Para 3 horas de activación y un ácido de concentración 3  $mol \cdot dm^{-3}$  se

obtuvieron sólidos de superficie específica BET de  $220 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . Por otro lado, llevaron a cabo experimentos de activación empleando cloruro de zinc, ya que es un agente activante empleado tanto en laboratorios como en producciones industriales. Se ha variado la concentración del  $\text{ZnCl}_2$  entre 3 y  $5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . El tiempo de activación es de 2 h y la temperatura óptima de pirólisis es de  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ . Los resultados muestran que los sólidos obtenidos presentan una superficie específica BET de  $247 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  para el ácido  $3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  y de  $309 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  para el ácido  $5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

Monsalvo y cols. [14] estudiaron la activación del lodo con KOH. En los experimentos se mezclan las lentejas de KOH sólidas directamente con el lodo de EDAR seco, con una relación lodo-base 1:1 o 1:3 en masa. La etapa de activación y de pirólisis se lleva a cabo simultáneamente, a una temperatura de  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  o bien a  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 min en atmósfera de nitrógeno. Los resultados muestran que se obtienen sólidos cuya superficie específica BET varía entre 131 y  $1832 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ .

Durante el proceso de activación del lodo de EDAR puede extraerse el P presente en el sólido, que va a parar a la fase líquida. A continuación, se describe la problemática del fósforo y las alternativas de recuperación del mismo.

### 1.3 El fósforo

El fósforo (P) es un elemento esencial de los vegetales y por tanto, las plantas lo necesitan para su crecimiento. La principal fuente de fósforo es la roca fosfática, nombre genérico con el que se denomina a los diferentes minerales que contienen fosfatos. Es un recurso no renovable y se estima que en 70-175 años las reservas de fósforo podrían estar agotadas. Las reservas de roca fosfática están localizadas en muy pocos países. En 2010, aproximadamente el 66% de la roca fosfática se concentraba en 3 países: Marruecos (incluyendo el oeste del Sahara), China y Estados Unidos. En 2011 el 80% de la exportación mundial de fósforo provenía del continente africano, principalmente de Marruecos (40%), Siria (23%) y Jordania (13%). Esta distribución, junto con los problemas políticos que le acompañan, es la razón del elevado coste y de las complicaciones de la exportación. Además, muchos fabricantes de fertilizantes reconocen que la calidad de la roca fosfática está disminuyendo progresivamente [1].

La demanda de fósforo en los países de Europa y Norte América se ha estabilizado e incluso podría disminuir, ya que se ha sobrepasado el límite crítico de fósforo en los suelos y por ello ahora sólo se requieren pequeñas cantidades para reemplazar lo que se ha consumido durante la cosecha. Sin embargo, en las economías emergentes, tales como las que se prevén en Asia, tanto la demanda absoluta como la demanda per cápita de fósforo irá aumentado con

los años [2]. Esta situación pone de manifiesto la importancia de desarrollar métodos para reciclar el fósforo.

La mayor parte del fósforo utilizado en agricultura se recupera en las aguas residuales urbanas [18]. En las depuradoras de aguas residuales el fósforo se debe eliminar del agua de manera que se concentra en los lodos EDAR, convirtiéndose éstos en una fuente potencial de fósforo. Aunque la mayor parte de los trabajos se han centrado en los fangos de depuradora, existen otros residuos que pueden ser potencialmente fuentes de fósforo, entre otros, purines de cerdos y otros animales, harinas cárnicas, gallinaza, etc.

### **1.3.1 Alternativas para la recuperación de fósforo**

En los trabajos publicados se ha valorado la posibilidad de aprovechar el fósforo de los residuos de diferentes maneras:

- Aplicación directa como fertilizante, ya sea a partir del propio residuo o bien a partir de las cenizas obtenidas de la incineración del residuo.
- Extracción ácida y/o básica del P contenido en las cenizas generadas en la combustión del residuo o extracción directa del residuo.

A continuación se describen con mayor detalle los métodos de recuperación de fósforo citados anteriormente.

