

# Trabajo Fin de Grado

Estudio del efecto de una etapa de tratamiento  
con ácido sobre la pirólisis de lodos de EDAR

Autor

María Martínez Tejero

Director/es

Nadia Ruiz Gómez

Gloria Gea Galindo (ponente)

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Diciembre, 2016





## 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).

D./D<sup>a</sup>. María Martínez Tejero,

con nº de DNI 77217735L 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)

Estudio del efecto de una etapa de tratamiento con ácido sobre la pirólisis de  
lodos de EDAR

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

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

Zaragoza, 25 de Noviembre de 2016

Fdo: María Martínez Tejero



## **AGRADECIMIENTOS**

Me gustaría agradecer a Nadia, mi directora en este TFG por su ayuda, apoyo y dedicación proporcionados a lo largo de todos estos meses, por estar siempre dispuesta a aclararme cualquier duda con paciencia. Quiero agradecerle también su cercanía y siempre su buen humor y optimismo que tanto me han ayudado en numerosas ocasiones. También quiero darle las gracias a Gloria, ponente de este TFG, no solo por sus continuas aportaciones y correcciones a la hora de redactar este trabajo, sino también por su entusiasmo a la hora de transmitir sus opiniones y conocimientos. El apoyo brindado por ambas ha sido fundamental para mí a lo largo de la realización de este TFG.

Quiero darle las gracias a José Antonio, por estar en cualquier momento pendiente y dispuesto a ayudarme en el desarrollo de los experimentos en la nave. A Olga Marín por su ayuda en el laboratorio.

Por supuesto, quiero agradecer a mis compañeras y amigas de la carrera Beatriz, Esther, Elena, Cristina, Raquel y Carmen por todos estos años en los que hemos compartido muchos momentos duros, pero también otros felices. También a las de siempre, Carlotta e Inés. Gracias a vosotras todo ha sido diferente.

A mis padres, que han estado a mi lado en todo momento y en especial a mi hermano por servirme como un claro ejemplo de fortaleza y positivismo. A mi abuela, por sus consejos y palabras de aliento y cariño. En general, a toda mi familia materna, por la confianza que siempre han depositado en mí.

Por último me gustaría darle las gracias a una de las personas clave a lo largo de todos estos años de estudio, mi pareja Nicolás. Él siempre ha sabido cómo animarme y hacerme feliz a pesar de todo lo pasado. Junto a él quiero darle las gracias también a su familia, por todo su cariño y apoyo.

Finalmente, quiero dedicar el esfuerzo y dedicación desempeñados no solo en este trabajo, si no a lo largo de toda la carrera a mi abuelo y a mi tío. Desde donde estéis espero que os sintáis orgullosos.

Muchas gracias a todos.



## **Estudio del efecto de una etapa de tratamiento con ácido sobre la pirólisis de lodos de EDAR**

### **RESUMEN**

El lodo generado en las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) es un residuo generado masivamente y que concentra toda la carga contaminante retirada en el ciclo de depuración de las mismas. El fósforo (P) es un elemento contenido en los lodos de EDAR, lo que supone la posibilidad de emplearlos como una fuente de recuperación del mismo y alternativa a la explotación de la roca fosfática, la cual se trata de un recurso no renovable. Además de la recuperación de nutrientes a partir del lodo de EDAR, surge la necesidad de buscar otras alternativas de valorización de este residuo ante la problemática de las soluciones adoptadas hasta el momento. Dentro de otros métodos de valorización, se encuentra el tratamiento termoquímico de pirólisis, sin embargo, un proceso de activación previa del residuo puede ser necesario para obtener productos de valor. En este Trabajo se plantea la posibilidad de, mediante una etapa de tratamiento con ácido sulfúrico, recuperar el P contenido en el lodo de EDAR y simultáneamente realizar la activación química del mismo para su posterior pirólisis, de manera que las propiedades de los productos obtenidos se vean mejoradas para posibles aplicaciones en la industria.

Previamente ha sido realizada la caracterización del lodo de EDAR (análisis inmediato y elemental, contenido en metales (ICP), Microscopía Electrónica de barrido (SEM), análisis de la superficie específica (BET), Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), Espectrofotometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), análisis de extractivos, y poder calorífico). Posteriormente se ha llevado a cabo la etapa de extracción de P y activación del lodo y la caracterización residuo tratado semejante a la materia prima. Generado el lodo tratado suficiente para los experimentos de pirólisis, se han realizado dichos experimentos a las temperaturas de 550 °C y 850 °C, empleando como material a pirolizar el lodo de origen y el lodo tratado. Finalmente se ha evaluado el efecto de la etapa ácida en los rendimientos a productos obtenidos así como en las características de los mismos.

Conforme a los resultados obtenidos en este Trabajo, se concluye que mediante la realización de una etapa previa de tratamiento ácido, es posible además de extraer un 72 % de P en tiempos bajos de extracción y con una carga moderada de ácido (moderada relación L:S), la modificación de las propiedades del residuo, de manera que posteriormente, y empleando una temperatura de pirólisis de 550 °C, se obtienen productos con propiedades mejoradas para posibles aplicaciones industriales.





# ÍNDICE GENERAL

## MEMORIA

1	INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS .....	1
1.1	Problemática de los lodos de EDAR .....	1
1.2	Problemática actual del fósforo (P) .....	3
1.3	Recuperación de P y tratamiento termoquímico del lodo de EDAR.....	4
1.4	Objetivos de este Trabajo .....	7
2	ETAPA DE TRATAMIENTO ÁCIDO .....	9
2.1	Método experimental .....	9
2.1.1	Material: lodo de EDAR .....	9
2.1.2	Sistema experimental.....	13
2.1.3	Procedimiento experimental.....	14
2.1.4	Caracterización de productos.....	15
2.2	Discusión de los resultados.....	17
2.2.1	Experimentos previos.....	17
2.2.2	Experimentos de tratamiento ácido.....	18
3	ETAPA DE PIRÓLISIS.....	28
3.1	Método experimental .....	28
3.1.1	Material .....	28
3.1.2	Procedimiento experimental.....	30
3.1.3	Caracterización de productos.....	30
3.2	Resultados y discusión .....	32
3.2.1	Rendimientos a char, líquido y gas.....	32
3.2.2	Caracterización del char .....	35
3.2.3	Caracterización del líquido .....	39
3.2.4	Caracterización del gas.....	42
4	CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO .....	46
5	BIBIOGRAFÍA .....	74

## ANEXOS

Anexo I.....Antecedentes.....	51
I.1    Lodos de EDAR .....	51
I.1.1    Legislación aplicable.....	54
I.1.2    Gestión de los lodos de EDAR .....	54
I.2    Pirólisis como alternativa de gestión .....	56
I.3    El fósforo (P) y alternativas para su recuperación .....	57
I.4    Pirólisis convencional de lodo de EDAR seguida de un proceso de extracción de P .....	59
Anexo II.....ETAPA de tratamiento ácido .....	61
II.1    Método experimental .....	61
II.1.1    Procedimiento experimental.....	61
II.1.2    Justificación de las variables fijadas .....	62
II.1.3    Caracterización del filtrado y lavado: Extracción de P .....	63
II.2    Discusión de los resultados.....	65
II.2.1    Balances de metales y fósforo.....	65
II.2.2    Balance al C .....	66
Anexo III.....ETAPA DE PIRÓLISIS .....	68
III.1    Método experimental .....	68
III.1.1    Procedimiento experimental.....	68
III.1.2    Caracterización de productos.....	70
III.2    Resultados y discusión .....	71
III.2.1    Análisis BET .....	72
III.2.2    Análisis FTIR.....	72

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Análisis SEM del lodo de origen a 20 aumentos (izquierda) y 100 aumentos (derecha)	11
Figura 2. Sistema experimental de extracción de fósforo y activación química del lodo	13
Figura 3. Sistema experimental de filtrado y lavado del lodo	13
Figura 4. Concentración de algunos de los metales contenidos en el lodo de EDAR y que aparecen limitados para su uso agrícola en el RD 1310/1990	21
Figura 5. Análisis SEM de lodo tratado a 20 aumentos	22
Figura 6. Análisis SEM de lodo tratado (izquierda) y lodo de origen (derecha) a 700 aumentos	22
Figura 7. Análisis FTIR del lodo de origen y lodo tratado	24
Figura 8. Esquema experimental de la planta empleada en la etapa de pirólisis de lodo de EDAR y lodo tratado	29
Figura 9. Análisis SEM realizado a 100 aumentos, de la superficie de char de lodo de origen a 550 °C (izquierda) y a 850 °C (derecha)	37
Figura 10. Análisis SEM realizado a 700 aumentos, de la superficie de char de lodo tratado a 550 °C (izquierda) y a 850 °C (derecha)	37
Figura 11. Análisis FTIR del lodo de origen, char lodo de origen a 550 °C y char de lodo de origen a 850 °C	39
Figura 12. Rendimiento a cada gas en la pirólisis a 550 °C para ambas alimentaciones empleadas	42
Figura 13. Rendimiento a cada gas en la pirólisis a 550 °C para ambas alimentaciones empleadas	43
Figura 14. Evolución de la composición del producto gaseoso en la pirólisis de lodo de origen	44
Figura 15. Evolución de la composición del producto gaseoso en la pirólisis de lodo tratado	44
Figura I-1. Proceso de depuración de aguas residuales en una EDAR. Generación de lodos de EDAR	53
Figura II-1. Bomba de vacío	62
Figura II-2. Fotómetro	64
Figura II-3. Diagrama de flujo de la etapa de tratamiento con ácido	65
Figura III-1. Análisis FTIR del char de lodo tratado a las temperaturas de pirólisis de 550 °C y 850 °C, y del lodo tratado	72

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Análisis inmediato del lodo de origen .....	10
Tabla 2. Análisis elemental del lodo de origen .....	10
Tabla 3. Contenido medido en mg metal / g lodo de los principales metales presentes en el lodo de EDAR.....	11
Tabla 4. Valores de % de P recuperado y rendimiento a sólido obtenidos en los experimentos previos variando la relación L/S empleada .....	17
Tabla 5. Rendimientos a sólido obtenidos en cada uno de los experimentos de tratamiento ácido .....	19
Tabla 6. Resultados del análisis inmediato del lodo tratado y comparación con los obtenidos previamente para el lodo de origen. Cierre de balances .....	19
Tabla 7. Resultados del análisis elemental del lodo tratado y comparación con los obtenidos previamente para el lodo de origen. Cierre de balances para el C y N.....	20
Tabla 8. Poderes caloríficos del lodo de origen y lodo tratado en base libre de cenizas y húmeda .....	24
Tabla 9. Datos de % de P extraído en las etapas de filtrado y lavado en los experimentos de tratamiento ácido.....	26
Tabla 10. Porcentajes de extracción de metales y fósforo entre el filtrado y lavado realizados en la etapa de tratamiento ácido.....	26
Tabla 11. Rendimientos a char, líquido (fase acuosa y fase orgánica), y gas con respecto al material pirolizado. Cierre de balances.....	32
Tabla 12. Rendimientos a char, líquido (fase acuosa y fase orgánica), y gas con respecto al material pirolizado, en base libre de humedad y de cenizas .....	34
Tabla 13. Rendimientos a char, líquido (fase acuosa y fase orgánica), y gas con respecto al lodo de origen .....	34
Tabla 14. Resultados del análisis inmediato del char de cada uno de los experimentos de pirólisis .....	35
Tabla 15. Resultados del análisis elemental realizado al char de cada uno de los experimentos de pirólisis .....	36
Tabla 16. Poder calorífico de los productos sólidos de pirólisis para cada tipo de alimentación y temperatura empleadas.....	39
Tabla 17. Análisis elemental de la fase orgánica y fase acuosa de los experimentos de pirólisis .....	40

Tabla 18. Porcentaje de agua que contiene cada una de las fases del líquido de pirólisis para cada uno de los experimentos realizados .....	40
Tabla 19. Poder calorífico de la fase orgánica de los experimentos de pirólisis.....	41
Tabla 20. Poderes caloríficos inferior (PCI) y superior (PCS) de los gases obtenidos en la pirólisis en base libre de nitrógeno .....	45
Tabla I-1. Tipos de pirólisis en función de las condiciones de operación, para maximizar el rendimiento a productos	57
Tabla II-1. Cantidad de cada elemento (mg) por cada 100 g de lodo tratado y en cada una de las corrientes del proceso.....	66
Tabla II-2. Cantidad de C en g por cada 100 g de lodo tratado y en cada una de las corrientes del proceso .....	67
Tabla III-1. Superficie BET obtenida para todos los char de pirólisis mediante isoterma de adsorción de CO <sub>2</sub> .....	72



# **MEMORIA**





# 1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El presente Trabajo Fin de Grado, de título “Estudio del efecto de una etapa de tratamiento con ácido sobre la pirólisis de lodos de EDAR” se ha llevado a cabo en el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza. Una de las líneas de investigación en las que este grupo trabaja, es la valorización de residuos mediante procesos termoquímicos. El presente Trabajo se enmarca en una línea que desarrolla estrategias de valorización de residuos orgánicos basadas en pirólisis.

## 1.1 Problemática de los lodos de EDAR

El lodo de EDAR es un residuo que se genera como resultado del proceso de depuración de aguas residuales, con objeto de cumplir con los límites de contaminación establecidos en la Directiva (91/271/CEE) [3]. Se caracteriza por su alto contenido en agua (más de un 95 %) y composición variable dependiendo de la contaminación del agua residual inicial y de los tratamientos de depuración que se realizan, los cuales concentran la carga contaminante presente en el agua. Entre las materias suspendidas o disueltas en los lodos, existen algunas con valor agronómico (materia orgánica, nitrógeno (N), fósforo (P) y potasio (K), y en menor medida calcio (Ca), magnesio (Mg) y otros micronutrientes esenciales para las plantas), otras con potencial contaminante como los metales pesados (cadmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), mercurio (Hg), níquel (Ni), plomo (Pb) y zinc (Zn)) y patógenos [4] [1]. En el Anexo I.1 se detalla el proceso de depuración de las aguas residuales urbanas, así como la formación de este residuo en dicho proceso.

Según los datos del Registro Nacional de Lodos y Eurostat, en España y en Europa se producen anualmente 1,2 y 10 millones de toneladas respectivamente (en materia seca) de lodos de depuradora aproximadamente y de manera continuada en el tiempo, por lo que su gestión orientada a la protección del medio ambiente y salud humana está cobrando cada vez una mayor importancia [1] [5].

La aplicación de los lodos de EDAR más habitual en la actualidad, es su empleo como fertilizante en agricultura (aproximadamente el 80 % del lodo de EDAR generado). Esta aplicación directa en el terreno está regulada con valores límite de metales pesados que no deben sobrepasarse. Las necesidades nutritivas de las plantas son consideradas para fijar las dosis de aplicación, de forma que no se vea afectada la calidad de las aguas ni la del suelo. La

posible existencia de microorganismos patógenos en los lodos de EDAR es así mismo un factor de suma importancia. Todo ello se encuentra regulado según el Real Decreto 1310/1990 [6] [7] [8]. Ésta opción de gestión del lodo de EDAR conlleva numerosos inconvenientes: los metales pesados son sustancias persistentes en el terreno y tienden por tanto a acumularse; la aplicación excesiva de nutrientes al terreno y compuestos orgánicos que pueden ser liberados a la atmósfera y a las aguas superficiales y subterráneas por la acción del viento y de la lluvia; la existencia de patógenos en el lodo de EDAR, que implica un riesgo para la salud humana, especialmente cuando los cultivos sobre los cuales el lodo es aplicado, son consumidos en crudo. Además, la aplicación del lodo de EDAR sobre suelo agrícola para su fertilización, se realiza estacionalmente, por lo que grandes espacios de almacenamiento son requeridos, suponiendo así un problema para las grandes depuradoras [9].

Otra acción en la gestión del lodo de EDAR llevada a cabo sobre todo en grandes depuradoras, y que va creciendo, es el secado térmico y/o incineración del mismo, de manera que el volumen del residuo logra reducirse considerablemente, además de estabilizarse y eliminar compuestos orgánicos tóxicos. Sin embargo, la técnica de incineración provoca un gran rechazo social, además de posibles emisiones peligrosas a la atmósfera, reguladas en España por el Real Decreto 815/2013. Las cenizas generadas como resultado de la incineración son consideradas residuos peligrosos, y por consiguiente requieren un tratamiento para este tipo de residuos antes de llevarse a vertedero [9] [10].

Como última opción en la gestión del lodo de EDAR, se encuentra su deposición en vertederos, realizando previamente su estabilización y deshidratación. Ésta técnica pretende reducirse en los próximos años en Europa, especialmente para aquellos residuos biodegradables de los cuales es posible realizar algún proceso de valorización energética [9].

Ante el creciente aumento de población y necesidad de depuración de las aguas residuales urbanas generadas, y en consecuencia la producción masiva de lodo de EDAR, se requieren nuevas alternativas de gestión de este residuo, entre las que se encuentran los tratamientos termoquímicos, que permiten la valorización energética del mismo. En el Anexo I.1.2 se detallan las principales vías de gestión de este residuo incluyendo su valorización mediante procesos termoquímicos.

## 1.2 Problemática actual del fósforo (P)

El fósforo (P) es un elemento esencial e irremplazable fertilizante para el crecimiento de las plantas (el 90 % del P se destina a la agricultura). Se obtiene prácticamente en su totalidad de la roca fosfática, la cual se trata de un recurso limitado que se espera que se agote en 50-100 años aproximadamente [11] [2] [12]. En Europa se consumen 1100 kt de P al año, lo que equivale a una cantidad de roca fosfática comprendida entre 6300-8500 kt al año [13], teniendo en cuenta el porcentaje en peso del P en la misma (13,0-17,5 %) [14].

La demanda y distribución geográfica de P son cada vez más desiguales. En 2010 el 66 % de la roca fosfática se concentraba en Marruecos, China y Estados Unidos, siendo Marruecos el mayor productor de roca fosfática en el mundo, con la mayor parte de los recursos de P. La Unión Europea (UE) cubre el 90 % de sus necesidades de roca fosfática importando de los principales países productores, puesto que únicamente Finlandia cuenta con una mina de roca fosfática en explotación [12].

Se prevé que la escasez cada vez más pronunciada de fósforo, sumada a la decadente calidad de la roca fosfática, causarán un importante incremento en el precio de la misma, y en consecuencia el fósforo terminará siendo un elemento inaccesible para muchos países con pocos recursos [12]. Además la población mundial crece continuamente, con lo que se espera que a mediados de siglo se alcancen los 9 billones de personas en el mundo, siendo necesaria la investigación de métodos que permitan la recuperación de P para suplir la gran demanda del mismo para el desarrollo de cultivos, sobre todo en países que no disponen de reservas de P, con la finalidad de tener una dependencia menor de los exportadores de P.

Los lodos de EDAR son generados en las depuradoras de aguas residuales en grandes cantidades, y frecuentemente son empleados como fertilizante en agricultura debido a su alto contenido en fósforo comparable al que posee el estiércol [9] [15]. Sin embargo, el empleo directo de lodos de EDAR sobre el terreno implica la acumulación de sustancias peligrosas y la fertilización excesiva de cultivos provocando concentraciones elevadas de P que derivan en problemas de eutrofización en aguas dulces, incluso en ecosistemas marinos [9] [12]. Por ese motivo la recuperación de P a partir de lodos de EDAR está cobrando gran interés en las últimas décadas.

### 1.3 Recuperación de P y tratamiento termoquímico del lodo de EDAR

Según estudios anteriores realizados por distintos autores sobre la recuperación de fósforo de lodo de EDAR, éste puede ser recuperado directamente del agua residual, del lodo generado en la depuración de las mismas, o de la deshidratación del lodo (es decir, de una fase líquida) con eficiencias por debajo del 80 %, o de las cenizas obtenidas tras la incineración del mismo, con rendimientos superiores al 90 % [9] [15].

La extracción del fósforo de las corrientes de EDAR mencionadas en el párrafo anterior, se puede realizar empleando métodos biológicos o fisicoquímicos. Los biológicos están basados en la acción de microorganismos acumuladores de polifosfatos (PAO's) que retiran el exceso de fosfatos y otros iones tales como el  $K^+$  y el  $Mg^{2+}$  disueltos en la fase líquida, trabajando en condiciones alternadas de presencia y ausencia de oxígeno. La principal ventaja frente a los métodos fisicoquímicos es la ausencia de químicos en el lodo generado y la reducción en la producción de lodo. Actualmente es una técnica que no es demasiado frecuente ante la falta de estudios e investigaciones sobre el metabolismo de estos microorganismos [16] [17].

Las técnicas fisicoquímicas son sencillas y eficaces. Pueden aplicarse en la extracción de P en fase líquida, del lodo o de sus cenizas. La extracción en las corrientes líquidas se realiza por precipitación química (por ejemplo, la precipitación de estruvita que en el Anexo I.3 se detalla), y la extracción de P del lodo o de sus cenizas, se realiza mediante un proceso de extracción con ácido o base, o un proceso a temperatura o la combinación de ambos. Además la mayor parte de los trabajos de recuperación de P realizados se llevan a cabo a partir de las cenizas del lodo puesto que actualmente el 30 % del lodo de EDAR generado es incinerado, logrando reducir el volumen del residuo entre un 80 y 90 % [14].

Por otro lado, la pirólisis es un tratamiento termoquímico que aparece como una potencial vía de gestión de lodos de EDAR. Este proceso transforma los lodos en tres productos, un gas, un líquido y un sólido (char). El producto líquido es el que en la actualidad despierta un mayor interés industrial debido a su composición variada en compuestos orgánicos, sin embargo las cenizas del char obtenido concentran gran cantidad de elementos de interés, como es el P en este Trabajo. En los Anexos I.2 y I.4 se explica en mayor detalle el tratamiento termoquímico de pirólisis como una alternativa en la gestión de los lodos de EDAR, así como las mejores condiciones de operación para maximizar la producción de líquido y char en un proceso de pirólisis convencional.

La bibliografía existente sobre la pirólisis del lodo de EDAR y posterior recuperación de P es reducida. Este método permite en primer lugar mediante la pirólisis, la obtención de combustibles y/o productos que pueden ser empleados como materias primas en la industria química, lo que supone una gran ventaja frente a su combustión o incineración directa [9]. Posteriormente, para la extracción de P de las cenizas tanto de lodo como de char, estudios emplean ácidos (sulfúrico, oxálico, fosfórico, clorhídrico y nítrico principalmente) y bases (hidróxido de sodio, carbonato de sodio, hidróxido de calcio), con distintos tiempos de impregnación, concentración del agente extractivo, relación líquido/sólido (L/S), e influencia de temperatura. Empleando ácido sulfúrico como agente extractivo, numerosas investigaciones apuntan que para un tiempo de extracción inferior a 4 horas, ratios L/S comprendidos entre 20-150 mL/g, una concentración del ácido superior a 0,05 mol/L, y sin influencia de temperatura, se logra extraer sobre un 90 % del P contenido en las cenizas [14] [17]. En el Anexo I.3 se detalla algún otro aspecto sobre la extracción de P de cenizas de lodo o de char de lodo.

Si en lugar de extraer el P de las cenizas del char se aplica un tratamiento con ácido directamente a lodos de EDAR puede permitir además de la recuperación de nutrientes como el P, una activación química del lodo que favorezca la obtención de sólidos adsorbentes mediante la pirólisis del lodo activado [18]. El lodo de EDAR es un residuo orgánico con un porcentaje en carbono del 40 % aproximadamente, por lo que numerosas investigaciones han tratado de realizar un proceso de activación del lodo de EDAR, de la misma manera que se realiza para otro tipo de residuos carbonosos, con la finalidad de ser convertidos en carbones activados (porosidad y capacidad de adsorción altas, estabilidad fisicoquímica importante y una superficie altamente reactiva) [19] [20]. El lodo de EDAR posee inicialmente una superficie específica muy baja, en torno a 2-3 m<sup>2</sup>/g, y mediante un proceso de pirólisis del lodo, la superficie específica del mismo se ve aumentada hasta 60 m<sup>2</sup>/g aproximadamente, empleando temperaturas altas de 700 °C. Esta superficie específica no es capaz de competir con la que poseen los sólidos adsorbentes producidos industrialmente a partir de residuos de petróleo, madera, carbón y lignito entre otros para dicha finalidad, por lo que se requieren estudios y progresos para desarrollar superficies específicas más altas en residuos orgánicos y materias lignocelulósicas [18] [19] [20].

Los procesos de activación del lodo de EDAR que actualmente se realizan, consisten en una etapa previa a la pirólisis de activación química del lodo de EDAR (empleando bases como el KOH, sales como el ZnCl<sub>2</sub>, y ácidos como el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) [18] [19] [20], y su posterior pirólisis, o una etapa posterior a la pirólisis de activación física del char de lodos (mediante corrientes de

CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O o aire). Sin embargo, la superficie específica desarrollada a partir de una activación física, no parece ser demasiado alta (por debajo de 100 m<sup>2</sup>/g, requiriéndose además de condiciones más extremas que para la activación con un agente químico), al contrario que para la activación química (con superficies específicas hasta 400 m<sup>2</sup>/g).

Los carbones activados preparados a partir de lodo de EDAR, presentan numerosas aplicaciones en la eliminación de contaminantes de corrientes tanto líquidas (eliminación de mercurio en aguas residuales, fenoles y tintes de aguas de la industria textil sobre todo) como de corrientes en fase gas (malos olores, tolueno, sulfuro de hidrógeno, dióxido de nitrógeno y dióxido de azufre entre otros) [19] [21], dependiendo de la superficie específica del carbón y del tipo de porosidad desarrollada, que están condicionadas a su vez por el contenido en cenizas y en carbono del residuo inicial, además de todas las variables que intervienen en el proceso de activación (agente extractivo, ratio L/S, tiempo de impregnación, temperatura y tiempo de pirólisis)[20] [21] [22]. Debido a la superficie específica relativamente baja de los sólidos activados procedentes del lodo de EDAR con respecto a otros provenientes de otro tipo de residuos orgánicos y biomasas, se han realizado experimentos mezclando biomasa, concretamente restos de maíz, con el lodo de EDAR, de manera que la superficie específica obtenida se ha incrementado hasta 475 m<sup>2</sup>/g, empleando ZnCl<sub>2</sub> como agente de activación [23].

Hasta el momento apenas existen estudios que combinen la recuperación de P contenido en los lodos de EDAR y la activación de dichos lodos para la obtención de sólidos adsorbentes mediante un tratamiento ácido del lodo. Mónica Martínez López en su Trabajo de Fin de Grado (TFG) [2] anterior al presente Trabajo, realizó experimentos de extracción de P de lodo de EDAR y activación del mismo mediante un tratamiento con ácido sulfúrico 3 mol/L, para finalmente mediante un proceso de pirólisis obtener sólidos adsorbentes. El TFG indicado se llevó a cabo a escala menor que la que se pretende utilizar en este trabajo, con un reactor discontinuo de baja capacidad (1 g de lodo). Los resultados de la extracción de P presentados muestran que, al aumentar el tiempo de impregnación con el ácido (4-24 h) y la relación L/S (2,5-10 mL/g), mayor es el porcentaje de P extraído del residuo, estando éste comprendido entre 69-85 % en peso. Los resultados aportados en el estudio de Mónica Martínez López y los presentados por otros autores, coinciden en que mediante una activación química, es posible la obtención de sólidos adsorbentes con superficies específicas aceptables. En el TFG de Mónica Martínez López trabajando con tiempos de extracción bajos (4 horas), relación líquido/sólido moderadas (10 mL ácido/g de lodo), y temperaturas de pirólisis no demasiado altas (550 °C), se obtuvieron superficies específicas superiores a 200 m<sup>2</sup>/g [2] [22].

Aunque la mayoría de los trabajos que se encuentran en bibliografía sobre el efecto de una etapa de tratamiento ácido en la pirólisis de biomasa, y también de lodos de EDAR, se centran en analizar las propiedades del sólido que se obtiene en la pirólisis (char), recientemente algunos autores han evaluado el efecto sobre las propiedades del resto de productos de pirólisis [24]. Una etapa previa de activación química de la biomasa, también puede modificar los rendimientos y composición del líquido y del gas, ya que retira los componentes inorgánicos de la biomasa, provocando su desmineralización y mejorando las propiedades del líquido de pirólisis como combustible al aumentar el contenido en materia orgánica volátil, evitando además problemas de deposición de escoria y corrosión durante el proceso termoquímico [25]. Para el caso específico del lodo de EDAR, existe poca bibliografía sobre el efecto de la etapa previa de activación del mismo sobre los rendimientos y características de los productos líquido y gaseoso de la pirólisis.

## **1.4 Objetivos de este Trabajo**

Este Trabajo Fin de Grado se engloba en un proyecto financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO), cuya finalidad es la evaluación de nuevas estrategias basadas en pirólisis para la valorización de lodos de EDAR, que permitan simultáneamente la recuperación de nutrientes (concretamente el P), y la obtención de productos de valor para la industria química.

La bibliografía sobre la posibilidad de recuperar P y obtener sólidos adsorbentes simultáneamente mediante una etapa de tratamiento ácido del lodo de EDAR antes de su pirólisis es muy escasa. Además, la existencia de trabajos previos que analicen el efecto de dicho tratamiento ácido sobre las propiedades de los productos líquidos y gaseosos de pirólisis de lodo de EDAR es prácticamente nula. El Trabajo de Fin de Grado de Mónica Martínez López inició la tarea de investigar las variables que en mayor medida afectan al proceso de extracción de P y a la superficie específica del char de lodo de EDAR tras la pirólisis del lodo tratado con ácido, pero no analizó el efecto de dicho tratamiento sobre los rendimientos a productos y las propiedades de los productos líquido y gaseoso.

El objetivo general del presente Trabajo, es evaluar el efecto de una etapa de tratamiento con ácido sulfúrico sobre la recuperación de P contenido en el lodo de EDAR y sobre las propiedades de los productos de pirólisis. Los objetivos específicos de este Trabajo son los siguientes:

- 
- I. Determinación del porcentaje de extracción de P contenido en el lodo de EDAR mediante un tratamiento con ácido sulfúrico y una posterior etapa de lavado
  - II. Analizar el efecto del pretratamiento con ácido sobre:
    - i. la composición y estructura del residuo tratado
    - ii. los rendimientos obtenidos a char, líquido y gas en la pirólisis del lodo tratado
    - iii. las propiedades del producto sólido de la pirólisis o char para su empleo como material adsorbente
    - iv. las características del líquido de la pirólisis para su uso como combustible
    - v. la composición y el poder calorífico del producto gaseoso de la pirólisis

Para la obtención de suficiente cantidad de líquido en la pirólisis del lodo, ha sido necesario trabajar a una escala mayor, con un reactor de pirólisis de mayor capacidad que el empleado por Mónica Martínez López en su TFG, de manera que el cierre de balances y la mejor caracterización de los productos obtenidos en la pirólisis, ha sido posible.

En primer lugar han sido realizados numerosos experimentos de extracción de P y activación del lodo de EDAR, fijando previamente las variables de tiempo de impregnación (horas) y relación L/S (mL de ácido/ g lodo de origen) mediante unas pruebas iniciales llevadas a cabo. Tras el proceso de impregnación del lodo de EDAR con la disolución ácida, éste ha sido filtrado y lavado hasta pH constante con agua destilada. La etapa de lavado del lodo ha sido incluida en el presente Trabajo con el objetivo de lograr la máxima recuperación de P. Posteriormente y tras la generación de la cantidad necesaria de lodo tratado, se han realizado los experimentos de pirólisis empleando dos temperaturas distintas (550 y 850 °C) y como material a pirolizar, el lodo de origen y lodo tratado.



## 2 ETAPA DE TRATAMIENTO ÁCIDO

En la primera etapa del presente Trabajo se han llevado a cabo experimentos de extracción de P y activación química del lodo de EDAR.

Para lograr la obtención de suficiente cantidad de producto tratado para realizar análisis y posteriormente continuar con la etapa de pirólisis, se ha decidido modificar el sistema experimental y la cantidad de material utilizado con respecto al Trabajo Fin de Grado anterior.

### 2.1 Método experimental

En este primer apartado se realiza la descripción del material, del sistema experimental, así como del procedimiento que se ha seguido en los experimentos de la etapa de tratamiento ácido. Finalmente, se describen los análisis realizados para la caracterización de los productos obtenidos en dicha etapa.

#### 2.1.1 Material: lodo de EDAR

La materia prima empleada en este Trabajo ha sido lodo procedente de la Estación de Aguas Residuales (EDAR) de Butarque (Madrid), en la cual se lleva a cabo un tratamiento secundario para reducir la cantidad de materia orgánica biodegradable y el contenido en nitrógeno y fósforo. Concretamente se emplea un proceso biológico de fangos o lodos activados. Consultar Anexo I.1 para una mayor información de la materia prima empleada en este Trabajo.

El tamaño de las partículas del lodo empleado en este Trabajo oscila entre 3-5 mm, no realizándose ningún tratamiento de molienda.

Para la preparación de la disolución ácida 3 mol/L de ácido sulfúrico que va a emplearse para la extracción de P y como agente químico activador del lodo, se parte de un ácido sulfúrico concentrado del 98% de pureza y densidad 1,84 g/mL.

#### I. Análisis inmediato

El análisis inmediato del lodo de origen ha sido directamente tomado de la Tesis Doctoral de María Atienza Martínez [9] y se muestra en la Tabla 1.

Acorde a los resultados de la Tabla 1, el lodo de origen se trata de una materia prima con un alto contenido en materia inorgánica. Además, el carbono fijo obtenido por diferencia es

considerablemente más bajo en comparación sobre todo con otro tipo de materias primas lignocelulósicas (serrines, paja...) [20].

**Tabla 1. Análisis inmediato del lodo de origen**

<b>Fracción</b>	<b>Norma analítica</b>	<b>% en masa del lodo</b>
<b>Cenizas</b>	ISO-1171-1976	39,0
<b>Humedad</b>	ISO-589-1981	6,5
<b>Volátiles</b>	ISO-5623-1974	50,1
<b>Carbono fijo</b>	Por diferencia	4,4

## **II. Análisis elemental**

El contenido en C, H, N, O y S del lodo de origen se ha determinado mediante un analizador LECO serie 628 con módulo adicional de azufre. Los resultados obtenidos se observan en la Tabla 2:

**Tabla 2. Análisis elemental del lodo de origen**

<b>Análisis elemental</b>	<b>% en masa del lodo</b>
<b>C</b>	27,9
<b>N</b>	4,1
<b>S</b>	1,5
<b>H</b>	4,5
<b>O*</b>	23,0

*\*El contenido en O es obtenido por diferencia 100-%H-%N-%S-%C-%cenizas*

Con referencia a la Tabla 2, se observa que el lodo de EDAR es rico en carbono y materia orgánica, lo que podría permitir ser empleado como materia prima para la producción de sólidos adsorbentes mediante la aplicación de tratamientos termoquímicos. Por otro lado, el contenido en N es elevado, lo que puede dificultar el empleo del líquido obtenido tras la pirólisis como combustible debido a las emisiones de NO<sub>x</sub>. Así mismo, el contenido en S influirá en la formación de sulfuro de hidrógeno H<sub>2</sub>S en los productos gaseosos de pirólisis.

## **III. Análisis de metales y fósforo**

El lodo de EDAR se caracteriza por su alto contenido en metales, cuyo análisis se ha realizado mediante la técnica de Espectrometría de Emisión Atómica en plasma (análisis ICP) por el Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza.

Tabla 3. Contenido medido en mg metal / g lodo de los principales metales presentes en el lodo de EDAR

Elemento	mg metal / g lodo de origen
Al	21,750
Ba	0,333
Ca	22,990
Cr	0,080
Cu	0,408
Na	2,325
Fe	66,800
K	5,025
Mg	6,810
Mn	0,245
P	30,810
Ti	1,500

A partir de los resultados mostrados en la Tabla 3, se observa que el lodo de EDAR contiene principalmente Fe, P, Ca y Al. Es posible además que existan trazas de algunos metales como son el Hg, Cd, Co y Ni, lo que no puede asegurarse debido a que su concentración se encuentra por debajo del límite de detección del equipo.

#### IV. Análisis de Microscopía Electrónica de barrido (SEM)

El análisis de Microscopía Electrónica de barrido (SEM) ha sido realizado por el Servicio General de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de Zaragoza, con intención de observar las características morfológicas de la superficie del lodo de origen.

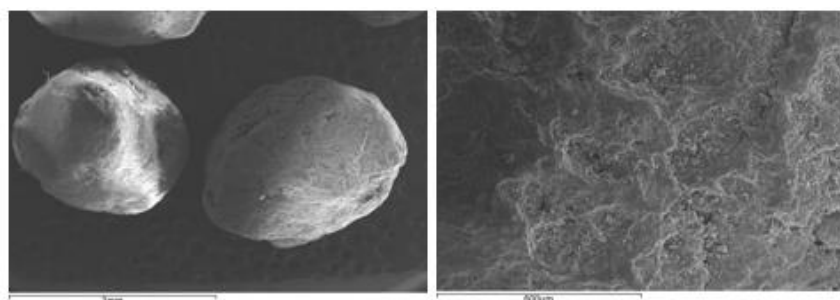


Figura 1. Análisis SEM del lodo de origen a 20 aumentos (izquierda) y 100 aumentos (derecha)

En la Figura 1 izquierda se observan dos partículas de lodo de origen. Puede apreciarse una forma con una esfericidad alta, gran compacidad y una superficie carente de abundantes imperfecciones. En la parte derecha de la Figura 1 se aprecia la superficie del lodo de origen a un mayor número de aumentos. A pesar de tratarse de una superficie carcomida presenta bastante regularidad y a simple vista podría decirse que la superficie específica no es demasiado alta.

## **V. Análisis de extractivos**

Se ha realizado el análisis de lípidos en el lodo de origen mediante un proceso de extracción sólido-líquido, empleando la técnica de soxhlet con diclorometano como disolvente de las grasas (compuestos más apolares) presentes en el lodo de EDAR.

El porcentaje en extractivos obtenidos para el lodo de EDAR es de 3,54%, algo mayor que para la biomasa lignocelulósica, lo que se traduce en un poder calorífico también superior. A mayor porcentaje de extractivos, la cantidad de producto líquido generado en la pirólisis será mayor. Además, los extractivos provocan un efecto importante en las propiedades del líquido de pirólisis especialmente en la separación del líquido obtenido, en su poder calorífico y en la viscosidad del mismo, que condicionarán las propiedades del líquido como combustible.

## **VI. Análisis de la superficie específica por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET)**

La superficie específica es una de las características más importantes de los materiales porosos, puesto que determina la adecuación de los mismos en aplicaciones diversas, y en el caso del lodo de EDAR como sólido adsorbente.

En este Trabajo la superficie específica del lodo de origen ha sido cuantificada mediante la técnica BET y llevada a cabo por el Servicio de Análisis de la Universidad de Alicante empleando dióxido de carbono. Los valores obtenidos de superficie específica para el lodo de origen son de 2 m<sup>2</sup>/g, lo que imposibilita su aplicación en un inicio en procesos de adsorción.

## **VII. Análisis de Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

El análisis XPS ha sido realizado por el Instituto de Nanociencia de Aragón (INA) para cuantificar el porcentaje atómico en la superficie del lodo de EDAR de elementos como el C, N, Fe y Ca, y la determinación de sus estados de oxidación que podrían influir en las propiedades del lodo como sólido adsorbente. En apartados posteriores se comparan los estados de oxidación de las especies encontradas en el lodo de origen, lodo tratado, y el char de pirólisis.