#### **a) Aplicación directa de lodos de EDAR como fertilizantes**

En el caso de los lodos de depuradora debido a su contenido en nutrientes (materia orgánica, N, P y otros micronutrientes) se ha planteado su uso directo en agricultura, de hecho este uso de los lodos es actualmente el método de gestión más empleado. Sin embargo, la aplicación directa de estos desechos sobre el suelo genera varios problemas, entre los que se encuentra la elevada concentración en metales pesados así como el contenido en compuestos biológicos peligrosos (medicamentos, hormonas, patógenos, etc.) [4]. La Unión Europea regula el uso de lodos en agricultura fijando los valores límites de concentración de metales pesados (Directiva 86/278/EEC). En España esos límites están regulados por el RD 824/2005. Una gran parte de los lodos generados no cumplen con esta legislación, e incluso aunque la cumplan, no se puede negar que el uso de los lodos como fertilizantes supone la adición y acumulación de sustancias no deseables en el suelo [25].

Varios autores han comprobado que los metales pesados quedan más estabilizados y se lixivian menos al someter los lodos a un tratamiento termoquímico ya sea combustión,

pirólisis [26] o gasificación [27]. Los metales son más estables en los residuos obtenidos pero estos residuos han perdido materia orgánica con respecto al lodo sin tratar, aunque el P parece quedar acumulado en los mismos. Para prevenir la posible contaminación de los suelos agronómicos debido al uso de lodos de depuradora, además de la técnica de eliminación de metales en el propio lodo, se están desarrollando nuevas tecnologías para recuperar el P de los lodos y reciclarlo con fines agronómicos.

**b) Aplicación directa de las cenizas obtenidas de la incineración de lodos EDAR como fertilizante**

Hoy en día, la incineración de residuos, incluyendo los lodos de depuradora, para su aprovechamiento energético se ha convertido en una alternativa al depósito en vertedero en muchos países desarrollados, aunque es innegable su rechazo social debido a las posibles emisiones contaminantes. Los tratamientos termoquímicos de los lodos, como por ejemplo la incineración, también permiten la recuperación del fósforo que queda contenido, casi íntegramente, en las cenizas que se obtienen de la incineración.

Para aquellos lodos que por su contenido en metales pesados, la aplicación en agricultura esté prohibida y la incineración sea una alternativa para su aprovechamiento energético, la aplicación directa de sus cenizas al campo para recuperar el fósforo como nutriente no será una alternativa posible, puesto que todavía tendrán una mayor concentración en metales pesados y por lo tanto no cumplirá con la legislación. En este caso un proceso de extracción del fósforo de esas cenizas y un posterior tratamiento del lixiviado para la eliminación de los metales pesados que hayan sido también extraídos junto con el fósforo [18], o un proceso de eliminación de metales pesados de las cenizas serán procesos necesarios para la recuperación del P.

**c) Extracción ácida o básica del P contenido en las cenizas de combustión del lodo**

En la mayor parte de los estudios sobre recuperación de fósforo a partir de los lodos de EDAR, se extrae el P de las cenizas de combustión, así se aprovecha la energía del lodo mediante combustión y después se puede recuperar el fósforo. Los estudios sobre recuperación de P se centran en la recuperación con ácidos (ácido nítrico [15], ácido sulfúrico [5, 16], ácido oxálico [5] y ácido clorhídrico [16]) y con bases (NaOH [15]).

Biswas y cols. [16] estudiaron la extracción de P de las cenizas con ácido sulfúrico y con ácido clorhídrico. Se estudió como afectaba la concentración de ambos ácidos en un intervalo de  $0,01-2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  y como afectaba la relación S:L en un intervalo de 1:20-1:150  $\text{g}\cdot\text{cm}^3$ . Determinaron que las condiciones óptimas de extracción era utilizar o bien ácido sulfúrico  $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  o bien ácido clorhídrico  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  con una relación S:L de 1:150  $\text{g}\cdot\text{cm}^3$  a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$

y durante 4 h de extracción, consiguiendo extraer prácticamente el 100% del P contenido en las cenizas.

Atienza-Martínez y cols. [5] realizaron diferentes experimentos para estudiar cómo afectan las diferentes condiciones de operación a la extracción de fósforo de las cenizas de combustión y de gasificación de *char* de lodo de EDAR obtenidas a diferentes temperaturas. Los experimentos se realizaron por un lado, con ácido sulfúrico ya que es un ácido económico y usado industrialmente en la disolución de roca fosfática y por otro lado, con ácido oxálico ya que otros autores recomiendan este ácido orgánico como agente extractor. Las cenizas de combustión se obtienen a las temperaturas de 600 °C, 750 °C y 900 °C y las cenizas de gasificación a 820 °C. Los resultados de los experimentos con ácido sulfúrico muestran que para una carga de 1:10 en masa y una relación L/S de 150 mL·g<sup>-1</sup> se consigue extraer entre el 65 y 85% del P contenido en las cenizas de combustión del *char* de lodo de EDAR. Si se emplea una carga de 1:14 y la misma relación L/S se llega a extraer más de 90% del P contenido en las cenizas de gasificación del *char*. Sin embargo, llevando a cabo las extracciones en las mismas condiciones pero empleando ácido oxálico como agente extractor, se consigue extraer más del 90% del fósforo contenido en las cenizas de combustión y de gasificación del *char*.

Por otro lado, Sano y cols. [15] estudiaron la extracción de fósforo directamente del lodo de EDAR utilizando NaOH y HNO<sub>3</sub>. Llevaron a cabo experimentos con NaOH variando su concentración entre 0,5-5 % en masa, durante diferentes tiempos que varían entre 10 min y 120 min. También estudiaron el efecto de trabajar a diferente temperatura, entre 20 °C y 80 °C. Los resultados muestran que las condiciones óptimas de operación es trabajar con NaOH al 2% en masa, durante un tiempo de 30 min y a temperatura ambiente. Bajo estas condiciones se consigue extraer el 92% del fósforo presente en el lodo. Llevaron a cabo la extracción con HNO<sub>3</sub> al 1,26% en masa bajo estas mismas condiciones y consiguieron extraer hasta el 70% del P contenido en el lodo.

## ANEXO II. MATERIALES E INSTALACIONES EXPERIMENTALES

En este anexo se describe de manera detallada la caracterización del lodo de EDAR empleado como materia prima y las instalaciones experimentales donde se han llevado a cabo los experimentos de extracción de fósforo y los experimentos de pirólisis.

### II.1 Material: lodo de EDAR

La materia prima que se ha utilizado en este Trabajo Fin de Grado ha sido lodo de la planta depuradora de aguas residuales urbanas de Butarque (Madrid). En esta depuradora, las aguas residuales son sometidas a un tratamiento de depuración con lodos activos. Los lodos generados, se estabilizan mediante digestión anaerobia y posteriormente se secan térmicamente.

Para cuantificar la cantidad de fósforo total e inorgánico contenido en el lodo, se ha seguido el procedimiento propuesto por Medeiros y cols. [17] el cual se muestra de forma esquemática en la Figura 6-2.

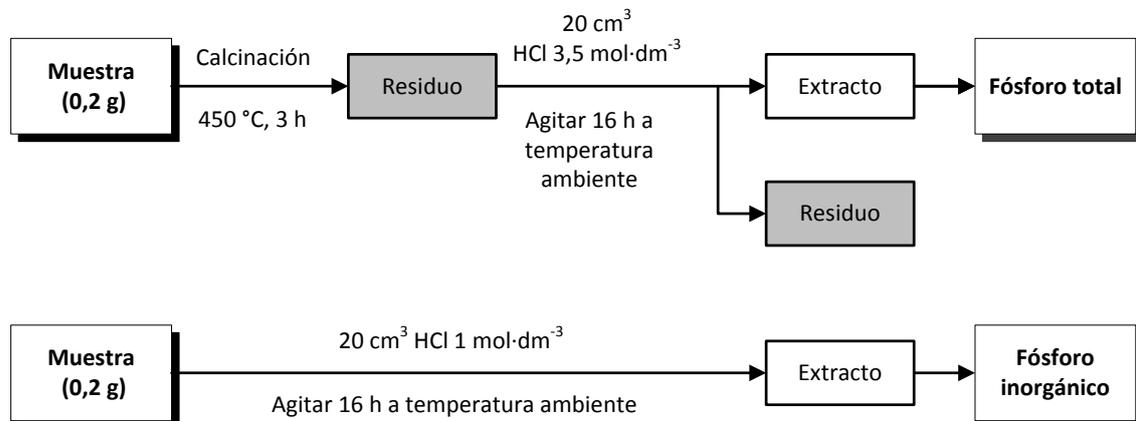


Figura 6-2. Esquema del procedimiento de cuantificación del fósforo total e inorgánico.