## **VIII. Análisis de Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)**

Este análisis ha sido llevado a cabo por el Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), y se ha realizado para determinar los grupos funcionales orgánicos presentes en el lodo de EDAR. En apartados posteriores se especificarán los resultados obtenidos para el lodo de origen, lodo tratado y el char de pirólisis y se establecerán comparaciones.

## IX. Poder calorífico superior

El poder calorífico superior del lodo de origen se ha tomado de la Tesis de María Atienza [9], siendo igual a 12,8 (MJ/kg) según la norma analítica ASTM D-3286-96. Este valor es inferior al que presentan otros tipos de biomasa debido al alto contenido en cenizas del lodo, coincidiendo además con el observado en bibliografía para el lodo digerido y secado con valores comprendidos entre 8,5-17 MJ/kg.

### 2.1.2 Sistema experimental

Previamente a la experimentación ha sido necesaria la implementación y puesta en marcha de los sistemas experimentales empleados tanto para la fase de impregnación/extracción con ácido sulfúrico (Figura 2) como para la etapa de filtrado y la fase adicional de lavado del lodo posteriores (Figura 3).



**Figura 2. Sistema experimental de extracción de fósforo y activación química del lodo**



**Figura 3. Sistema experimental de filtrado y lavado del lodo**

El sistema experimental empleado para la extracción de P (Figura 2) consiste en una placa de agitación magnética sin necesidad de control de temperatura, puesto que en este

Trabajo la extracción de P se realiza a temperatura ambiente. El recipiente contenedor de la mezcla de lodo de origen con el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es un vaso de precipitado de 2 L de capacidad, y la mezcla se encuentra en continua agitación magnética.

Para las etapas de filtrado del lodo y posterior etapa de lavado del mismo (Figura 3), se ha utilizado un sistema experimental de filtrado a vacío constituido por una fiola de 2 L de capacidad, un embudo Buchner grande, y una toma de agua o bomba de vacío.

### **2.1.3 Procedimiento experimental**

Previamente a la realización de los experimentos de extracción de P se han realizado una serie de pruebas iniciales con la finalidad de determinar las mejores condiciones de trabajo de tiempo de impregnación (horas), relación L/S (mL de ácido por g de lodo de origen), y velocidad de agitación principalmente.

#### **2.1.3.1 Procedimiento Experimental de la etapa de tratamiento ácido**

Una vez establecidas las condiciones de operación que favorecen la máxima extracción de fósforo tras la realización de las pruebas iniciales, se han llevado a cabo 9 experimentos de extracción de fósforo, todos bajo las mismas condiciones de operación, con el objetivo de generar 1,2 kg de lodo tratado, cantidad suficiente para posteriormente realizar los experimentos de pirólisis. El procedimiento que se ha seguido en el tratamiento ácido de 200 g de lodo de origen se describe a continuación. Consultar Anexo II.1.1 para un mayor detalle del proceso.

Inicialmente se prepara la disolución ácida de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 mol/L para cumplir con la relación L/S establecida. Se establece la velocidad de agitación adecuada y se espera a que transcurran las 4 horas de agitación del lodo con el ácido.

Una vez finalizado el tiempo de extracción se realiza el filtrado del lodo, tomando una muestra homogénea del líquido obtenido para su posterior análisis. Se continúa con la etapa de lavado, siendo necesaria una importante cantidad de agua destilada, con la finalidad de alcanzar un pH constante de 3 en el líquido de lavado. Del líquido de lavado también se toma una muestra homogénea para su posterior análisis. Las etapas de filtrado y lavado del tratamiento ácido son procesos muy lentos, requiriendo hasta 6 horas para llevar a cabo las dos fases.

Finalmente el lodo tratado es introducido en una estufa durante 24 horas y a una temperatura de 105°C.

### **2.1.3.2 Elección del intervalo de estudio de las variables de operación**

Las principales variables de operación de la etapa de tratamiento ácido son: la relación líquido/sólido (L/S), el tipo de ácido, la concentración del ácido, la temperatura, el tiempo de extracción y la velocidad de agitación. Atendiendo a los resultados del Trabajo de Fin de Grado de Mónica Martínez López [2], se ha decidido variar únicamente la relación L/S para los valores 10 y 20 mL de ácido por gramo de lodo, fijando el resto de variables por su menor influencia en el grado de extracción de P y en ocasiones para evitar problemas operacionales. De esta forma se ha determinado el valor de la relación L/S con el que van a realizarse posteriormente todos los experimentos de extracción de fósforo y activación del lodo para su posterior pirólisis.

Las variables que desde un inicio se han decidido fijar son: una concentración de la disolución ácida de 3 mol/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, un tiempo de impregnación de 4 horas, y una velocidad de agitación del lodo con el ácido intermedia – baja. En el Anexo II.1.2 se justifica el por qué se han establecido dichas variables desde un inicio.

### **2.1.4 Caracterización de productos**

Tras el pretratamiento ácido del lodo se obtiene un residuo o lodo tratado, y los productos líquidos de filtrado y lavado.

#### **2.1.4.1 Caracterización de productos: lodo tratado**

Se han realizado análisis del residuo tratado con ácido y se han comparado con los resultados obtenidos para la materia prima sin tratar, con el fin de ver cómo la etapa ácida ha influido en su composición, que posteriormente puede afectar al rendimiento de productos en la etapa de pirólisis y en sus propiedades. Dichos análisis (inmediato, elemental, ICP, SEM, BET, XPS, FTIR, y poder calorífico) se han efectuado de igual manera que para el residuo de partida.

#### **I. Rendimiento a sólido**

En cada tratamiento ácido realizado se ha calculado el rendimiento a sólido obtenido tras el proceso de secado en la estufa durante 24 horas y a 105 °C de temperatura, para ello se ha pesado el lodo de origen que se ha tratado en cada experimento, y tras el secado en la estufa se vuelve a pesar el filtro con el lodo tratado.

$$\eta_{\text{sólido}}(\%) = \frac{m_{\text{filtro+lodo}} - m_{\text{filtro}}}{m_{\text{lodo origen}}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde:

$m_{\text{filtro+lodo}}$  es el peso del filtro con el lodo tratado después de ser secados en la estufa en g

$m_{\text{filtro}}$  es el peso inicial del filtro en g

$m_{\text{lodo origen}}$  es el peso de lodo que se ha tratado en g

#### 2.1.4.2 Caracterización de productos: filtrado y lavado

La principal variable medida de interés tras la etapa de tratamiento con ácido es el P extraído en el filtrado del lodo y en la fase de lavado adicional. De los líquidos de filtrado y lavado del lodo de la etapa ácida se ha realizado un análisis elemental y un análisis de metales con la finalidad de comprobar si los balances a C y a los metales cierran correctamente, y conocer los porcentajes de los elementos y metales extraídos en el líquido obtenido tras el tratamiento ácido.

##### I. Extracción de P

Para cuantificar el fósforo extraído en las etapas de filtrado y lavado, se ha empleado un fotómetro (modelo PF-12 Machery-Nagel) y un kit rápido de determinación de fosfatos modelo VISOCOLOR ECO, cuyo funcionamiento se basa en un método óptico espectroscópico de absorción basado en la formación del complejo azul de molibdeno. Para una información más detallada sobre el procedimiento seguido en la cuantificación del P, consultar Anexo II.1.3.

La ecuación empleada para el cálculo del % de P extraído en la etapa de filtrado (y lavado) es:

$$\% P_{\text{extraído}} = \frac{P_{\text{filtrado/lavado}}}{P_{\text{lodo}}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde:

$\%P_{\text{extraído}}$  es el porcentaje de fósforo que se extrae en las etapas de filtrado y lavado

$P_{\text{filtrado}}$  es la masa de P contenida en el filtrado del lodo

$P_{\text{lavado}}$  es la masa de P contenida en el lavado del lodo



$P_{\text{lodo}}$  es la masa de P contenida inicialmente en el lodo de origen que se trata

## II. Análisis elemental, de metales, y fósforo

El análisis de metales en el filtrado y lavado del lodo se ha realizado mediante la técnica de Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP).

Para el análisis elemental del carbono y nitrógeno del filtrado del lodo ha sido necesario realizar una neutralización previa con KOH, debido al bajo valor de pH. Además, se ha tenido en cuenta el carbono que se evapora en forma de  $\text{CO}_2$  durante las 4 horas de impregnación del lodo con la disolución ácida. Para un mayor detalle sobre el procedimiento seguido consultar Anexo II.2.2.

## 2.2 Discusión de los resultados

En este apartado se incluyen en primer lugar los resultados obtenidos en los experimentos iniciales, y posteriormente se presentan los resultados obtenidos en los análisis realizados a los diferentes productos del tratamiento: lodo tratado y productos líquidos de filtrado y lavado.

### 2.2.1 Experimentos previos

En los experimentos previos la única variable que se ha modificado ha sido la relación L/S, concretamente se ha trabajado con las relaciones 10/1 y 20/1 (mL disolución ácida/g lodo de origen) para establecer si dicha variable tiene un efecto importante sobre la recuperación de fósforo en el intervalo analizado. Para cualquiera de las dos relaciones estudiadas se trabaja con un exceso de ácido sobre la cantidad estequiométrica necesaria para extraer todo el P. Los resultados obtenidos se muestran a continuación en la Tabla 4.

Tabla 4. Valores de % de P recuperado y rendimiento a sólido obtenidos en los experimentos previos variando la relación L/S empleada

Relación L/S (mL/g)	Filtrado (%P)	Lavado (%P)	Total (%P)	Rendimiento a sólido (% en peso)
<b>10/1*</b>	$60 \pm 4$	$15 \pm 3$	$75 \pm 6$	$66 \pm 4$
<b>20/1</b>	77	9	86	63

\* Los valores obtenidos para la relación L/S de 10/1 se expresan como la media  $\pm$  desviación estándar de dos réplicas realizadas

Se observa que se extrae un porcentaje de fósforo mayor con una relación L/S de 20/1, sin embargo la diferencia entre el empleo de la relación 20/1 y la relación 10/1 en cuanto al porcentaje de fósforo extraído no es muy notable.

Además, se ha tenido en cuenta que el rendimiento a sólido para la relación 10/1 es similar que el obtenido con una relación 20/1. Finalmente, y partiendo de que trabajar con una relación de 20 mL de disolución ácida por gramo de lodo supone un gasto muy superior de  $H_2SO_4$ , se ha decidido establecer la relación 10/1 como la de trabajo.

El porcentaje de P extraído en el filtrado del lodo trabajando con un tiempo de impregnación de 4 horas así como una relación L/S igual a 10 es algo inferior al obtenido en el Trabajo Fin de Grado de Mónica Martínez López (82%) si no se considera la etapa de lavado. La principal razón se debe a que el tamaño de partícula empleado anteriormente estaba comprendido entre 250-500  $\mu m$ , siendo el tamaño de partícula actual 3-5 mm, hecho que ralentiza el proceso de transferencia de materia por difusión del P. Sin embargo, dado que en este trabajo se añade una etapa de lavado durante la que se recupera P, el porcentaje de P extraído entre la etapa de filtrado y lavado sí que se aproxima al obtenido en el trabajo anterior.

### **2.2.2 Experimentos de tratamiento ácido**

Una vez establecidas las condiciones de operación en la etapa de tratamiento ácido, se repiten varios experimentos bajo las mismas condiciones con el fin de generar suficiente sólido tratado como para poder llevar a cabo los experimentos de pirólisis. Los resultados y conclusiones de los análisis realizados tanto al lodo tratado como a los líquidos de filtrado y lavado se presentan en los siguientes puntos.

#### **2.2.2.1 Caracterización de productos: lodo tratado**

A continuación se muestran los datos de los análisis del residuo tratado. Se compara su nueva composición y morfología con las del residuo de origen observando las modificaciones que la etapa de tratamiento ácido ha causado en el mismo.

##### **I. Rendimiento a sólido**

Los resultados de rendimiento a sólido obtenidos en cada uno de los experimentos de tratamiento con ácido realizados se muestran a continuación en la Tabla 5. Aproximadamente un 30% del residuo se pierde durante el tratamiento con ácido, teniendo en cuenta que la reproducibilidad de los experimentos en cuanto a rendimiento a sólido es aceptable.

Tabla 5. Rendimientos a sólido obtenidos en cada uno de los experimentos de tratamiento ácido

Tratamiento ácido	Rendimiento a sólido (%)
1	66
2	67
3	66
4	64
5	56
6	68
7	63
8	71
9	67
<b>Promedio</b>	<b>65±4</b>

## II. Análisis inmediato y balances de cenizas, volátiles, humedad y carbono fijo

En la Tabla 6 se muestran los resultados del análisis inmediato del residuo tratado, mostrando además el porcentaje de cada fracción que ha sido retirado en la etapa de tratamiento con  $H_2SO_4$ .

Tabla 6. Resultados del análisis inmediato del lodo tratado y comparación con los obtenidos previamente para el lodo de origen. Cierre de balances

Fracción	Lodo de origen (%)	Lodo tratado (%)	Eliminado (%)*
<b>Cenizas</b>	39,0	34,6	42,2
<b>Volátiles</b>	50,1	62,2	19,1
<b>Humedad</b>	6,5	0,4	96,3
<b>Carbono fijo</b>	4,4	2,8	58,1

\*Tomando como base 100 g de lodo, se calcula la masa de cada una de las fracciones en el lodo de origen y en el tratado teniendo en cuenta el rendimiento a sólido obtenido previamente. Dicha diferencia no es más que la masa de la fracción que ha sido eliminada en la etapa ácida. Para el cálculo del porcentaje eliminado, se ha dividido la diferencia obtenida entre la cantidad en masa inicial de la fracción.

Durante la etapa ácida se elimina una importante parte del contenido en cenizas en el lodo de origen, lo que puede incrementar el área superficial del producto sólido final, sin embargo y a partir de los balances realizados, se observa que apenas logran disolverse el 40% de cenizas contenidas en el lodo de origen, y en consecuencia el residuo tratado obtenido todavía presenta un porcentaje alto de inorgánicos, sobre todo en comparación con otro tipo de biomásas. Esto puede deberse al elevado porcentaje de  $SiO_2$  en las cenizas del lodo y a su baja solubilidad en ácido. Por otro lado, el contenido en materia volátil aumenta, ya que el tratamiento ácido disuelve parte de la materia orgánica presente en el lodo que forma parte de los volátiles, sin embargo, como el contenido en cenizas y humedad disminuye en mayor medida, el porcentaje en volátiles del residuo tratado ha aumentado, es decir, el sólido se ha

concentrado en volátiles. Finalmente la humedad del lodo tratado es muy baja, se aprecia cómo tras el tratamiento con ácido apenas existe agua en el residuo tratado.

### III. Análisis elemental y balances al carbono y nitrógeno

Los porcentajes de C, S, H y N total antes y después del tratamiento con ácido se muestran a continuación en la Tabla 7.

A partir del balance atómico realizado al nitrógeno, se ha observado que el proceso de tratamiento con ácido ha conseguido retirar hasta un 11% del nitrógeno inicial contenido en el lodo de origen, valor algo menor de lo que se pretendía obtener. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que las proteínas más frecuentes en los lodos de EDAR son las glucoproteínas (hormonas, anticuerpos, diversas enzimas, de identificación celular...), proteínas procedentes de la fermentación de microorganismos como la treonina, y proteínas que forman parte de los seres vivos como la glicina, alanina, valina y leucina [26], las cuales según estudios realizados, son normalmente extraídas mediante el empleo de NaOH por su solubilidad en disoluciones de carácter alcalino, lo que puede justificar el porcentaje no muy elevado de N extraído [27].

**Tabla 7. Resultados del análisis elemental del lodo tratado y comparación con los obtenidos previamente para el lodo de origen. Cierre de balances para el C y N**

Elemento	Lodo de origen (%)	Lodo tratado (%)	Eliminado (%) <sup>*</sup>
<b>S</b>	1,5	3,6	
<b>N</b>	4,1	5,6	11,3
<b>C</b>	27,9	36,5	14,6
<b>H</b>	4,5	4,8	
<b>O<sup>**</sup></b>	23,0	14,9	

<sup>\*</sup> Tomando como base 100 g de lodo, se calcula la masa de cada uno de los elementos en el lodo de origen y en el tratado. La diferencia de ambas y dividida entre la cantidad inicial de N y C respectivamente, da como resultado el % de N y C eliminados durante el tratamiento ácido. <sup>\*\*</sup> Calculado por diferencia.

### IV. Análisis de metales (ICP)

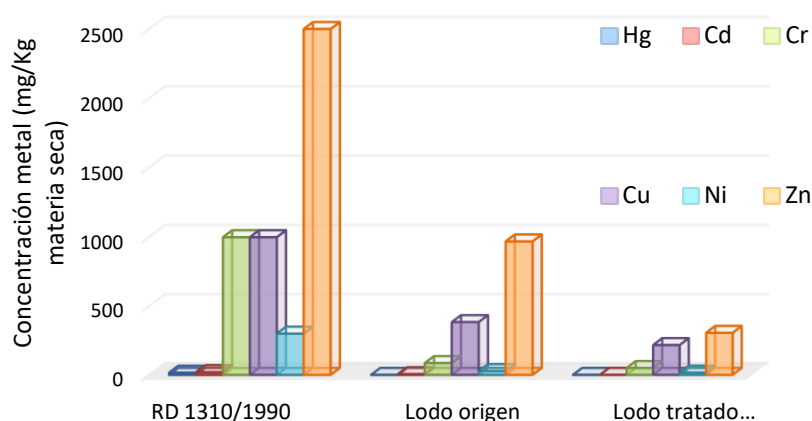
El lodo de partida es un residuo sólido rico en metales como el aluminio, calcio, hierro y manganeso sobre todo, acorde a los análisis de ICP mostrados en el apartado 2.1.1 en la caracterización del lodo de origen.

La aplicación directa del lodo de EDAR como fertilizante queda restringida debido a su contenido en patógenos y en metales, siendo susceptibles de utilización en agricultura aquellos que no sobrepasen los valores límite de metales en mg/kg de materia seca (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg y Cr) establecidos en el RD 1310/1990 del 29 de octubre. A pesar de que en el residuo de

origen no se alcanzan los valores límite de los metales anteriores, es importante considerar la no degradabilidad y por tanto acumulación de los metales en el terreno. Por este motivo, cuanto más reducida quede la concentración de los metales presentes en el residuo, una mayor aplicación del mismo (o incluso del char que se obtiene en su pirólisis) podrá realizarse sobre suelos agrícolas sin sobrepasar los límites de concentración de metales en los suelos. Observando la Figura 4 se aprecia claramente cómo el valor de los metales anteriores no supera el límite establecido para cada uno de ellos en la legislación. Por otro lado, el empleo de una etapa ácida implica la extracción de incluso la mitad del Zn inicialmente contenido en el lodo de EDAR.

La etapa ácida como método de extracción y recuperación de P del lodo de EDAR tiene además la ventaja de disminuir de manera considerable el contenido de ciertos metales del lodo, siendo los que se extraen en mayor cantidad el Cr, Cu, Fe, Mg y Mn, y los que menos se solubilizan y por tanto permanecen en mayor cantidad en el sólido, el Al, Ba, Ca, Na, K y Ti.

Numerosos autores afirman que los metales alcalinos y alcalinotérreos presentes en el lodo de EDAR pueden afectar de manera significativa en el rendimiento obtenido de los productos de pirólisis, especialmente el sodio, potasio y calcio. Éstos actúan como catalizadores de reacciones secundarias de deshidratación del producto líquido, disminuyendo el rendimiento hacia el mismo e incrementando el rendimiento a gas (especialmente a  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ ), además de disminuir considerablemente la superficie específica del char de pirólisis [28]. Mediante el tratamiento con ácido sulfúrico se consigue eliminar parte de estos elementos, y se podría mitigar la actividad catalítica de los mismos de reacciones que disminuyen el rendimiento a los productos de interés [25] [29].

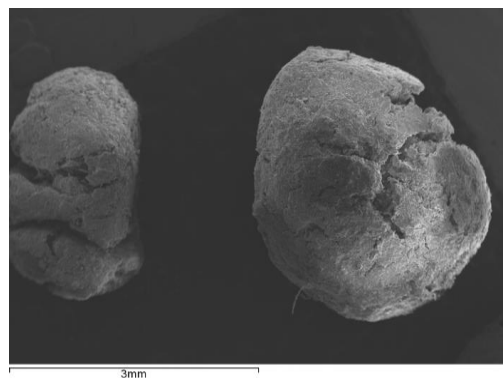


**Figura 4. Concentración de algunos de los metales contenidos en el lodo de EDAR y que aparecen limitados para su uso agrícola en el RD 1310/1990**

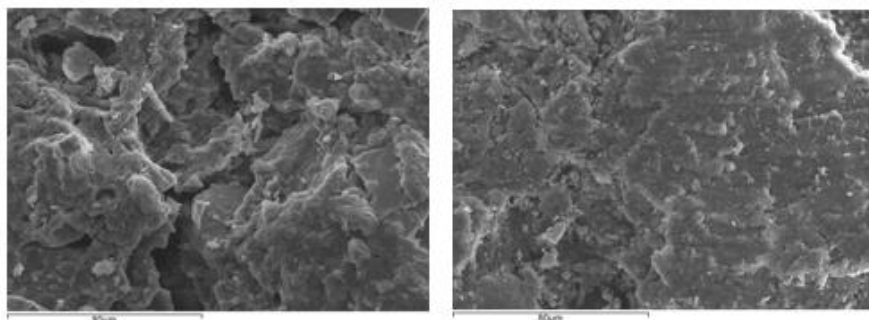
## V. Análisis SEM

La apariencia del lodo de origen de la Figura 1 en el apartado 2.1.1 de caracterización del mismo, presenta una mayor compacidad en comparación a la topografía de la superficie del lodo tratado reflejada en la Figura 5, que se ve claramente afectada por el tratamiento ácido llevado a cabo. A simple vista, la aparición de grandes y profundas grietas tras la etapa ácida deja de manifiesto la descomposición y pérdida de materia en el lodo de origen.

Por otro lado, en la Figura 6 se pueden visualizar las superficies de lodo tratado (izquierda) y de lodo de origen (derecha) del análisis SEM incrementando los aumentos a 700. En la superficie del lodo tratado se observan un mayor número de huecos y grietas ocasionados por el tratamiento ácido. La superficie del lodo de origen presenta una mayor uniformidad y carece prácticamente de zonas cóncavas producidas por el desprendimiento de material.



**Figura 5. Análisis SEM de lodo tratado a 20 aumentos**



**Figura 6. Análisis SEM de lodo tratado (izquierda) y lodo de origen (derecha) a 700 aumentos**

## VI. Análisis BET

Los datos obtenidos para la superficie específica del lodo tratado, medida con isotermas de adsorción de nitrógeno y dióxido de carbono son de  $2,88 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $68,9 \text{ m}^2/\text{g}$  respectivamente.

Esta gran diferencia se debe a que el tratamiento ácido ha podido formar poros de pequeño tamaño en los que el  $N_2$  por su tamaño de molécula y en condiciones criogénicas difunde muy lentamente. Por otro lado, el análisis de  $CO_2$  que se realiza a mayores temperaturas es capaz de difundir a través de los microporos y obtener un valor de superficie específica más preciso [30].

## VII. Análisis XPS

No se aprecian grandes diferencias en los porcentajes atómicos de los elementos principales C, N, O, Fe y Ca, ni tampoco en los estados de oxidación entre las especies encontradas en la superficie de ambos sólidos. Además el tratamiento ácido no ha modificado en exceso la distribución de las especies de los elementos encontrados.

En cuanto al nitrógeno, se mantienen las especies identificadas en el lodo de origen asociadas a nitrógeno pirrólico y cuaternario [31]. Para el calcio se observan ligeras diferencias con respecto al lodo de origen, aunque debido a la cercanía de las energías de enlace de las posibles especies de Ca presentes en la superficie del sólido (óxido, carbonato de Ca) no ha sido posible identificarlas [32]. El hierro se encuentra formando aparentemente dos especies, una el óxido de hierro III ( $Fe_2O_3$ ) y otra que puede tratarse de sulfato, o sulfuro de hierro debido a la proximidad de sus energías de enlace [33]. Finalmente, el C se encuentra en especies con enlaces C-C, C-H, COOH y C-OR, C-OH [34] [35].

## VIII. Análisis FTIR

En la Figura 7 se representa la absorbancia para el lodo de origen y el lodo tratado. Ambos espectros se superponen prácticamente a lo largo de todo el rango analizado de longitudes de onda, lo que quiere decir que el tratamiento con ácido no ha modificado apreciablemente los grupos funcionales que inicialmente estaban presentes en el lodo de origen.

En cuanto al lodo de origen, la absorbancia observada de  $3600-3200\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, corresponde a la presencia de grupos O-H (agua, alcoholes, fenoles y ácidos carboxílicos) y N-H (aminas). Los picos observados a  $2850 - 3000\text{ cm}^{-1}$  y sobre  $1455\text{ cm}^{-1}$ , corresponden a grupos alifáticos C-H. En el intervalo comprendido entre  $1700-1350\text{ cm}^{-1}$  se encuentran claramente tres picos: sobre  $1650\text{ cm}^{-1}$  y  $1530\text{ cm}^{-1}$  se encuentran los picos característicos de las bandas de amidas I y II, ambos picos están relacionados con compuestos con un alto contenido en proteínas, en torno a  $1740\text{ cm}^{-1}$  se puede observar también un hombro

característico de enlaces C=O; por último entre  $1350\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  se localiza un pico correspondiente a la vibración del enlace C-O presente en alcoholes y ácidos carboxílicos. En el rango comprendido entre  $1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  se localizan también las bandas de absorción que indican la existencia de enlaces C=C de compuestos aromáticos. El rango comprendido entre  $900\text{ y }1200\text{ cm}^{-1}$ , presenta las típicas bandas de absorción en residuos, correspondientes a la presencia de C-O de polisacáridos y Si-O debido a la presencia de silicatos. Finalmente, en torno a  $879\text{ cm}^{-1}$ , se puede ver un pico pequeño que podría corresponder con carbonatos inorgánicos, especialmente el calcio [36] [37].

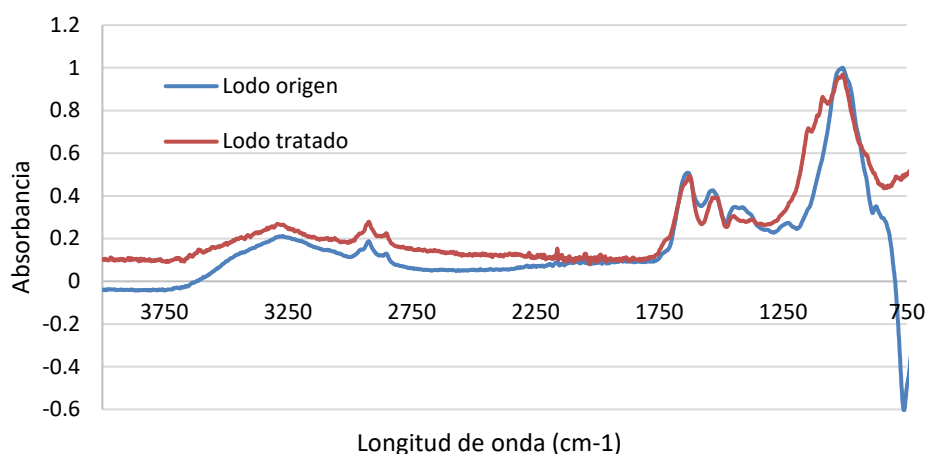


Figura 7. Análisis FTIR del lodo de origen y lodo tratado

Para el lodo tratado, una diferencia apreciable con respecto al espectro del lodo de origen es la disminución del pico debido al enlace O-H de alcoholes y ácidos carboxílicos ( $1350\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ ). Finalmente, en torno a  $800\text{ cm}^{-1}$  el lodo de origen presenta bandas de absorción correspondientes a la fracción inorgánica presente en el mismo, y que el tratamiento ácido ha reducido.

### IX. Poder calorífico superior

Tras la etapa ácida el contenido en materia inorgánica y humedad del sólido han disminuido, de manera que el PCS medido aumenta hasta  $15,6\text{ MJ/kg}$ , sin embargo permanece por debajo del PCS que tienen otras biomásas tras su desmineralización [25].

Tabla 8. Poderes caloríficos del lodo de origen y lodo tratado en base libre de cenizas y húmeda

Material	PCS (MJ/kg)	Cenizas (%)	Humedad (%)	Base libre de cenizas y humedad
Lodo origen	12,8	39,0	6,5	23,5
Lodo tratado	15,6	34,6	0,4	24,0



Comparando los poderes caloríficos del lodo de origen y lodo tratado teniendo en cuenta únicamente la parte orgánica y combustible del material en la Tabla 8, no se aprecia una gran diferencia.

#### **2.2.2.2 Caracterización de productos: filtrado y lavado**

A continuación se muestran los datos de los análisis de extracción de P en los líquidos de filtrado y lavado. Además se han realizado comprobaciones en el cierre de los balances de metales y del C partir de los resultados de los análisis de ICP y análisis elemental del filtrado y lavado.

##### **I. Extracción de P**

Los experimentos de tratamiento ácido realizados para generar la cantidad suficiente de lodo tratado para los posteriores experimentos de pirólisis y bajo las mismas condiciones de operación, permiten valorar la reproducibilidad de la etapa de extracción. En la Tabla 9 mostrada a continuación se presentan los resultados del porcentaje de P extraído en la etapa de filtrado y lavado y el total entre ambas en cada uno de los experimentos de tratamiento ácido realizados.

Observando los resultados obtenidos, se comprueba que el P extraído en el líquido de filtrado no alcanza el 82% de P que se alcanzaba en el Trabajo de Fin de Grado de Mónica Martínez López operando en las mismas condiciones de tiempo de extracción y relación L/S (4 horas y 10/1 mL ácido/g lodo origen respectivamente). Sin embargo, al llevar a cabo la incorporación de la etapa de lavado del lodo, se consigue extraer hasta un 72 % del P contenido inicialmente en el lodo.

El porcentaje de P extraído directamente del lodo en el presente Trabajo es notablemente inferior al obtenido por distintos autores a partir de las cenizas de lodo empleando ácido sulfúrico, superando en algunos casos el 90% de P extraído dependiendo de las condiciones de extracción y temperatura a la que han sido obtenidas las cenizas de lodo [14] [17]. Esto se debe a la solubilidad del P en ácido de la forma en la que éste se encuentra en la fracción inorgánica del lodo (normalmente como fosfatos), que es mayor que la que presenta el P orgánico en el lodo de origen. Sin embargo, en el presente Trabajo a diferencia de otros estudios, se contempla además de la recuperación de P, la posibilidad de obtener productos de pirólisis con propiedades mejoradas debido a la activación del lodo simultánea en la etapa de tratamiento con ácido.

**Tabla 9. Datos de % de P extraído en las etapas de filtrado y lavado en los experimentos de tratamiento ácido**

Tratamiento ácido	P filtrado (%)	P lavado (%)	P recuperado (%)
1	60	15	75
2	63	15	78
3	67	11	78
4	63	12	75
5	54	12	66
6	60	14	74
7	57	6	63
8	60	8	68
9	64	7	71
Promedio	61 ± 4	11 ± 3	72 ± 4

## II. Análisis elemental y metales: cierre de balances

A partir de los datos del análisis de metales mediante ICP y del análisis elemental del producto líquido de la etapa de tratamiento con ácido, se ha comprobado que los balances a los metales y al C cierran de manera aceptable.

### a) Metales

En la Tabla 10 se muestran los porcentajes de extracción de cada uno de los metales y fósforo contenidos inicialmente en el lodo de EDAR.

Mediante el tratamiento ácido del lodo de partida con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 mol/L se observa que, además de extraer el P como elemento principal de interés, se consigue eliminar del lodo una gran cantidad de metales como el Zn, Mn, Fe, Cr y Cu entre otros, con porcentajes de extracción que superan el 60%. Otros metales como son el Ba y el Ti parecen ser menos solubles en la disolución ácida de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  debido a los porcentajes de extracción bajos que estos presentan.

**Tabla 10. Porcentajes de extracción de metales y fósforo entre el filtrado y lavado realizados en la etapa de tratamiento ácido**

Elemento	Extraído (%)	Elemento	Extraído (%)
Al	23,1	Na	29,8
Ba	1,2	Fe	70,2
Ca	39,1	K	21,7
Cr	64,5	Mg	53,3
Cu	61,4	Mn	91,0
Ni	59,8	Ti	1,4
<u>P</u>	<u>70,3</u>	Zn	79,4

En cuanto al cierre de balances de metales, los de los elementos Mn, Al, Ca y Fe son los que peor lo cumplen (no llegan al 90%), mientras que el resto de elementos cumplen bastante bien con el balance de materia (consultar Anexo II.2.1 para los datos de cierre de balances). Por otro lado, los elementos mayoritarios en el producto líquido de la etapa de tratamiento ácido son el Fe, Mg, Ca y Al, además del fósforo. Esta composición es importante para plantear un proceso de recuperación del P a partir de este producto

**b) Elemento C**

Se ha contabilizado el carbono presente en el filtrado y lodo tratado y su suma se ha comparado con la cantidad del elemento en el lodo de origen, obteniendo un cierre de balance para el C de 90,10 %. En el Anexo II.2.2 se encuentran los datos y el cálculo de cierre de balances.

### 3 ETAPA DE PIRÓLISIS

Posteriormente a la etapa de tratamiento con ácido, se han llevado a cabo los experimentos de pirólisis.

En los siguientes apartados se especifica la metodología seguida en esta segunda etapa (material, sistema y procedimiento experimentales, y análisis realizados para la caracterización de los tres productos obtenidos), posteriormente se incluye un apartado de resultados y discusión de los mismos.

#### 3.1 Método experimental

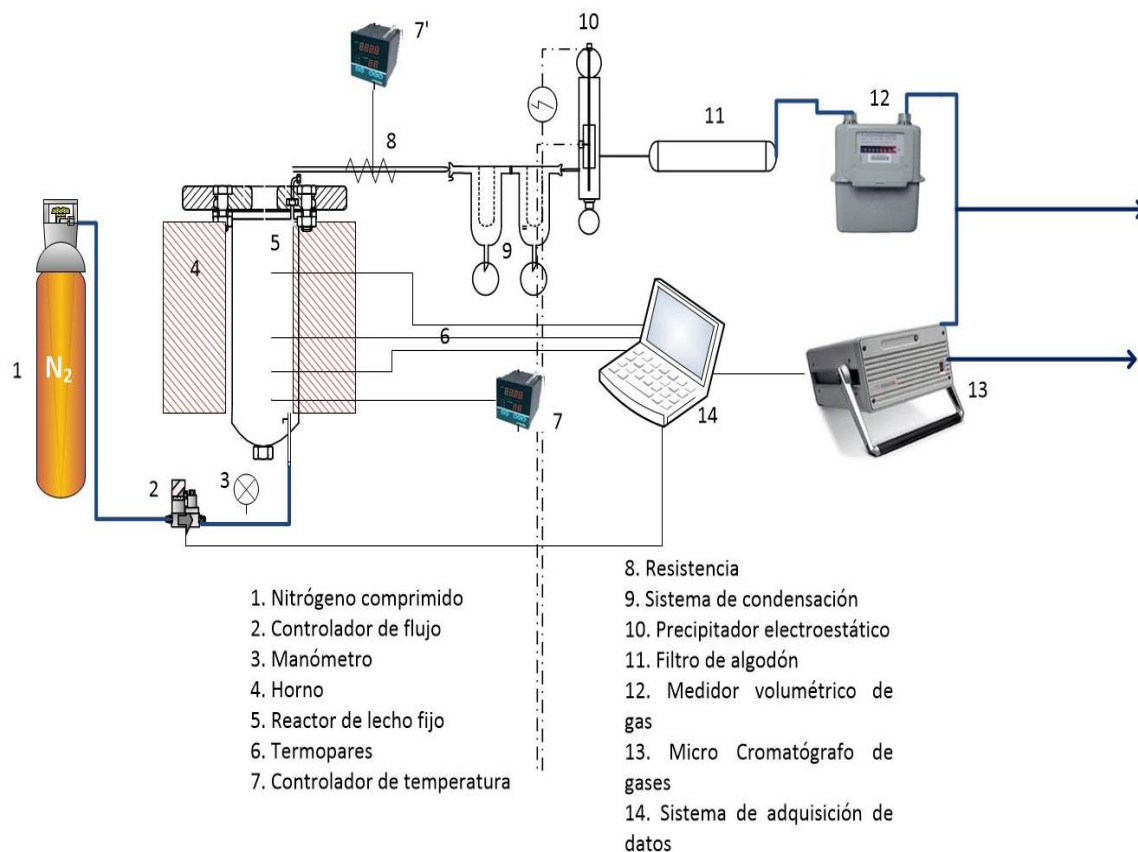
A continuación se presentan distintos apartados que ofrecen información acerca del material con el que se han llevado a cabo los experimentos de pirólisis, el sistema experimental en el que se han realizado los experimentos, el procedimiento experimental seguido en la ejecución de todos los experimentos, y finalmente se detallan los análisis que han sido realizados para la caracterización de cada uno de los tres productos obtenidos en el proceso de pirólisis.

##### 3.1.1 Material

Los experimentos de pirólisis han sido realizados empleando lodo de origen, a los cuales se les ha designado como “blancos” y lodo tratado previamente en la etapa de tratamiento con ácido. Ambos materiales han sido previamente caracterizados en los apartados 2.1.1 y 2.2.2.1 de caracterización de lodo de EDAR y lodo tratado respectivamente.

El esquema del sistema experimental utilizado para la realización de los experimentos de pirólisis, se muestra a continuación en la Figura 8.

- **Reactor** de lecho fijo de acero de 294 cm de longitud y con un diámetro interno de 107 cm. El lodo se introduce por la parte superior del reactor y se deposita en el fondo del reactor.
- **Horno** de tipo carcasa que rodea el reactor. Se controla mediante un controlador de temperatura de tipo Proporcional Integral Derivativo (PID).



**Figura 8. Esquema experimental de la planta empleada en la etapa de pirólisis de lodo de EDAR y lodo tratado**

- **Filtro en caliente** relleno de lana de vidrio y rodeado por una resistencia de tipo serpentín, cuya función consiste en retener los posibles finos elutriados del reactor y mantener a temperatura los gases de salida del mismo de manera que no condensen antes de llegar al sistema de condensación, taponando la salida del reactor.
- **Sistema de condensación** constituido por un condensador refrigerado con hielo de manera que los vapores condensables se enfríen y pasen a estado líquido recogidos en un balón; un precipitador electrostático que por medio de una diferencia de potencial, acaba de precipitar el resto del líquido en un segundo balón de menor tamaño; un filtro de algodón para evitar el paso de partículas que ensucien el cromatógrafo de gases, y un caudalímetro.
- **Analizador de gases** modelo Micro-GC Agilent 3000-A. Analiza la composición y cuantifica los siguientes gases no condensables de manera continua: 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>.

### 3.1.2 Procedimiento experimental

Se han llevado a cabo experimentos de pirólisis a 550 °C y 850 °C y empleando una rampa de temperatura de 8 °C/min. El material que se ha pirolizado ha sido lodo de origen (blancos), y lodo tratado en la etapa de tratamiento ácido, ambos materiales sin tamizar. Así mismo, se ha utilizado un caudal de 0,25 lN/min de nitrógeno alimentado por la base del reactor para crear una atmósfera inerte y arrastrar los gases y vapores generados en el proceso hasta el sistema de condensación. En el Anexo III.1.1 se describe en detalle el procedimiento experimental.

### 3.1.3 Caracterización de productos

En los siguientes apartados se describen los cálculos realizados para la obtención de los rendimientos a los tres productos de pirólisis, así como los análisis y caracterizaciones realizados a cada uno de los mismos.