Para llevar a cabo las extracciones se ha empleado el mismo sistema experimental que en los experimentos de extracción de fósforo (Figura 6-3). En primer lugar, antes de llevar a cabo la extracción, es necesario realizar un proceso de molienda y tamizado del lodo de EDAR, ya que se desea obtener un tamaño de partícula menor de 70  $\mu\text{m}$ . Para cuantificar el fósforo total, es necesario calcinar primero la muestra de lodo. Se pesan 0,2 g del lodo tamizado y se calcina a 450  $^{\circ}\text{C}$  durante 3 h. A continuación, el sólido se pasa a un tubo de vidrio apto para la centrifuga, junto con un imán y se añaden 20  $\text{cm}^3$  de ácido clorhídrico 3,5  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  y se coloca dicho tubo

sobre la placa agitadora, sujeto con pinzas. Se deja en agitación durante 16 h. Una vez transcurrido dicho tiempo, se extrae el imán del tubo de vidrio y la muestra es centrifugada para separar la fase sólida de la líquida (sobrenadante). La centrifugación se realiza a 2500 rpm durante un tiempo de 15 minutos. Se retira el sobrenadante y se determina la concentración de P total.

Por otro lado, para determinar la cantidad de fósforo inorgánico, se pesan 0,2 g de lodo tamizado en un tubo de vidrio apto para centrífuga, con un imán. A continuación se coloca dicho tubo sobre la placa agitadora, sujeto con pinzas. Después, se añaden 20 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico el cual tiene una concentración 1 mol·dm<sup>-3</sup> y se agita durante 16 horas. Una vez transcurrido dicho tiempo, se extrae el imán del tubo de vidrio y la muestra es centrifugada. La centrifugación se realiza a 2500 rpm durante un tiempo de 15 minutos. Se retira el sobrenadante y se determina la concentración de P inorgánico.

Para determinar la concentración de P en el sobrenadante en ambos casos, se emplea el mismo kit colorimétrico que se usa en los experimentos de extracción de P para determinar la concentración de P extraído.

## II.2 Experimentos de extracción de fósforo

En este apartado se describe de manera detallada la puesta en marcha del sistema experimental donde se han llevado a cabo los experimentos de extracción de fósforo. También se describe el sistema de análisis empleado para la cuantificación del P extraído.

Para llevar a cabo los experimentos de extracción de fósforo ha sido necesaria la implementación y puesta en marcha del sistema experimental que se muestra en la Figura 6-3.

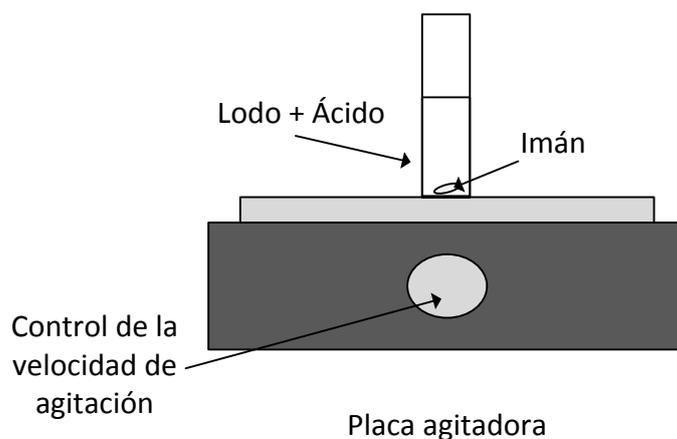


Figura 6-3. Esquema del sistema experimental de extracción de fósforo.

A continuación se detallan cada uno de los elementos del sistema experimental de extracción de fósforo del lodo de EDAR.

a) Placa agitadora

Para conseguir una buena mezcla entre el sólido y el ácido, se ha empleado una placa agitadora de sobremesa disponible en el laboratorio del GPT. Su superficie imantada permite la agitación mediante un pequeño imán que se introduce en el tubo de vidrio el cual se coloca sobre dicha placa.

b) Imán

Dentro del tubo de vidrio donde se lleva a cabo la extracción se introduce una pequeña barra magnética para agitar y conseguir una buena mezcla entre el lodo de EDAR y el ácido.

c) Tubo de vidrio

Se han empleado tubos de vidrio para las extracciones ya que son capaces de soportar el ácido y además son aptos para su uso posterior en la centrífuga. Tienen una capacidad de 50 cm<sup>3</sup>. Se colocan sobre la placa de vidrio y se sujetan con una pinza.