#### 3.1.3.1 Rendimiento a productos de pirólisis

El rendimiento a cada uno de los productos de pirólisis ha sido calculado mediante la Ecuación 3:

$$\eta_{\text{producto } i} (\%) = \frac{m_{\text{producto } i}}{lodo_{\text{alimentado}}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 3})$$

Donde:

$\eta_{\text{producto } i}$  es el valor de rendimiento a cada uno de los productos (char, líquido y gas)

$m_{\text{producto } i}$  es la masa de producto recuperado

$lodo_{\text{alimentado}}$  es la masa de lodo de origen o lodo tratado alimentada al reactor

#### 3.1.3.2 Caracterización del char

El análisis inmediato, elemental, análisis SEM, BET, XPS, FTIR y el poder calorífico del char de pirólisis, han sido realizados de la misma manera que para el lodo de origen y lodo tratado.

### **3.1.3.3 Caracterización del líquido**

El líquido de pirólisis ha sido separado tras cada experimento en sus dos fases bien diferenciadas (fase orgánica y fase acuosa) mediante centrifugación. Se ha realizado el análisis elemental, poder calorífico de la fase orgánica (con los mismos equipos y metodología que para la caracterización del producto sólido), contenido en humedad, y densidad de ambas fases. Además, se ha calculado el rendimiento a fase orgánica y acuosa obtenidas (consultar Anexo III.1.2).

#### **I. Contenido en humedad**

Se ha cuantificado el contenido en humedad en cada una de las fases. Para ello se ha empleado el método de valoración Karl-Fischer, aplicando un método estándar de titulación volumétrica (ASTM D-1744). El modelo del equipo empleado para este análisis es V20 de la marca Mettler Toledo.

#### **II. Densidad**

Se ha empleado un densímetro de la marca Mettler Toledo (modelo Densito 30 PX) para determinar la densidad de ambas fases en el líquido de pirólisis.

### **3.1.3.4 Caracterización del gas**

Además del cálculo de rendimiento a gas, para la caracterización del gas se ha analizado su composición, y su poder calorífico.

#### **I. Composición del gas**

La composición del gas de pirólisis ha sido determinada mediante el tratamiento con el software Agilent Cerity QA/QC de los datos obtenidos en continuo por el Micro-GC.

#### **II. Poder calorífico**

Se han calculado los poderes caloríficos inferior y superior (PCI y PCS) en base libre de nitrógeno del producto gaseoso obtenido. Para el cálculo del PCI se ha tenido en cuenta la composición del gas en % en volumen sin N<sub>2</sub>, y el PCI medido en kJ/m<sup>3</sup>N de cada uno de los compuestos gaseosos, obtenidos de referencia bibliográfica. Para calcular el PCS se ha calculado previamente el calor de condensación del agua. Consultar Anexo III.1.2 para el cálculo desarrollado de los poderes caloríficos inferior y superior del producto gaseoso.

## 3.2 Resultados y discusión

En este apartado se incluyen en primer lugar los resultados de los rendimientos a productos obtenidos en cada experimento de pirólisis, analizando cómo varían con el tratamiento con ácido y la temperatura de pirólisis. Posteriormente se presentan los resultados de los análisis de caracterización de los tres productos obtenidos, de manera que también se aprecia la influencia de ambas variables en las propiedades de los mismos

### 3.2.1 Rendimientos a char, líquido y gas

Con el objetivo de ver cómo afecta el tratamiento ácido y la temperatura de pirólisis a dicha etapa, se presentan los rendimientos a productos de pirólisis respecto a la alimentación del reactor, respecto al lodo de origen, y finalmente, para establecer comparación entre las dos alimentaciones, se han calculado los rendimientos en base libre de cenizas y de humedad.

#### 3.2.1.1 Rendimientos a productos de pirólisis respecto a la alimentación

En la Tabla 11 se presentan los rendimientos a los tres productos (char, líquido y gas) en los experimentos de pirólisis realizados a las temperaturas de 550 °C y 850 °C, y empleando lodo de origen o lodo previamente tratado.

**Tabla 11. Rendimientos a char, líquido (fase acuosa y fase orgánica), y gas con respecto al material pirolizado. Cierre de balances**

Alimentación	T (°C)	Char	Fase acuosa	Fase orgánica	Líquido	Gas	Cierre balance
Lodo origen*	550	52 ± 2	21 ± 5	8,45 ± 0,09	30 ± 5	10,4 ± 0,4	92 ± 7
Lodo tratado	550	54	20	10,84	31	11,86	96
Lodo origen	850	46	25	7	32	21	100
Lodo tratado*	850	45,0 ± 0,7	22 ± 1	11 ± 3	33 ± 1	17,7 ± 0,3	95,9 ± 0,3

\*En estas condiciones se ha realizado una réplica, de manera que los resultados mostrados en la Tabla 11 se corresponden al promedio y la desviación estándar.

Según la Tabla 11, para ambas temperaturas de operación el rendimiento a char se mantiene bastante alto. Cuando se trabaja a la temperatura de 550 °C el rendimiento a char empleando lodo tratado es ligeramente superior al que presenta el lodo de origen a pesar de su menor contenido en cenizas, lo que indica que se ha descompuesto un menor porcentaje de materia orgánica al emplear lodo tratado como alimentación al reactor. Esto puede ser debido a que las cenizas presentes en el lodo actúan de catalizador en la descomposición de materia orgánica favoreciéndola a temperaturas relativamente bajas, como es 550°C, sin embargo al



aumentar la temperatura de trabajo, dicho efecto ya no es tan importante, puesto que ambos rendimientos a char a 850 °C son semejantes. En cuanto al efecto que tiene la variable temperatura, se observa que se precisa de una temperatura mayor para lograr una descomposición mayor del lodo.

Con referencia al rendimiento a líquido (suma del rendimiento de las fases acuosa y orgánica), en la Tabla 11 se observa que para ambas temperaturas de trabajo el rendimiento total a líquido se muestra semejante independientemente del tipo de alimentación. Por otro lado, la distribución de los rendimientos a ambas fases sí que varía dependiendo si el lodo ha sido o no previamente tratado con ácido. Se observa que para ambas temperaturas, el rendimiento a fase orgánica es algo mayor cuando se ha realizado el tratamiento ácido debido al mayor contenido en materia orgánica volátil, mientras que el rendimiento a la fase acuosa disminuye ligeramente empleando lodo tratado, pues su contenido en agua es menor tras el tratamiento ácido. El rendimiento a líquido no se ve prácticamente afectado por la temperatura, lo que indica que la mayor parte del líquido se ha formado a 550 °C. Finalmente, en cuanto al rendimiento a fase gas, en la Tabla 11 se observa que para la pirólisis de 550 °C, el rendimiento a gas es ligeramente superior para el lodo tratado, lo que puede deberse al aumento de materia orgánica volátil que concentra el tratamiento ácido. Por el contrario, cuando se trabaja a 850 °C el rendimiento a gas es algo menor para el lodo tratado, lo que indica que a partir de 550 °C el lodo de origen tiene una mayor facilidad para descomponerse y aumentar así su rendimiento a gas, que el lodo tratado. Observando el efecto de la temperatura, para ambas alimentaciones el rendimiento a gas aumenta considerablemente trabajando a la temperatura de 850°C, debido a una mayor descomposición de materia pirolizada.

#### **3.2.1.2 Rendimientos a productos de pirólisis respecto a la alimentación en base libre de cenizas y humedad**

En relación al rendimiento a char y en vista de los datos de la Tabla 12, efectivamente la descomposición de la materia orgánica a la misma temperatura es mayor para el lodo sin tratamiento ácido previo. Por otro lado, se ve que para una mayor temperatura, la descomposición de materia orgánica es mayor para la misma alimentación.

El tratamiento con ácido aumenta el rendimiento de materia orgánica a fase orgánica, especialmente cuando la temperatura de trabajo es de 550 °C.

**Tabla 12. Rendimientos a char, líquido (fase acuosa y fase orgánica), y gas con respecto al material pirolizado, en base libre de humedad y de cenizas**

Alimentación	T (°C)	Char	Fase acuosa	Fase orgánica	Líquido	Gas
Lodo origen	550	24	27	26	51	19
Lodo tratado	550	30	18	30	47	18
Lodo origen	850	13	30	27	55	39
Lodo tratado	850	18	25	26	51	27

Finalmente, el rendimiento de materia orgánica a gas parece no verse afectado por el tipo de alimentación a 550°C, sin embargo a 850 °C la diferencia en el rendimiento a gas es notable para ambos materiales, siendo superior para el lodo sin tratar. El aumento de temperatura para un mismo material a pirolizar, aumenta el rendimiento a gas de la materia orgánica.

### 3.2.1.3 Rendimientos a productos de pirólisis respecto al lodo de origen

Los rendimientos a char del lodo tratado mostrados en Tabla 13 disminuyen con respecto a los mostrados en la Tabla 11, principalmente debido a la pérdida de materia orgánica en la etapa de tratamiento ácido.

**Tabla 13. Rendimientos a char, líquido (fase acuosa y fase orgánica), y gas con respecto al lodo de origen**

Alimentación	T (°C)	Char	Fase acuosa	Fase orgánica	Líquido	Gas
Lodo origen*	550	52	21	8,45	30	10,4
Lodo tratado	550	35	13	7,05	20	7,4
Lodo origen	850	46,2	25	7	32	21,3
Lodo tratado*	850	29,3	14	7	22	11,5

*\*Éstos son los experimentos realizados a partir de lodo tratado en la alimentación. Para el cálculo de los rendimientos a los distintos productos respecto al lodo de origen, simplemente se han multiplicado los de la Tabla 13 por el rendimiento a sólido obtenido en la etapa de tratamiento con ácido e igual a 0,65.*

Por otro lado, los rendimientos de fase orgánica mostrados en la Tabla 13 no disminuyen tanto como el de otros productos con el tratamiento ácido, a pesar de que durante el mismo se pierde materia orgánica. El motivo se debe a que este tratamiento favorece la obtención de compuestos orgánicos condensables, probablemente por el descenso de metales que favorecen las reacciones de craqueo de los vapores orgánicos a gas.

En cuanto a los rendimientos a fase acuosa, para los experimentos de lodo tratado referenciado al lodo de origen, se observa una disminución considerable de los mismos según la Tabla 13. El contenido en agua del lodo tratado es menor debido a la reducción del contenido en humedad que supone la etapa de tratamiento con ácido.

Finalmente, los rendimientos a gas de la Tabla 13 de los experimentos de lodo tratado referenciado al lodo de origen, al igual que para la fase orgánica, se observa una disminución menor que para el caso del char o de la fase acuosa.

### 3.2.2 Caracterización del char

Se ha caracterizado el char obtenido en todos los experimentos de pirólisis. Los resultados y conclusiones de cada análisis se presentan en los apartados siguientes.

#### I. Análisis inmediato

En la Tabla 14 se muestran los resultados obtenidos del análisis inmediato del char obtenido en los experimentos de pirólisis.

**Tabla 14. Resultados del análisis inmediato del char de cada uno de los experimentos de pirólisis**

<b>Alimentación</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Cenizas (%)</b>	<b>Humedad (%)</b>	<b>Volátiles (%)</b>	<b>Carbono fijo (%)</b>
<b>Lodo origen*</b>	550	74,3 ± 0,5	0,1 ± 0,2	16 ± 2	10 ± 1
<b>Lodo tratado</b>	550	64	0	16	19
<b>Lodo origen</b>	850	84	1	1	14
<b>Lodo tratado*</b>	850	73 ± 2	1 ± 1	4,0 ± 0,4	21,9 ± 0,9

\* Experimentos de los que se ha realizado una réplica, y por tanto los resultados que se muestran en la Tabla 14 se corresponden con el promedio obtenido y la desviación estándar.

Atendiendo a los resultados mostrados en la Tabla 14, se ha observado que:

En cuanto al contenido en cenizas y para una misma temperatura de pirólisis, el char de lodo tratado contiene un menor porcentaje en materia inorgánica que el char de lodo de origen debido a la disolución de las mismas durante el tratamiento ácido, y en consecuencia el porcentaje en carbono fijo también es algo mayor en el char de lodo tratado. El porcentaje en humedad es mínimo en los dos char para ambas temperaturas. Por último, el porcentaje en materia orgánica volátil se mantiene igual en los dos char a 550 °C y algo superior para el char de lodo tratado a 850 °C. Esto se debe principalmente a la acción del tratamiento ácido, que ha provocado que la materia orgánica volátil que no se ha disuelto durante el mismo, necesite de temperaturas más elevadas para descomponerse.

Comparando ambas temperaturas de trabajo y para ambos casos, se observa que el contenido en cenizas es mayor a la temperatura de 850 °C. Esto se debe fundamentalmente a una mayor descomposición de la materia orgánica lo que provoca la concentración de cenizas.

La humedad es mínima, el carbono fijo también es algo superior para el char a 850 °C debido a que se ha concentrado ante el porcentaje tan bajo en materia volátil.

## II. Análisis elemental

Se ha determinado el contenido en C, H, N, O y S de los char obtenidos en cada uno de los experimentos de pirólisis. Los resultados obtenidos se muestran a continuación en la Tabla 15.

**Tabla 15. Resultados del análisis elemental realizado al char de cada uno de los experimentos de pirólisis**

Alimentación	T (°C)	C (%)	N (%)	H (%)	S (%)
<b>Lodo origen*</b>	550	58 ± 3	7 ± 1	1,7 ± 0,5	4,4 ± 0,4
<b>Lodo tratado</b>	550	63	4	1	4
<b>Lodo origen</b>	850	21	1	0	4
<b>Lodo tratado*</b>	850	30,3 ± 0,7	1,65 ± 0,01	0,42 ± 0,05	4,3 ± 0,3

\* Experimentos de los que se ha realizado una réplica, y por tanto los resultados que se muestran en la Tabla 15 se corresponden con el promedio obtenido y la desviación estándar.

Atendiendo a los resultados mostrados en la Tabla 15, se observa que para el char de todos los experimentos de pirólisis realizados, el carbono es el elemento con un porcentaje mayor en masa, siendo éste algo mayor para la pirólisis a 550 °C para el lodo tratado, debido a una menor descomposición de la materia orgánica y una mayor concentración de la misma respectivamente.

El porcentaje en nitrógeno es menor para los experimentos de pirólisis realizados a 850 °C, lo que indica que los compuestos nitrogenados presentes en el char requieren una temperatura mayor para descomponerse. En la pirólisis a 550 °C el contenido en nitrógeno es menor para la alimentación con lodo tratado, principalmente debido a su reducción en la etapa con ácido. El porcentaje en S es semejante en todos los productos sólidos obtenidos, lo que indica que el tratamiento con ácido no aumenta el porcentaje en este elemento.

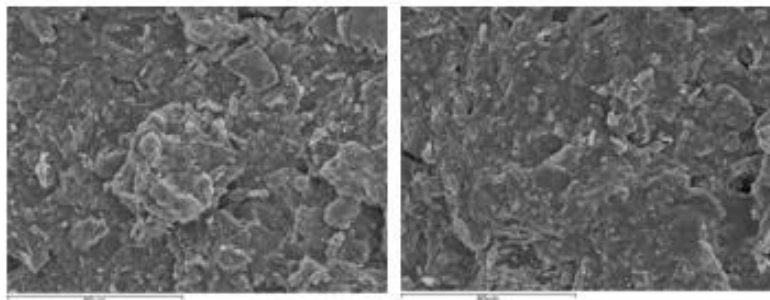
## III. Análisis SEM

En este apartado se compara la morfología y características superficiales del char obtenido en cada experimento a 550 °C y a 850 °C, con el lodo empleado en la alimentación del reactor del experimento.

**a) Lodo de origen pirolizado**

En la Figura 9 se observa la superficie del char de lodo no tratado a las dos temperaturas de pirólisis.

En comparación con la superficie del lodo de origen a 100 aumentos mostrada en la Figura 1, el char de lodo de origen a 550 °C y 850 °C presenta una superficie con un mayor número de grietas superficiales que el lodo de origen, el cual presenta una superficie con mayor uniformidad.

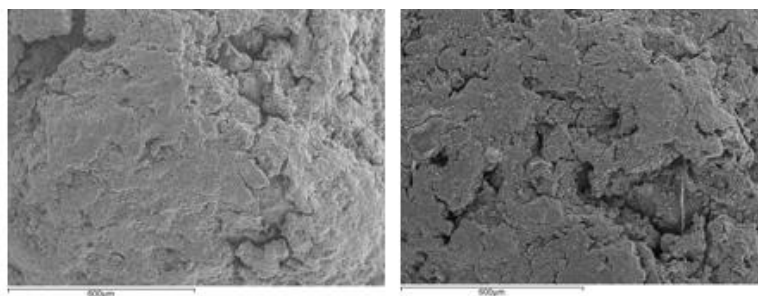


**Figura 9. Análisis SEM realizado a 100 aumentos, de la superficie de char de lodo de origen a 550 °C (izquierda) y a 850 °C (derecha)**

Por otro lado, y observando la Figura 9, los efectos de un proceso de pirólisis sobre el lodo de origen no se perciben demasiado intensificados al emplear una temperatura mayor de operación.

**b) Lodo tratado pirolizado**

En la Figura 10 se muestra el análisis SEM de la superficie de lodo tratado a 700 aumentos. Tal y como puede observarse, el trabajar a una u otra temperatura de pirólisis no afecta de manera apreciable a la morfología de la superficie del lodo, es decir, las características estructurales de ambos char son muy semejantes.



**Figura 10. Análisis SEM realizado a 700 aumentos, de la superficie de char de lodo tratado a 550 °C (izquierda) y a 850 °C (derecha)**

#### IV. Análisis BET

La mayor superficie específica BET realizada con CO<sub>2</sub>, ha sido de 170 m<sup>2</sup>/g para el char obtenido a 550 °C y a partir de lodo tratado, con un diámetro de poro comprendido entre 0,7 y 0,8 nm, lo que implica según bibliografía que podrían ser empleados en procesos de retención de H<sub>2</sub>S [38]. En el Anexo III.2.1 se muestran las superficies específicas para los char obtenidos a ambas temperaturas de pirólisis y para cada material pirolizado.

#### V. Análisis XPS

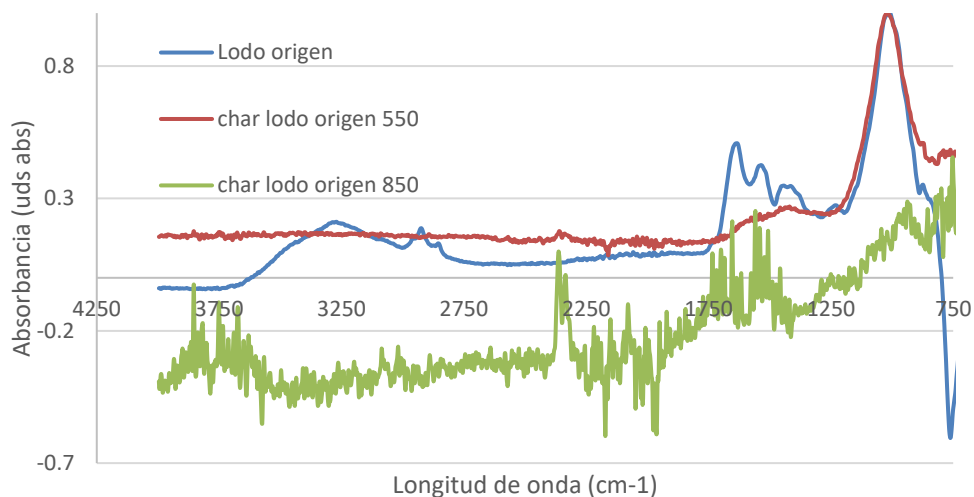
Tras el proceso de pirólisis se observan diferencias especialmente en el estado de oxidación del nitrógeno y del carbono. En cuanto al primero, y para todos los productos sólidos obtenidos a las dos temperaturas y alimentaciones empleadas, se distinguen dos especies correspondientes al nitrógeno cuaternario y piridínico (con energías de enlace de 401 y 398,7 respectivamente). Además, en cuanto a la distribución de una y otra especie cabe decir que el tratamiento con ácido modifica la distribución de ambas especies, obteniéndose un mayor porcentaje para el nitrógeno cuaternario. Sin embargo, no se han obtenido especies más oxidadas que podrían favorecer la retención de sustancias como el amonio. Por otro lado, para el carbono se observan enlaces C-C y C-H, C=O y C-N (con energías de enlace de 248,9, 287 y 285,5 respectivamente), aunque no se aprecian diferencias entre el char de lodo tratado y sin tratar.