Una vez ha concluido el tiempo de impregnación y se ha retirado el imán del tubo de vidrio, se procede a centrifugar las muestras para separar las fases. Para ello, se emplea una centrífuga modelo Heraeus Megafuge 16 que puede verse en la Figura 6-4.



**Figura 6-4. Centrífuga.**

Posteriormente a la separación de las fases, por un lado se analiza el sobrenadante y por el otro lado el sólido se seca a 108 °C durante 24 horas en una estufa. Una vez seco, el sólido se almacena.

Para analizar el P contenido en el sobrenadante se ha empleado un fotómetro PF-12 de Macherey-Nagel (Figura 6-5) utilizado habitualmente para el análisis de aguas. 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.



Figura 6-5. Fotómetro.

Este equipo lleva más de 100 tests programados: tests *nanocolor*<sup>®</sup> y tests *visocolor*<sup>®</sup> *ECO*. Para la determinación del fósforo se usa en este caso el test *visocolor*<sup>®</sup> *ECO Phosphate* (Figura 6-6) con un rango de medida de 0,2 - 5 mg·dm<sup>-3</sup> PO<sub>4</sub>-P y cuyo funcionamiento se basa en la formación del complejo azul de molibdeno. La precisión del equipo es de ± 0,1 mg·dm<sup>-3</sup> PO<sub>4</sub>-P.



Figura 6-6. Kit visicolor® ECO Phosphate.

## II.3 Experimentos de pirólisis

La instalación experimental en la que se han llevado a cabo los experimentos de pirólisis es la que se muestra en la Figura 6-7.



Figura 6-7. Instalación experimental de pirólisis.

A continuación, se describe con más detalle cada uno de los componentes de la instalación.

a) Conducciones de gas inerte y control de caudal

Se ha empleado nitrógeno para crear una atmósfera no reactiva. El gas se alimenta al reactor por su parte superior y ayuda a los gases y vapores generados a salir hacia el sistema de condensación.

El caudal de nitrógeno empleado se regula con un controlador de flujo másico, calibrado previamente para este gas. Para los experimentos se ha utilizado un caudal de  $50 \text{ cm}^3\text{N}\cdot\text{min}^{-1}$ .

b) Reactor

El reactor empleado es un tubo vertical cilíndrico de cuarzo. Este material resiste sin problemas las temperaturas a las que se han llevado a cabo los experimentos de pirólisis. Su diámetro interno es de 1 cm y su longitud es de 40 cm. Es un reactor discontinuo para el sólido que se ha utilizado como un lecho fijo. La muestra de sólido que se va a pirolizar se introduce por la parte superior y queda depositada en la parte central del tubo, soportada por lana de vidrio.

Por la parte superior del reactor se introduce un termopar que sirve para llevar a cabo el control de la temperatura del horno.

c) Horno

Se ha empleado un horno cilíndrico con un orificio en la parte central por donde se introduce el reactor. Para tener la temperatura de pirólisis deseada se emplea un controlador de tipo Proporcional Integral Derivativo (PID). El horno empleado se muestra en la Figura 6-8.



Figura 6-8. Horno.

d) Sistema de recogida de condensados

El sistema de recogida de condensados está constituido por un condensador de vidrio refrigerado con una corriente auxiliar de agua a 0 °C, para que los vapores condensables generados durante la pirólisis que salen del reactor condensen y queden depositados en el balón de destilación.

La salida del reactor está conectada al condensador mediante un tubo. Dicho tubo está calentado por una resistencia flexible y cubierto con lana de vidrio, para evitar que los vapores condensen antes de llegar al condensador, ya que si lo hiciesen, podrían taponar la salida.

A continuación, los gases que no han condensado pasan a través de un filtro de algodón para que si hay algún aerosol o restos de humedad, queden retenidos y no pasen al cromatógrafo de gases (Micro-GC) con el que se analiza la composición de los gases no condensables producidos durante la pirólisis. En la Figura 6-9 se muestra dicho sistema.