#### VI. Análisis FTIR

Se ha comparado el espectro de absorbancia del material de partida con los obtenidos para el char del mismo material tras el proceso de pirólisis a ambas temperaturas. En la Figura 11 se muestra para el caso del char de lodo de origen (consultar Anexo III.2.2 para el char de lodo tratado).

A 550 °C se puede observar con claridad cómo los grupos funcionales con oxígeno en el rango 3000-3600 cm<sup>-1</sup> (ácidos carboxílicos y grupos fenólicos sobre todo) se reducen. Las bandas de absorción comprendidas entre los 2900-3000 cm<sup>-1</sup> en el lodo de origen correspondientes a grupos alifáticos desaparecen, lo que implica que la descomposición de los mismos es prácticamente total. Los tres picos de absorbancia situados en el intervalo 1700-1400 cm<sup>-1</sup>, y que corresponden a la presencia de ácidos carboxílicos y alcoholes y grupos funcionales de origen proteico, se degradan a la temperatura de 550 °C. Por último, el pico de absorbancia a los 1000 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la existencia de C-O y Si-O, permanece constante a la menor

temperatura de pirólisis. A una temperatura de 850 °C no se observan muchos detalles en el espectro, esto es debido a que prácticamente todo el contenido es carbono a esa temperatura. Para el caso del lodo tratado se observa el mismo efecto que para el lodo sin tratar



**Figura 11. Análisis FTIR del lodo de origen, char lodo de origen a 550 °C y char de lodo de origen a 850 °C**

## VII. Poder calorífico superior

En Tabla 16 se muestran los resultados de los PCS obtenidos para el char de pirólisis a 550 °C y 850 °C tanto para el lodo de origen como para el lodo tratado.

**Tabla 16. Poder calorífico de los productos sólidos de pirólisis para cada tipo de alimentación y temperatura empleadas**

Alimentación	T(°C)	PC (J/g)	Cenizas (%)	PC en base libre de cenizas (J/g)
<b>Lodo de origen</b>	550	8544 ± 90	74,3 ± 0,5	33245 ± 90
<b>Lodo tratado</b>	550	10580 ± 400	64	29390 ± 400
<b>Lodo de origen</b>	850	8791 ± 200	84	54944 ± 200
<b>Lodo tratado</b>	850	11905 ± 100	73 ± 2	44093 ± 100

Se observa que el poder calorífico del char empleando como alimentación lodo de origen, es inferior al que se ha obtenido para el char empleando como alimentación lodo tratado. Esto es debido principalmente al menor contenido en cenizas del lodo tratado. Por último, para un mismo material a pirolizar, se observa que el trabajar con una u otra temperatura de pirólisis no modifica en exceso el poder calorífico obtenido.

### 3.2.3 Caracterización del líquido

En este apartado se muestran los resultados de los análisis realizados a las dos fases que conforman el líquido de pirólisis: fase orgánica y fase acuosa.

#### I. Análisis elemental

Los resultados del análisis elemental de ambas fases se presentan a continuación en la Tabla 17.

Tabla 17. Análisis elemental de la fase orgánica y fase acuosa de los experimentos de pirólisis

Alimentación	T (°C)	Fase orgánica				Fase acuosa			
		C (%)	N (%)	H (%)	S (%)	C (%)	N (%)	H (%)	S (%)
Lodo de origen	550	60 ± 10	7,5 ± 0,4	9 ± 2	1,6 ± 0,3	6,3 ± 1,4	4 ± 3	8 ± 3	0,4 ± 0,4
Lodo tratado	550	67	6,9	9	1,7	8,7	9	9	0,5
Lodo de origen	880	64	7	8	1,4	6,7	5,8	9,46	0,37
Lodo tratado	880	64 ± 4	6,8 ± 0,5	8,4 ± 0,2	1,8 ± 0,1	9,4 ± 0,4	8,7 ± 0,4	9,80 ± 0,01	0,888 ± 0,009

Es importante destacar que el porcentaje en nitrógeno es bastante alto en todas las fases orgánicas, lo que indica que el tratamiento ácido no reduce el contenido en N en la misma. En cuanto a la fase acuosa, presenta un contenido en carbono mucho menor que la fase orgánica, y porcentajes similares en cuanto al H, N y S. Cabe destacar que el contenido en azufre no está en exceso para ninguna de las dos fases a pesar del tratamiento ácido y gracias a la etapa de lavado.

#### II. Contenido en agua

En la Tabla 18 se muestran los valores del contenido en agua para la fase orgánica y para la fase acuosa de los experimentos de pirólisis realizados.

Tabla 18. Porcentaje de agua que contiene cada una de las fases del líquido de pirólisis para cada uno de los experimentos realizados

Alimentación	T (°C)	Fase orgánica	Fase acuosa
Lodo de origen	550	5 ± 1	70,5 ± 0,5
Lodo tratado	550	3	56
Lodo de origen	850	5,7	69
Lodo tratado	850	6,0 ± 0,4	70 ± 1



El contenido en humedad para ambas fases del lodo de origen es similar para ambas temperaturas. Con lodo tratado a diferentes temperaturas, el contenido en humedad varía. A 850 °C, el contenido en agua tanto en la fase orgánica como en la fase acuosa es mayor que trabajando a una temperatura de pirólisis de 550 °C. Esto puede ser debido a que el ácido sulfúrico se haya descompuesto y volatilizado como agua y dióxido o trióxido de azufre por encima de 800 °C [39].

En relación a la temperatura, a 550 °C se observa un descenso del contenido en agua de la fase acuosa debido al tratamiento con ácido, probablemente como consecuencia del menor contenido en humedad del lodo tratado. Por el contrario, trabajando a 850 °C apenas existe diferencia en el contenido en agua para ambas fases de los dos materiales pirolizados.

### III. Poder calorífico superior

En la Tabla 19 se muestran los poderes caloríficos obtenidos para las fases orgánicas de los experimentos de pirólisis.

**Tabla 19. Poder calorífico de la fase orgánica de los experimentos de pirólisis**

<b>Alimentación</b>	<b>T (°C)</b>	<b>J/g</b>
<b>Lodo de origen</b>	550	33256 ± 9
<b>Lodo tratado</b>	550	33783 ± 500
<b>Lodo de origen</b>	850	33210 ± 300
<b>Lodo tratado</b>	850	33161 ± 20

Acorde a los resultados mostrados en la Tabla 19, no se aprecian diferencias significativas de los poderes caloríficos del lodo de origen y lodo tratado a las dos temperaturas de pirólisis, lo que indica que el tratamiento ácido y la temperatura de pirólisis no tienen un efecto importante en el poder calorífico de la fase orgánica.

### IV. Densidad

Las densidades obtenidas en cada uno de los experimentos a 500 °C y 850 °C con lodo de origen y lodo tratado, son semejantes en todos los casos. La temperatura de operación y el tipo de material empleado no han afectado apreciablemente a los valores de densidad obtenidos para las fases acuosa y orgánica, siendo la densidad promedio de todos los experimentos de pirólisis realizados y obtenida para ambas fases de 0,92 ± 0,02 g/mL para la fase orgánica y 1,08 ± 0,01 g/mL para la acuosa.

### 3.2.4 Caracterización del gas

En este apartado se presentan los resultados obtenidos de la composición del gas de pirólisis con respecto a la temperatura, así como el poder calorífico superior del gas, todo ello en base libre de nitrógeno.

#### I. Rendimientos a $H_2$ , $CH_4$ , $CO$ , $CO_2$ , $C_2H_4$ , $C_2H_6$ , $C_2H_2$ y $H_2S$

En la Figura 12 y Figura 13 se presentan los rendimientos a cada uno de los compuestos gaseosos de pirólisis a 550 °C y 850 °C respectivamente, para alimentación con lodo de origen y lodo tratado.

Se observa que el tratamiento ácido incrementa el rendimiento a  $H_2S$  a ambas temperaturas de trabajo, sobre todo cuando la pirólisis se lleva a cabo a 850 °C, seguramente por la mayor descomposición del ácido sulfúrico a temperaturas altas. Para ambas alimentaciones el incremento en la temperatura de pirólisis supone un aumento en el rendimiento a  $CO_2$  y  $CO$ , esto puede deberse en parte a la descomposición de materia inorgánica, como los carbonatos que se descomponen a temperaturas por encima de los 600-650 °C aproximadamente. El aumento de  $CO_2$  también puede deberse a la descarboxilación de materia orgánica. El menor aumento de  $CO_2$  con la temperatura en el lodo tratado puede ser debido a que en el tratamiento ácido se elimina parte de la materia inorgánica, la cual también puede favorecer esas reacciones de descarboxilación.

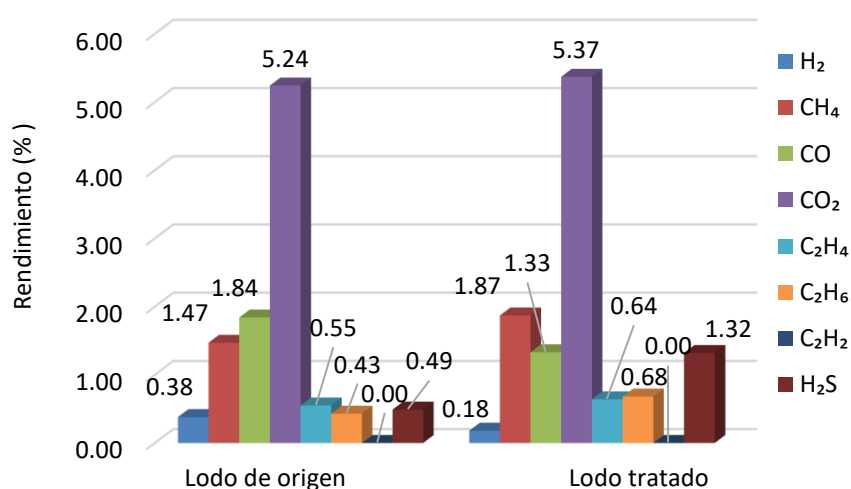


Figura 12. Rendimiento a cada gas en la pirólisis a 550 °C para ambas alimentaciones empleadas

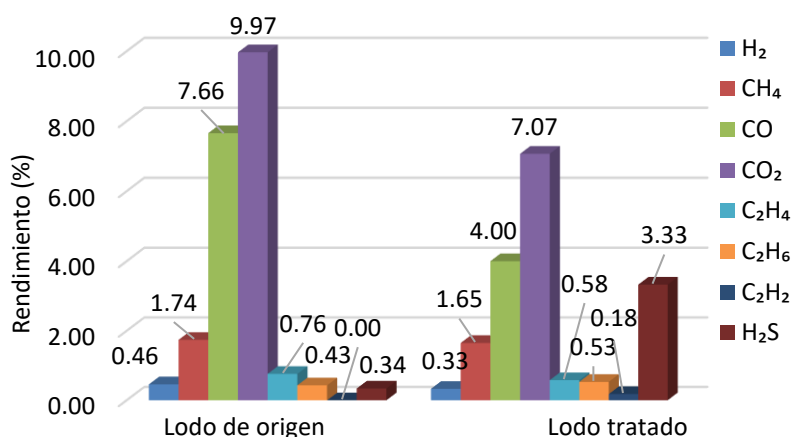


Figura 13. Rendimiento a cada gas en la pirólisis a 550 °C para ambas alimentaciones empleadas

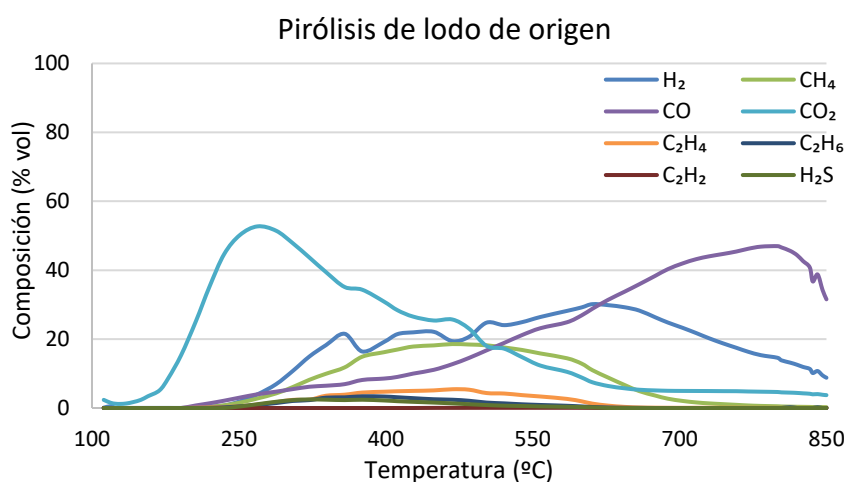
## II. Evolución del gas

En las Figuras 14 y 15 se muestra la evolución de la composición del producto gaseoso de pirólisis para ambos materiales pirolizados y para el rango de temperatura comprendido entre 100 y 850 °C.

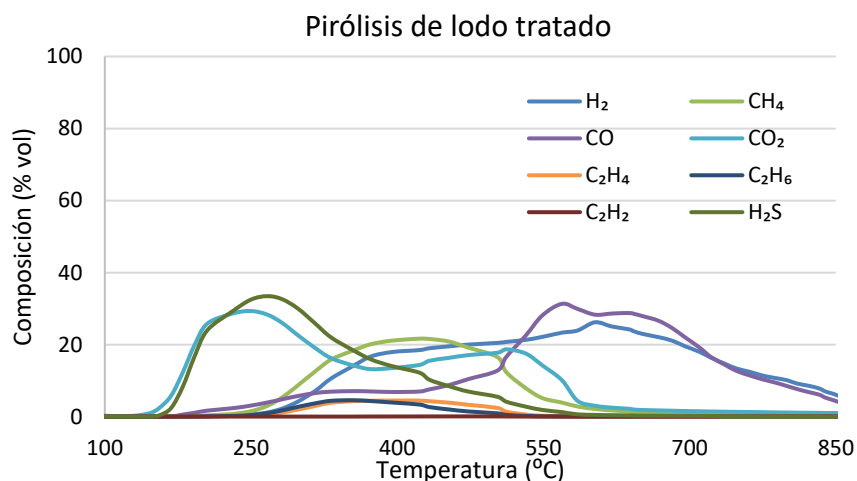
La evolución del H<sub>2</sub> sigue una tendencia similar para ambos tipos de alimentación, alcanzando el máximo entorno a los 550-600 °C y con un valor mayor para el lodo de origen del 30%. Esto se debe a un mayor contenido en cenizas en el lodo de origen, las cuales tienen un efecto catalítico que favorecen las reacciones de deshidrogenación [40]. El CO<sub>2</sub> en el caso del lodo de origen presenta composición máxima en torno al 50% para una temperatura entre 250-300 °C. Por el contrario, la tendencia que sigue este gas empleando lodo tratado muestra dos puntos máximos entorno al 30 % y 20 % respectivamente en la composición de CO<sub>2</sub>, el primero de los máximos sobre los 250-300 °C y un segundo pico a mayor temperatura. Esto se debe a que en el lodo tratado hay una menor presencia de inorgánicos, como por ejemplo los carbonatos, y por consiguiente las reacciones de carboxilación están menos favorecidas, además de necesitar una temperatura mayor para su generación [41]. La presencia de CO se justifica asimismo por la descomposición de grupos oxigenados, como la descarbonilación, la cual tiene lugar a una temperatura de 700-750 °C y con una composición próxima al 50 % para el lodo de origen. Para el lodo tratado la temperatura a la que ocurre la descarbonilación es algo menor, así como la composición del CO alcanzada [41]. El H<sub>2</sub>S empleando lodo de origen, se mantiene en valores por debajo del 5% durante todo el proceso de pirólisis. Por el contrario, la concentración de sulfuro de hidrógeno empleando lodo tratado llega a su porcentaje máximo de casi un 35% sobre los 250 °C. Esto se debe a que durante el tratamiento con sulfúrico puede

darse la formación de compuestos orgánicos con azufre, lo que implica que en la pirólisis se produzcan reacciones de desulfuración en el rango de 150-500 °C.

En cuanto al resto de compuestos gaseosos  $C_2$ , mantienen una tendencia bastante similar en un rango de temperatura también parecido para ambos materiales pirolizados, sin alcanzar en ninguno de los casos el 10 %. Además, la presencia de  $C_2H_2$  es prácticamente nula debido a que el poco que podría formarse reacciona rápidamente para dar hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) [42].



**Figura 14. Evolución de la composición del producto gaseoso en la pirólisis de lodo de origen**



**Figura 15. Evolución de la composición del producto gaseoso en la pirólisis de lodo tratado**

### III. Poder calorífico del gas

En la Tabla 20 se adjuntan los poderes caloríficos en base libre de nitrógeno de los productos gaseosos obtenidos en los experimentos de pirólisis.

**Tabla 20. Poderes caloríficos inferior (PCI) y superior (PCS) de los gases obtenidos en la pirólisis en base libre de nitrógeno**

<b>Alimentación</b>	<b>T (°C)</b>	<b>PCI (MJ/m<sup>3</sup>N)</b>	<b>PCS (MJ/m<sup>3</sup>N)</b>
<b>Lodo de origen</b>	550	16,0 ± 0,4	23,1 ± 0,2
<b>Lodo tratado</b>	550	18,5	23,1
<b>Lodo de origen</b>	850	13,9	18,8
<b>Lodo tratado</b>	850	13,6 ± 0,5	18,2 ± 0,45

Según los datos observados en la Tabla 20, los poderes caloríficos inferior y superior se muestran similares independientemente de la alimentación para la temperatura de 850 °C. Por otro lado, a la temperatura de 550 °C, el PCI empleando lodo tratado muestra un valor superior al lodo de origen, lo que puede ser debido fundamentalmente a su composición en H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> a dicha temperatura.

## 4 CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

En el presente Trabajo de Fin de Grado se ha estudiado la posibilidad de llevar a cabo una etapa de tratamiento con ácido sulfúrico anterior a un proceso de pirólisis, con la intención de recuperar el P contenido en lodo de EDAR, al mismo tiempo que la obtención de productos de pirólisis con propiedades mejoradas para su posterior uso en la industria.

Las condiciones de operación en la fase de recuperación de P ha sido un tiempo de impregnación de 4 h, una concentración de 3 mol/l de la disolución ácida, y una relación mL ácido : g sólido de 10: 1. En la fase de pirólisis se ha trabajado a la temperatura de 550 y 850 °C, empleando residuo sin tratar y tratado como alimentación. A continuación se exponen las principales conclusiones.

Respecto a la recuperación de fósforo del lodo de EDAR, se ha observado que la etapa de lavado permite mejorar el porcentaje recuperado, para las condiciones anteriormente mencionadas, se ha logrado recuperar el 72 % del P contenido inicialmente en el lodo de EDAR.

Durante el tratamiento ácido, se pierde el 35 % del sólido, incluyendo materia orgánica e inorgánica, pero es esta última fracción la que se disuelve en mayor medida. Tras el tratamiento ácido se obtiene un sólido con un porcentaje menor en cenizas (34,6%), aunque muy superior al que presentan otros tipos de biomásas, como la lignocelulósica. El contenido en nitrógeno se mantiene bastante elevado, habiéndose conseguido eliminar a penas un 11,3% del mismo. El contenido en metales como el Cr, Cu, Fe, Mg y Mn ha logrado reducirse apreciablemente, y las características morfológicas del residuo tratado apenas han variado con respecto al de origen.