Figura 6-9. Sistema de recogida de condensados.

e) Microcromatógrafo de gases

El análisis de los gases no condensables se realiza de manera continua mediante un Micro-GC, modelo Agilent 3000-A. Este equipo permite analizar en continuo su composición cualitativa y cuantitativamente. Este equipo tiene dos canales de análisis independientes con un inyector común y dos columnas capilares en paralelo (una tipo Plot U y la otra tipo tamiz molecular), además de dos detectores de conductividad térmica (TCD). Los gases portadores son: helio para el canal con columna Plot U (C-A), y argón para la columna de tamiz molecular (C-B), ambos de gran pureza. Los gases que se pueden cuantificar con este equipo son los siguientes: CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, y N<sub>2</sub>.

El micro-GC está conectado a un ordenador que posee el *software* Agilent Cerity QA/QC, el cual permite almacenar y procesar los datos de los cromatogramas obtenidos. Este microcromatógrafo puede verse en la Figura 6-10.

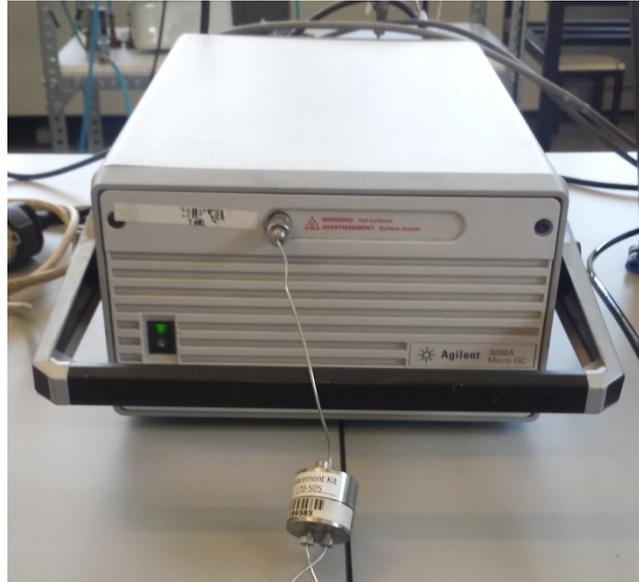


Figura 6-10. Micro-GC.

## **ANEXO III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

En este anexo se amplía la información proporcionada en la memoria sobre el procedimiento seguido en los experimentos de extracción de fósforo y en los de pirólisis. Se detalla el método de caracterización seguido para cuantificar el porcentaje de fósforo obtenido en los experimentos.

### **III.1 Experimentos de extracción de fósforo**

En este apartado se recoge de manera detallada el procedimiento seguido en las extracciones de fósforo y el método empleado para la cuantificación del P recuperado.

#### **III.1.1 Procedimiento experimental**

Antes de comenzar con los experimentos de extracción de P es necesario preparar la disolución de ácido que se va a emplear. Para llevar a cabo los experimentos de extracción de P del lodo de EDAR, se han preparado 0,5 dm<sup>3</sup> de una disolución de ácido sulfúrico 3 mol·dm<sup>-3</sup>.

El lodo proporcionado por la EDAR de Butarque está en forma de gránulos con un tamaño comprendido entre 2 y 5 mm de diámetro. Por lo que, para conseguir el tamaño de partícula deseado, se ha llevado a cabo un proceso de molienda y tamizado. Primero, se introduce el lodo en un molino de bolas durante 15-20 minutos. Posteriormente, se tamiza y se recoge el lodo del tamaño deseado.

Los pasos seguidos en los procesos de extracción de P son los siguientes:

1. Se pesan 3 gramos del lodo tamizado directamente en el tubo de vidrio apto para la centrífuga.
2. Se introduce el imán en el tubo de vidrio donde se ha añadido la muestra de lodo.
3. Se añade la cantidad requerida de ácido en el tubo de vidrio.
4. Inmediatamente después se coloca el tubo de vidrio sobre la placa de agitación y se sujeta con una pinza.
5. Se conecta la agitación magnética de la placa.
6. Una vez transcurrido el tiempo de impregnación establecido se retira el tubo de vidrio de la placa de agitación y se extrae el imán.