El tratamiento ácido modifica algunas de las propiedades de los productos de pirólisis, especialmente en el caso del char, del cual se logra un incremento de superficie específica hasta valores de 170 m<sup>2</sup>/g y la existencia de microporos con un diámetro de poro entre 0,7 y 0,8 nm, situado en el intervalo óptimo para la retirada de H<sub>2</sub>S. El aumento de temperatura de pirólisis no aumenta la superficie específica del sólido. En cuanto a los estados de oxidación de elementos en la superficie del char, se tiene que tras la pirólisis (sobre todo a 850 °C) las especies con nitrógeno y carbono han variado, sin embargo no se han encontrado especies más oxidadas (como NO<sup>-</sup> en compuestos nitrogenados), que podrían acentuar las propiedades del char como sólido adsorbente para algunas especies catiónicas.

En cuanto al líquido de pirólisis, el contenido en nitrógeno de la fase orgánica sigue siendo muy elevado (superior al 6% en todos los casos) a pesar de la etapa de tratamiento ácido, por lo que su aplicación como combustible queda restringida a pesar de los poderes caloríficos altos obtenidos (33 MJ/kg), sin embargo el porcentaje en S no se observa superior en las fases orgánicas del lodo tratado.

Por último, en cuanto al producto gaseoso obtenido, se presta especial atención al poder calorífico del mismo que determina su aplicación como combustible. En concreto, el gas de lodo tratado y pirolizado a 550 °C es el que mayor PC tiene debido a su composición. Por otro lado, cabe destacar la presencia de H<sub>2</sub>S, el cual ha aumentado con el tratamiento ácido, que debe ser retirado previamente a la aplicación del gas.

Los resultados obtenidos en este TFG muestran que, mediante la realización de una etapa previa de tratamiento ácido, es posible además de extraer un porcentaje importante de P en tiempos bajos de extracción y con una carga moderada de ácido (moderada relación L:S), la modificación de las propiedades del residuo, de manera que posteriormente y empleando una temperatura de pirólisis de 550 °C, se obtienen productos con propiedades mejoradas para posibles aplicaciones.

Teniendo en cuenta las conclusiones obtenidas en este Trabajo Fin de Grado se puede plantear como trabajo futuro el estudio en mayor profundidad del filtrado y lavado obtenidos tras realizar los experimentos de extracción, para determinar cuál sería el método más adecuado para retirar el fósforo del ácido. Se propone también realizar una caracterización más profunda del líquido de pirólisis, especialmente de la fase orgánica, para identificar los posibles compuestos de interés y sus aplicaciones. Por último, sería interesante la realización de experimentos de adsorción de H<sub>2</sub>S empleando el char obtenido para verificar sus propiedades como sólido adsorbente.





# **ANEXOS**



---

## **Anexo I. ANTECEDENTES**

En este anexo se describe con mayor grado de detalle por un lado, la materia prima empleada en el presente Trabajo Fin de Grado, los lodos de las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR). Por otro lado, se comentan aspectos de la extracción de fósforo, para finalmente concluir con algunos factores importantes del proceso de pirólisis convencional de lodo de EDAR seguido de un proceso de extracción de P.

### **I.1 Lodos de EDAR**

El lodo de EDAR se genera durante el tratamiento del conjunto de aguas residuales urbanas, entre las que se encuentran las que provienen de domicilios, comercios, restaurantes, industrias, el agua de lluvia, limpieza de las calles etc. Estas aguas residuales contienen cantidad de sustancias indeseables, tales como carga orgánica (proteínas como la urea, carbohidratos, grasas y aceites sobre todo), sustancias inorgánicas, tóxicas y microorganismos patógenos causantes de multitud de enfermedades entre otros. En consecuencia, estas aguas deben tratarse por diversas razones previamente a su incorporación al dominio público hidráulico. En primer lugar, la materia orgánica es descompuesta por la acción biológica, lo que implica un consumo excesivo de oxígeno reduciendo la cantidad del mismo en las aguas receptoras, lo que implica el deterioro e incluso la muerte de la vida acuática, generando además cantidad de gases malolientes. En segundo lugar, los patógenos que se encuentran en las aguas residuales pueden causar problemas graves en la salud de las personas, por eso estas aguas deben ser desinfectadas. Los metales pesados y componentes tóxicos pueden suponer un grave peligro para la fauna y flora y posteriormente para la vida de las personas. Finalmente, es necesario reducir la cantidad de nitratos y fosfatos presentes en estas aguas debido al aporte masivo de nutrientes y por lo tanto al crecimiento masivo de plantas acuáticas que se desencadena, conocido como fenómeno de eutrofización [43].

Existen regulaciones que determinan la calidad de las aguas tratadas previamente a su vertido en los cauces receptores. Los parámetros que se encuentran delimitados son la Demanda Biológica de Oxígeno en 5 días (DBO<sub>5</sub>), la Demanda Química de Oxígeno (DQO), los sólidos suspendidos, fósforo, nitrógeno, mercurio y el fenol. En la Unión Europea la calidad de los vertidos se refleja en la Directiva 91/271/EEC, que dicta que todas las comunidades que superen los 2000 habitantes equivalentes, deben tener instalada una red de recogida y una planta de tratamiento de las aguas residuales generadas. En la actualidad las Estaciones de

Depuración de Aguas Residuales (EDAR) poseen habitualmente 3 etapas para el tratamiento de las mismas: una etapa física en la que se retiran los sólidos más gruesos, posteriormente un tratamiento biológico para transformar la materia orgánica en sólidos suspendidos, y finalmente un tratamiento adicional (lagunaje, precipitación química...) para cumplir con los límites de la legislación en cuanto a alguna característica del agua [43]. En la Figura I-1 se muestra el proceso completo de tratamiento de aguas residuales, aunque no todas las etapas que se representan tienen por qué llevarse a cabo, si la calidad del agua a tratar no lo precisa

En un inicio se realiza una etapa mecánica, en la cual se eliminan todos los sólidos más gruesos haciendo pasar el agua residual a través de unas rejillas o tamices, proporcionando al agua una primera clarificación. Posteriormente el agua residual atraviesa unas cámaras de sedimentación que retiran sólidos de un tamaño menor como puede ser la grava, carbonilla, o arena, además de eliminar sustancias flotantes en una etapa de flotación, como pueden ser aceites o grasas que se encuentran en la superficie del agua. En esta primera etapa se conforman los lodos primarios como resultado de todos los materiales retirados [43].

En la etapa de tratamiento biológico se realiza la coagulación y la retirada de los sólidos no sedimentables, además de estabilizar la materia orgánica mediante el empleo de microorganismos, normalmente bacterias. Estas bacterias procesan la materia orgánica y producen gases y restos de estos microorganismos que hay que retirar en el final de su ciclo de vida. Esto constituye el lodo secundario [43].

Por último, se puede llevar a cabo un tratamiento terciario para cumplir con la concentración de nitrógeno y fósforo si es que estos sobrepasan los límites establecidos. Para ello el nitrógeno es eliminado mediante un tratamiento de nitrificación – desnitrificación generando nitrógeno libre y así cerrar el ciclo de este elemento devolviéndolo a la atmósfera. El fósforo se suele retirar mediante sedimentación empleando la precipitación química. En esta etapa se conforma el lodo terciario [43].

Los lodos de EDAR son el residuo generado en mayor volumen en las mismas, en consecuencia su procesamiento y gestión es uno de los problemas medioambientales que en la actualidad hay que hacer frente. El principal inconveniente que dificulta su tratamiento es el gran contenido en agua que éstos poseen (entre un 0,25-12% de sólidos), además de su variada composición en sustancias peligrosas, tóxicas y patógenos que éstos han concentrado tras la depuración de las aguas. Los tratamientos de los lodos que se realizan consisten en su

estabilización y en la reducción del contenido en agua, de manera que el olor y la materia orgánica se reduzcan, las bacterias sean eliminadas y el contenido en humedad que poseen sea considerablemente reducido, de manera que puedan ser fácilmente manipulables [43].

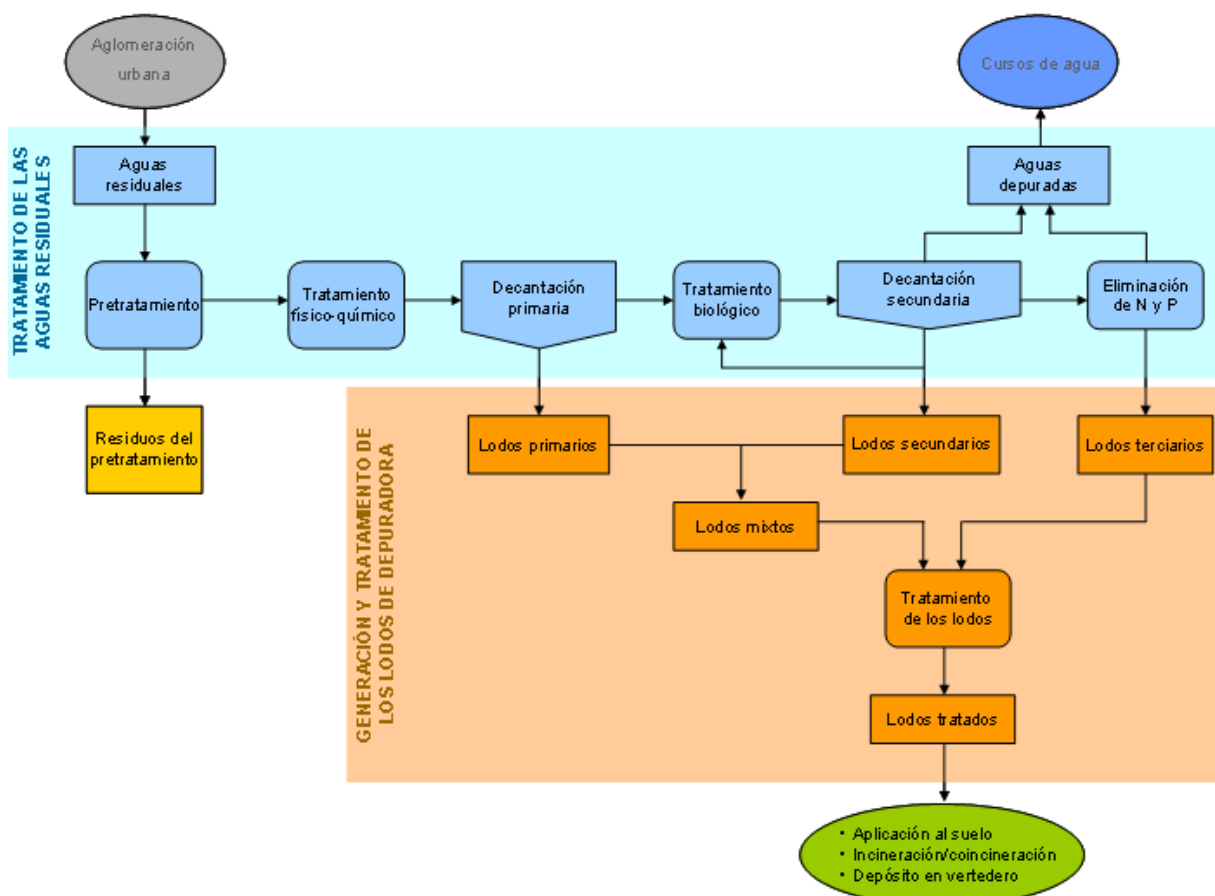


Figura I-1. Proceso de depuración de aguas residuales en una EDAR. Generación de lodos de EDAR [1]

En primer lugar se lleva a cabo la reducción del volumen de fangos de manera que su posterior manipulación y transporte sean menos costosos. El gran contenido en agua se suele retirar mediante una etapa de espesamiento mediante la adición de químicos o aporte de calor y posterior secado que permiten una reducción de volumen del 50%. Posteriormente se procede a la estabilización de los lodos, realizada normalmente de 3 posibles formas: digestión, estabilización con cal, o mediante un tratamiento térmico. La digestión consiste en la conversión parcial de la materia orgánica en gas y una estabilización del residuo restante con la ayuda de bacterias aerobias o anaerobias, soliendo ser aplicado a lodos de aguas municipales, sin incluir las procedentes de industrias, ya que éstas pueden contener sustancias indigeribles por las bacterias. El proceso de estabilización mediante cal consiste en elevar el pH de los lodos por encima de 12, de manera que estos no inician un proceso de putrefacción creando olores desagradables. Por último, un aporte de calor también es capaz de estabilizar los lodos, realizándose una primera fase de 30-75°C y una segunda 75-190 °C a presión de 26 bar durante

un corto periodo de tiempo. El lodo se consigue esterilizar y desodorizar a la vez que deshidratar sin la necesidad de aditivos [43].

### **I.1.1 Legislación aplicable**

Los lodos de EDAR están clasificados dentro de la Lista Europea de Residuos (LER) con el código 190805 como Lodos del tratamiento de aguas residuales urbanas 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) [6] recoge los objetivos a alcanzar en cuanto a la gestión de lodos. Este plan establece como principal vía de gestión la aplicación en suelos agrícolas (67%), seguida por otros tipos de valorización (18%), depósito en vertedero (12%) y la incineración (3%) [1]. El tratamiento termoquímico mediante pirólisis podría encontrarse dentro de otras posibles vías de valorización.

### **I.1.2 Gestión de los lodos de EDAR**

Actualmente las principales vías de gestión de los lodos de EDAR son su aplicación directa en suelos agrícolas, el secado térmico y/o incineración, y el depósito en vertedero. Además, cada vez tiene una mayor importancia la investigación y desarrollo de nuevas alternativas de valorización de este residuo, como pueden ser los tratamientos termoquímicos del lodo de EDAR.

- **Aplicación directa en suelos**

Este método de gestión es el más habitual en la actualidad. El lodo de EDAR posee nutrientes esenciales para el crecimiento de cultivos, como son el nitrógeno y el fósforo, no obstante la carga contaminante que contienen (especialmente metales pesados), hace que esta alternativa de gestión se encuentre debidamente regulada.

La Unión Europea promulgó la Directiva 86/278/CEE, de 12 de junio, relativa a la protección de los suelos en el empleo de los lodos con fines agrícolas. Además, esta directiva se transpuso 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 la utilización de los lodos de depuración en el sector agrario [1].

---

- **Incineración**

Esta técnica de gestión es llevada a cabo sobre todo en grandes depuradoras, debido a la necesidad de reducir el volumen de lodo generado y estabilizarlo. Posteriormente suele ir acompañado de un depósito en vertedero una vez inertes.

La incineración consiste básicamente en oxidar las materias combustibles contenidas en el residuo. Los lodos de EDAR contienen esencialmente sustancias orgánicas, minerales, metales y agua, y durante el proceso de incineración se crean gases de combustión que contienen la mayor parte de la energía de combustión disponible. Por otro lado, el principal inconveniente de las plantas incineradoras de residuos, son las emisiones a la atmósfera. Las principales son [44]:

- Emisiones globales del proceso a la atmósfera y al agua (incluido el olor), como son HCl, HF, HBr, HI, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, y NH<sub>3</sub> entre otros
- Emisión de materia particulada
- Emisión de metales pesados como el Hg, Cd, Tl, As, Ni, y Pb entre otros
- Emisión de compuestos orgánicos volátiles (COV), monóxido de carbono (CO), policlorobifenilos (PCB), y dioxinas y furanos
- Gases de efecto invernadero emitidos en el proceso de descomposición que sufren los lodos en su almacenaje previo antes de ser incinerados, como puede ser el metano CH<sub>4</sub> y el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) principalmente

Los lodos pueden ser incinerados en instalaciones de incineración de residuos o coincinerados en cementeras conforme al Real Decreto 815/2013, de 18 de octubre, por el que se aprueba el Reglamento de emisiones industriales y de desarrollo de la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación [1].

- **Depósito en vertedero**

Como última opción en la gestión del lodo de EDAR, se contempla la posibilidad de llevarlo a vertedero, siendo necesarias previamente su estabilización y deshidratación. Además, se requiere un tratamiento previo para evitar posibles lixiviaciones y contaminación de suelos y aguas. La Directiva 1999/31/CE de 26 de abril de 1999, regula el vertido de lodos en vertederos de la Unión Europea, y en España está permitido el depósito de los mismos en vertedero siempre que se cumplan las condiciones que se establecen en el Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero [1].

---

- **Técnicas de valorización de lodos de EDAR**

Las tecnologías basadas en el aprovechamiento energético de los lodos son cada vez más empleadas, dado que se da un valor económico a los residuos y se consigue reducir el volumen de residuo que termina en vertedero, disminuyendo al mismo tiempo el uso de recursos naturales. Los procesos más empleados y desarrollados actualmente son la gasificación y la pirólisis:

- **Gasificación:** es un proceso termoquímico en el que un sustrato carbonoso (en este caso el lodo de EDAR) es transformado en un gas combustible, mediante una serie de reacciones que ocurren a una temperatura determinada en presencia de un agente gasificante (aire, oxígeno y/o vapor de agua). El gas combustible 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 valor añadido [45]
- **Pirólisis:** este es el tratamiento termoquímico aplicado al lodo de EDAR en este Trabajo, por lo que a continuación se detalla en el siguiente apartado I.2

## I.2 Pirólisis como alternativa de gestión

La pirólisis es la descomposición térmica de un material orgánico en ausencia de oxígeno o cualquier otro reactante, y por medio de la aportación de energía en forma de calor, siendo la etapa previa de los procesos termoquímicos de gasificación y combustión. Los productos que se obtienen son tres: un gas, un residuo carbonoso o char y un producto líquido condensable, llamado líquido de pirólisis. Para el caso de pirólisis de lodos de EDAR, los tres productos formados son [46]:

- El gas de pirólisis, compuesto fundamentalmente por gases no condensables como  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$  y  $H_2S$ , cuya principal aplicación podría ser con fines energéticos
- El sólido carbonoso o char, que puede ser empleado para la producción de carbón vegetal y carbón activo, debido a sus propiedades combustibles y de sólido adsorbente respectivamente



- El líquido de pirólisis, formado por una gran variedad de compuestos orgánicos (alcanos, alquenos, cetonas, ácidos grasos, carboxílicos, aldehídos y aromáticos como el benceno, el naftaleno, nitrilos y amidas entre otros) además de un alto contenido en agua. El poder calorífico del líquido (alrededor de 30 MJ/kg) es bastante superior al obtenido en la pirólisis de maderas y otras biomásas (17 MJ/kg), sin embargo el contenido en oxígeno y nitrógeno que presenta es bastante alto, provocando serios problemas de emisiones y corrosión en motores en su aplicación como combustible. Por otro lado, y teniendo en cuenta su compleja composición de abundantes grupos funcionales, el líquido podría ser empleado como materia prima en la industria química, aplicando procesos adecuados de separación de sus compuestos [47] [48].

**Tabla I-1. Tipos de pirólisis en función de las condiciones de operación, para maximizar el rendimiento a productos [2]**

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

A pesar de que los tres productos pueden tener diversas aplicaciones, es el líquido de pirólisis el que a día de hoy despierta un mayor interés en la industria química, debido a su composición variada en orgánicos. Según varios estudios realizados, la elección de la correcta temperatura de pirólisis y el caudal de gas inerte, condicionan en gran medida la composición y la cantidad de producto líquido obtenido en la pirólisis del lodo de EDAR, obteniéndose un rendimiento máximo para una temperatura de 500 °C aproximadamente y cayendo a partir de los 700°C (creciendo el rendimiento a gas) con un caudal de gas inerte entre 200-300 mL/min [49]. De forma resumida, en la Tabla I-1 se muestran las condiciones de operación para lograr el mayor rendimiento a cada uno de los productos de pirólisis:

### I.3 El fósforo (P) y alternativas para su recuperación

El fósforo (P) es un elemento esencial e irremplazable fertilizante para el crecimiento de las plantas (el 90 % del P se destina a la agricultura). Se obtiene prácticamente en su totalidad de la roca fosfática, la cual se trata de un recurso limitado que se espera que se agote en 50-100 años aproximadamente [11] [2] [12]. Se prevé que su escasez cada vez más pronunciada,

sumada a la decadente calidad de la roca fosfática, causarán un importante incremento en el precio de la misma y en consecuencia el fósforo terminará siendo un elemento inaccesible para muchos países con pocos recursos [12]. Además la población mundial crece continuamente, con lo que se espera que a mediados de siglo se alcancen los 9 billones de personas en el mundo, siendo necesaria la investigación de métodos que permitan la recuperación de P para suplir la gran demanda del mismo.