7. La mezcla de lodo y ácido es centrifugada durante 30 min a 4500 rpm. En la Figura 6-11 se pueden ver las dos fases obtenidas tras la centrifugación.

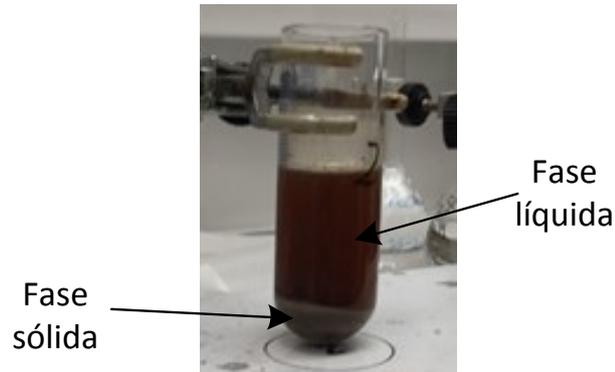


Figura 6-11. Fases obtenidas tras la centrifugación.

8. Con una pipeta *Pasteur*, se separa la fase líquida (sobrenadante) y se recoge en un bote de vidrio debidamente etiquetado y se almacena en la nevera, para su posterior análisis. La fase sólida se pasa a un vidrio de reloj y se introduce en una estufa a 108 °C durante 24 h. Una vez seco, el sólido se guarda en un bote de vidrio dentro de una desecadora para su posterior pirólisis.

### III.1.2 Método de cuantificación del P extraído

En este apartado se va a desarrollar el método llevado a cabo para cuantificar la cantidad de fósforo extraído en el sobrenadante. Para ello se ha empleado un kit que se basa en un método de análisis colorimétrico de los iones fosfato.

Los pasos seguidos son los siguientes:

1. Se enciende el fotómetro y se introduce el código correspondiente al método del fosfato.
2. Se añade en una cubeta 5 cm<sup>3</sup> de la muestra de sobrenadante diluida.
3. Se limpia el exterior de la cubeta para evitar interferencias y se introduce en el fotómetro para realizar la medida del blanco.
4. Se extrae la cubeta y se añaden 6 gotas del reactivo PO<sub>4</sub>-1, se tapa y se agita.
5. Se añaden 6 gotas del reactivo PO<sub>4</sub>-2, se tapa y se agita.
6. Se espera 10 minutos, para que la reacción de formación del complejo azul de molibdeno sea completa.

7. Transcurridos los 10 minutos, se vuelve a limpiar la cubeta por el exterior y se introduce en el fotómetro. Se realiza la medida de la concentración de fósforo. El resultado que proporciona el equipo es la concentración de fósforo en  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

Una vez obtenida la medida de la concentración, la cantidad de fósforo extraído ( $P_{\text{extraído}}$ ) se calcula aplicando la Ecuación III-1.

$$P_{\text{extraído}} (\%) = \frac{P_{\text{sobrenadante}}}{P_{\text{lodo}}} \times 100 \quad (\text{Ecuación III-1})$$

Donde:

- $P_{\text{extraído}}$ : porcentaje de P contenido en el lodo de EDAR que se ha extraído (%).
- $P_{\text{sobrenadante}}$ : cantidad de P contenida en el sobrenadante (g).
- $P_{\text{lodo}}$ : cantidad de P contenida en muestra de lodo de EDAR (g).

## III.2 Experimentos de pirólisis

A continuación se detalla el procedimiento experimental seguido en los experimentos de pirólisis, incluyendo la preparación del sistema experimental, los pasos seguidos durante el transcurso del mismo y las operaciones realizadas una vez finalizado.

### III.2.1 Procedimiento experimental

A continuación se describe detalladamente los pasos seguidos en el montaje de la instalación empleada para llevar a cabo los experimentos de pirólisis.

1. Antes de comenzar los experimentos es necesario calibrar el controlador de flujo volumétrico de nitrógeno ya que se desea trabajar con  $50 \text{ cm}^3\text{N}\cdot\text{min}^{-1}$ .
2. A continuación hay que acondicionar la muestra de sólido. Para obtener el tamaño de partícula deseado se lleva a cabo una molienda manual en un mortero de porcelana.
3. Montaje del reactor de lecho fijo:
  - En primer lugar se coge un pequeño trozo de lana de vidrio del tamaño suficiente para que al colocarlo en el reactor ocupe unos 5 mm de altura. La lana de vidrio

soporta el sólido, evitando pérdidas del mismo y permite el paso del nitrógeno junto con los gases generados durante la pirólisis.

- El reactor junto con la lana de vidrio se pesa. Se introduce en el reactor 1,5 gramos de sólido y se vuelve a pesar.
- Se introduce en el horno y se sujeta por su parte superior con ayuda de una tuerca metálica a un conducto metálico sujeto por una pinza. Dicho conducto sirve para sujetar el termopar en el reactor así como para unir la línea de alimentación de nitrógeno al sistema. El reactor se une también por su parte inferior al tubo que se unirá al sistema de condensación mediante una tuerca metálica.

4. Montaje del sistema de condensación:

- Se engrasan las uniones de vidrio, se conecta el balón de destilación al condensador y se une con una pinza.
- Se pesan el condensador junto con el balón de destilación y la pinza y el filtro de algodón.
- Se colocan pinzas en todas las uniones restantes: condensador/filtro de algodón, filtro de algodón/ tubo de salida hacia el micro-GC.
- Se coloca el sistema de condensación junto a la salida del tubo que une con la salida del reactor y se coloca una pinza para fijar la unión.

5. Antes de dar comienzo al experimento:

- Se introduce el termopar por la parte superior del reactor para controlar la temperatura de pirólisis y se comprueba que mide correctamente la temperatura ambiente.
- Se conecta la línea de refrigeración de agua a 0 °C al condensador.
- Se conecta la línea de nitrógeno a la entrada al reactor y se enciende el controlador de caudal.
- Se comprueba si el sistema tiene fugas con ayuda de un cronómetro y de un burbujímetro. Si el caudal de gas a la salida del sistema es menor que a la entrada al reactor es porque existen fugas. Se comprueban las fugas en las uniones ya que son susceptibles a tener pérdidas.
- Una vez comprobado que no existen fugas, se rodea el tubo que conecta la salida del reactor con el sistema de condensación con una resistencia flexible, para

evitar que condensen alquitranes y taponen la salida. Después, se cubre dicho tubo con lana de vidrio para evitar pérdidas de calor.

- Se procede a calibrar el Micro-GC. Para ello, se dispone de una botella de gas patrón de composición similar a la corriente de gases generada en la pirólisis.
  - Se enciende el controlador del horno y se comienza a calentar el reactor sin rampa de temperatura. Se establece como punto de consigna un valor de temperatura de unos 200 °C por debajo de la temperatura deseada, para así poder llevar a cabo un buen control de temperatura. El punto de consigna irá aumentando a lo largo del experimento hasta llegar al valor deseado de temperatura final.
  - Cuando el horno alcanza los 100 °C, comienza el análisis continuo de gases mediante el Micro-GC. Se irá variando el punto de consigna hasta alcanzar la temperatura final.
  - El experimento comienza cuando se alcanza la temperatura final. A partir de ese momento, se mantiene el experimento 1 hora más.
6. A lo largo del experimento, cada 3 minutos se toman datos de la temperatura en el interior del reactor.
7. Cuando se alcanza el tiempo de experimento deseado, se apaga el controlador de temperatura, el sistema de refrigeración de agua y la resistencia flexible. Se deja circular durante 5 minutos el caudal de nitrógeno para arrastrar los gases generados que quedan todavía en el reactor. Se detiene también el análisis del Micro-GC.
8. Finalización de los experimentos:
- Una vez el sistema está frío, se retira la lana de vidrio y se separa el reactor y el horno del sistema de condensación.
  - Se retira el agua que ha quedado en el condensador con ayuda de aire comprimido y un poco de acetona. A continuación se pesa el condensador junto al balón de destilación y a la pinza de unión. Se pesa también el filtro de algodón.
  - El líquido recogido en el balón de destilación se almacena en un bote de vidrio debidamente etiquetado y se guarda en la nevera.
  - Se extrae el reactor del horno y se pesa.
  - El *char* se almacena en un bote de vidrio correctamente etiquetado y se guarda para su posterior análisis.

- Se extrae la lana de vidrio del interior del reactor con ayuda de aire comprimido. El reactor junto con el sistema de condensación se limpian con acetona y se dejan secar.