En el proceso de depuración de las aguas residuales urbanas, se recupera una gran cantidad de fósforo concentrado en los lodos de EDAR, por este motivo los fangos de depuradora se tratan de una potencial fuente de fósforo. El P puede ser recuperado directamente del agua residual, del lodo generado o de su deshidratación (es decir, una fase líquida) con eficiencias por debajo del 80 %, o de las cenizas obtenidas tras la incineración del mismo, con rendimientos superiores al 90 % [9] [15].

**a) Extracción de P de una fase líquida mediante el método de precipitación química de estruvita**

El método de precipitación de estruvita para la recuperación de P (y nitrógeno) directamente de las aguas residuales o de las cenizas del lodo, ha cobrado importancia en los últimos años. La estruvita ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) es un fertilizante con alto contenido en fosfatos y una cantidad considerable de nitrógeno y magnesio, lo que la hace un recurso efectivo y alternativo a la roca fosfática para el mantenimiento del sistema de producción agrícola, ayudando a su vez a evitar fenómenos de eutrofización al retornar las aguas depuradas al conjunto de aguas superficiales con una carga excesiva de nutrientes [50]. La precipitación de la estruvita en las aguas residuales, ocurre en una concentración equimolar de  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{PO}_4^{3-}$  en medio ligeramente alcalino ( $\text{pH} \approx 10$ ), logrando recuperar entre el 90-94 % del P y retirando gran parte del nitrógeno del agua residual en forma de amoníaco [50]. Esta técnica también se aplica en la extracción del P contenido en las cenizas del lodo de EDAR incinerado, cuyo contenido en P oscila entre un 15-25 %, llegándose a recuperar más del 95 % del mismo [51]. Actualmente se están realizando estudios necesarios para determinar las condiciones óptimas de precipitación de estruvita, puesto que se trata de un proceso fuertemente asociado a la relación molar Mg:N:P y especialmente al pH del medio [50] [51].

**b) Extracción de P a partir del lodo o de sus cenizas**

La recuperación de P del lodo o de sus cenizas mediante procesos de extracción con ácido o con base implica una importante cantidad de agente de extracción y/o energía, la generación de corrientes contaminantes, surgiendo además la necesidad de emplear equipos resistentes capaces de trabajar a pH extremos [16]. Además, la mayor parte de los trabajos de recuperación de P realizados se llevan a cabo a partir de las cenizas del lodo puesto que actualmente el 30 % del lodo de EDAR generado es incinerado, logrando reducir el volumen del residuo entre un 80 y 90 % [14].

Las cenizas de lodo de EDAR concentran un alto porcentaje del P inicialmente contenido en el lodo. Suponiendo que todo el P quedara en las cenizas, sería posible una recuperación del mismo, de manera que podría suplirse entre el 5,5 % y el 11,0 % del P demandado por Europa, es decir, entre 60-120 kt de P menos de las 1100 kt demandadas actualmente. En términos de roca fosfática, se conseguirían reducir entre 350-930 kt al año en Europa, de las 6300-8500 kt necesarias en la actualidad [14]. Por otro lado, la técnica de gestión de incineración del lodo de EDAR para la obtención de cenizas, presenta grandes inconvenientes, sobre todo su imagen pública y la necesidad de una gran inversión económica para la deshidratación del lodo antes de su incineración, e instalación de equipos de limpieza de gases contaminados [14] [52]. A pesar de ello, numerosos estudios se centran en la recuperación de P a partir de cenizas de lodo de EDAR incinerado mediante una extracción con agentes químicos [17] [53] [54].

**I.4 Pirólisis convencional de lodo de EDAR seguida de un proceso de extracción de P**

Este método permite en primer lugar mediante la pirólisis, la obtención de combustibles y/o productos que pueden ser empleados como materias primas en la industria química, lo que supone una gran ventaja frente a su combustión o incineración directa [9]. Posteriormente, se realiza la extracción de P de las cenizas tanto de lodo como de char, para ello numerosos estudios han empleado ácidos (sulfúrico, oxálico, fosfórico, clorhídrico y nítrico principalmente) y bases (hidróxido de sodio, carbonato de sodio, hidróxido de calcio), con distintos tiempos de impregnación, concentración del agente extractivo, relación L/S, e influencia de temperatura. Con ello, ha sido comprobado que los ácidos disuelven mejor el P presente en las cenizas que las bases. Concretamente empleando ácido sulfúrico como agente extractivo, numerosas investigaciones apuntan que para un tiempo de extracción inferior a 4 horas, ratios L/S

comprendidos entre 20-150 mL/g, una concentración del ácido superior a 0,05 mol/L, y sin influencia de temperatura, se logra extraer sobre un 90 % del P contenido en las cenizas [14] [17]. Cuanto más alta es la temperatura para la producción de cenizas, mayor cantidad de compuestos solubles en ácido que contienen P se generan, y por tanto más rápida y eficaz resulta la extracción posterior del fósforo empleando condiciones de extracción menos severas y consumiendo una menor cantidad de ácido sulfúrico [14].

Es importante considerar además que, con este proceso se retiran y estabilizan gran cantidad de metales (especialmente Ni, Cu, Cr, Pb y Zn). Posteriormente suelen realizarse procesos de separación de los metales para el reciclaje del ácido sulfúrico, mediante la precipitación de los mismos y posterior decantación, para su final tratamiento adecuado como residuos peligrosos [55]. A mayor concentración del ácido sulfúrico, mayor tiempo de extracción y mayor temperatura empleada, se consigue retirar una mayor cantidad de metales pesados, puesto que la energía aportada en estas condiciones extremas, es mayor y por tanto más favorable para romper los enlaces de los metales presentes en el lodo [55] [56]. Además, se han realizado investigaciones sobre la posibilidad de incluir una etapa térmica en la extracción de metales. El tratamiento térmico a 180 °C del lodo contribuye a la desinfección del mismo de posibles patógenos y a la estabilización de los metales en el mismo, de manera que se puede llevar a cabo la extracción de P con ácido sin ser necesarias técnicas de separación, a pesar de perder una parte de materia orgánica insignificante (9,8%) [57].

## **Anexo II. ETAPA DE TRATAMIENTO ÁCIDO**

En este anexo se describe con un mayor grado de detalle algunos aspectos de la etapa de tratamiento ácido, relacionados con el método experimental, cálculos detallados, así como algunos resultados que no se encuentran presentes en el apartado 2 de la memoria del presente Trabajo.

### **II.1 Método experimental**

A continuación se incluye una información más ampliada sobre el procedimiento experimental realizado en los experimentos de tratamiento con ácido, justificación de las variables fijadas que influyen en esta primera etapa, y un mayor detalle sobre el proceso de cuantificación de fósforo en los productos de filtrado y lavado.

#### **II.1.1 Procedimiento experimental**

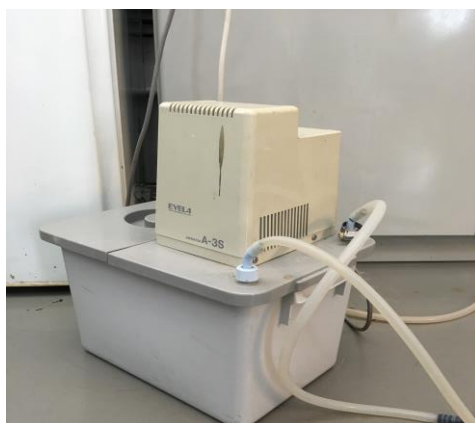
En primer lugar se prepara la disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de concentración 3M con la que va a realizarse la impregnación del lodo. Se parte de un ácido sulfúrico concentrado al 98% y densidad 1,84 g/mL. A continuación se pesan 200 gramos de lodo de origen en dos vasos de precipitado de 2 litros (100 gramos en cada vaso).

La relación L/S (mL disolución ácida/g de lodo a tratar) que se ha fijado es 10/1, por lo que a cada vaso es necesario añadir 1 litro de disolución ácida. Se han preparado 2 litros de disolución ácida simultáneamente en dos matraces aforados de un litro enrasando lentamente con agua destilada. La disolución generada ha experimentado un incremento de temperatura grande, por eso se deja enfriar antes de añadirla al lodo.

Van a emplearse dos placas agitadoras para realizar la impregnación ácida del lodo contenido en los dos vasos. Se incorpora el imán en cada vaso y la disolución ácida una vez enfriada. La velocidad de agitación se regula con cuidado en cada placa, observando un movimiento suave y regular del lodo en cada vaso.

Transcurridas las 4 horas establecidas para la impregnación, se detiene la agitación de cada placa agitadora y se prepara el sistema experimental de filtrado y lavado del lodo.

Para el filtrado y lavado del lodo contenido en cada vaso van a ser necesarios una fiola de 2 litros, un embudo Buchner grande con un filtro de diámetro de poro lo suficientemente pequeño para evitar que los finos pasen al filtrado y lavado, y un sistema de filtrado a vacío, ya sea mediante una toma de agua o mediante una bomba de vacío. Al disponerse únicamente de una bomba de vacío (Figura II-1), van a emplearse ambos sistemas de filtrado, uno para el contenido de cada vaso.



**Figura II-1. Bomba de vacío**

Inicialmente el filtrado y lavado se han realizado para el contenido de cada vaso por separado, en cambio y ante la problemática de obstrucción de los filtros con los finos, se ha decidido separar las bolas de lodo de cada vaso por un lado de los finos generados de los dos vasos por otro lado. En primer lugar se recoge el filtrado de la fiola de bolas y de finos y se mezclan tomándose una muestra homogénea para su posterior cuantificación de fósforo extraído y análisis elemental. A continuación se adiciona agua destilada de litro en litro a cada Buchner para el lavado de finos y bolas de lodo. El pH constante y aproximado al que se llega en el agua de lavado de los finos y bolas de lodo es de 3 y 2,8 respectivamente lavando con 3 y 8 litros de agua destilada. La muestra homogénea de lavado se toma juntando los lavados de finos y bolas para su posterior cuantificación de fósforo extraído y análisis elemental. Una vez lavados finos y bolas de lodo se introducen en una estufa durante 24 horas y a una temperatura de 105°C.

### **II.1.2 Justificación de las variables fijadas**

Disolución 3 mol /L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La razón principal por la cual se ha escogido  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para la realización de los experimentos de extracción de P y activación química del residuo, es para continuar con la línea de investigación del Trabajo Fin de Grado de Mónica Martínez López [2].

Además, otros autores han observado que empleando medio ácido en la extracción de P se consigue extraer una mayor cantidad del mismo que utilizando medio básico [58]. La concentración empleada es de 3 mol/L, puesto se trabaja muy por encima de la cantidad de ácido estequiométrica necesaria para extraer todo el fósforo contenido en los lodos (relación kg ácido/kg fósforo estequiométrica es de aproximadamente 5 [53]). Además, de acuerdo a la bibliografía revisada, la concentración 3 mol/L de ácido es utilizada por otros autores en procesos de activación del lodo.

Tiempo de impregnación de 4 horas. Esta variable ha sido fijada desde un inicio, puesto que como se observó en el Trabajo de Fin de Grado de Mónica Martínez López, tiempos de impregnación superiores a 4 h no mejoraban la extracción de fósforo y además no afectaba a la superficie específica del char obtenido posteriormente en el proceso de pirólisis [2]. Además teniendo en cuenta la larga duración del filtrado y lavado así como la gran cantidad necesaria de sólido tratado, se ha decidido escoger un tiempo de 4 horas de impregnación. Otro factor importante que ha condicionado la elección del tiempo de impregnación de 4 horas ha sido la descomposición de las partículas de lodo en finos que posteriormente complicaban el filtrado y lavado del lodo.

Velocidad de agitación intermedia-baja. Se ha observado que para velocidades de agitación media-alta, las partículas de lodo se descomponen excesivamente en polvo fino, lo que posteriormente dificulta la etapa de filtrado y lavado al quedar los filtros empleados completamente obstruidos.

### **II.1.3 Caracterización del filtrado y lavado: Extracción de P**

La cantidad de fósforo extraído en las muestras de filtrado y lavado del lodo han sido determinadas mediante el kit rápido de determinación de fosfatos que se muestra en la Figura II-2.

Previamente a la medición se realiza la calibración del kit con agua destilada sin añadir ningún reactivo. Posteriormente, se procede a diluir la muestra para que la concentración de P en el filtrado o en el lavado entre dentro del rango de medición del equipo (0,2-5 mgP/L). Conociendo el volumen de filtrado o lavado obtenido y la cantidad de fósforo que contiene el lodo de origen que se trata, se conoce la concentración de fósforo que habría en el filtrado o lavado suponiendo para el filtrado que todo el P se extrae, y para el lavado que se consigue

extraer el 30% del P contenido inicialmente en el lodo. El volumen de filtrado que hay que tomar para hacer la dilución de la muestra del mismo, se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$C_i V_i = C_f V_f \quad (\text{Ecuación II-1})$$

Donde:

$C_i$  = concentración de P en el filtrado en mg P/L

$V_i$  = volumen de filtrado a tomar en L

$C_f$  = Concentración de P que entre en el rango de medida del equipo e igual a 3 mg P/L

$V_f$  = Volumen del matraz aforado e igual a 0,250 L para el filtrado o 0,05 L para el lavado



Figura II-2. Fotómetro

Una vez diluida la muestra de filtrado o lavado, se procede de la siguiente manera: mediante una pipeta volumétrica de 5 mL, se toman 5 mL de la muestra ya diluida en el matraz aforado y se añaden a un tubo de ensayo de cristal adecuado para realizar la medida de absorbancia. A continuación se adicionan 6 gotas del primer reactivo preparado en un bote cuentagotas ( $\text{PO}^{-1}$ ), se agita, y se vuelven a incorporar otras 6 gotas del segundo reactivo ( $\text{PO}^{-2}$ ). Finalmente, se deja reposar el tubo de ensayo 10 minutos antes de realizar la medida de P.

Obtenida la concentración de P en mg/L que hay en el matraz aforado, puede conocerse la concentración de P que existe en el volumen del filtrado o lavado. Con el volumen del filtrado o lavado obtenido y la concentración de P existente en el mismo, pueden conocerse los mg de P que se han extraído con cada etapa y en consecuencia, el porcentaje de P extraído total.



## II.2 Discusión de los resultados

En este apartado se incluyen algunos detalles sobre los balances de metales y al carbono. Se incluye en la Figura II-3 el diagrama de flujo de la etapa de tratamiento ácido, con las corrientes de residuo y productos representadas:

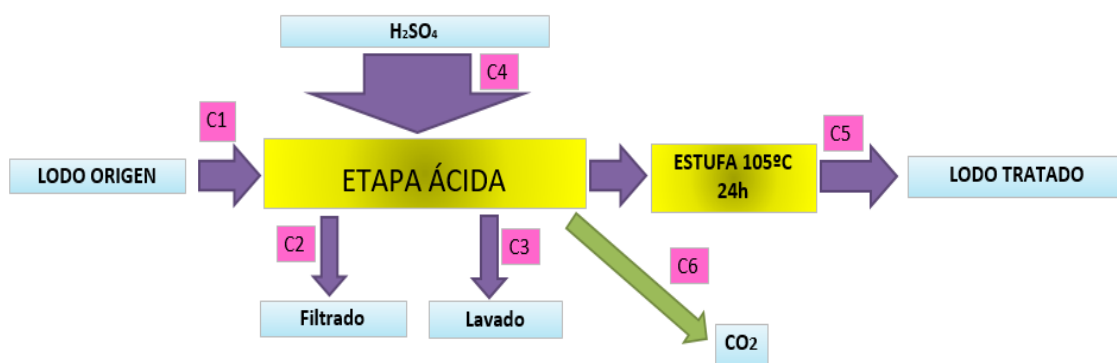


Figura II-3. Diagrama de flujo de la etapa de tratamiento con ácido

### II.2.1 Balances de metales y fósforo

A partir de los datos proporcionados por el análisis ICP de lodo de origen, filtrado, lavado y lodo tratado, ha podido realizarse la comprobación de los balances de los metales y fósforo presentes en el lodo de EDAR. Los análisis de ICP muestran la cantidad de elemento en mg por cada g o L de materia, por lo que se ha establecido una relación para obtener la cantidad por cada 100 g de lodo tratado en cada experimento. Además, para el lodo tratado es preciso multiplicar por el rendimiento promedio obtenido al mismo tras el secado en la estufa, e igual a 65%.

En la Tabla II-1 se indican los datos de la cantidad de cada metal y fósforo presentes en cada una de las corrientes representadas en la Figura II-3 por cada 100 g de lodo tratado.

**Tabla II-1. Cantidad de cada elemento (mg) por cada 100 g de lodo tratado y en cada una de las corrientes del proceso**

<b>Metal</b>	<b>C1</b>	<b>C5</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>Cierre (%)</b>
<b>Al</b>	2175,000	1305,956	342,329	106,920	81
<b>Ba</b>	33,300	29,536	0,131	0,234	90
<b>Ca</b>	2299,000	1664,556	217,170	740,700	88
<b>Cr</b>	8,000	3,260	4,284	1,062	93
<b>Cu</b>	40,800	14,148	20,203	4,089	94
<b>Na</b>	232,500	142,853	41,453	24,000	90
<b>Fe</b>	6680,000	1550,456	3521,488	904,500	89
<b>K</b>	502,500	349,928	76,695	26,595	90
<b>Mg</b>	681,000	278,274	262,604	84,720	92
<b>Mn</b>	24,500	8,867	20,774	5,478	70
<b>P</b>	3081,000	798,048	1651,349	447,000	94
<b>Ti</b>	150,000	132,356	1,829	0,219	90

### II.2.2 Balance al C

Para el cálculo del cierre del balance de C ha sido preciso previamente realizar la neutralización de la muestra de filtrado de uno de los experimentos de tratamiento con ácido llevados a cabo. Para ello se ha empleado una disolución de KOH 8 mol/l que se ha ido adicionando poco a poco sobre el filtrado hasta llegar a un pH neutro. El sólido precipitado se ha dejado decantar por completo y posteriormente se ha filtrado e introducido en la estufa durante una hora aproximadamente a 105 °C.

Se ha realizado el análisis elemental del sólido seco y del filtrado neutralizado y mediante la Ecuación II-2 se han obtenido los gramos de C por 100 g de lodo tratado.

$$\text{Masa}_C(\text{g}) = \%C_{\text{filtrado}} \times \frac{\text{peso filtrado} + \text{KOH}}{100} + \frac{\%C_{\text{sólido}}}{100} \times m_{\text{sólido}} \quad (\text{Ecuación II-2})$$

Donde:

Masa<sub>C</sub> es la cantidad en gramos de C

%C filtrado es el dato del análisis elemental de C o N en porcentaje en peso en el filtrado neutralizado

Peso filtrado + KOH son los gramos del filtrado más la base recogidos

%C sólido es el dato del análisis elemental de C en porcentaje en peso en el sólido precipitado y seco

$m_{\text{sólido}}$  = es la masa de sólido seco obtenido tras el secado en la estufa durante 1 h y a 105 °C

Además, para el cierre de balance del C ha sido necesaria la realización de un experimento adicional de tratamiento de lodo con ácido con recogida de gases y análisis de los mismos mediante cromatógrafo de gases Micro-GC, modelo Agilent 3000-A, para cuantificar el C que se transforma en  $\text{CO}_2$  y por tanto no llega a contabilizarse mediante análisis elemental. En la Figura II-4 se muestra el sistema experimental empleado para la realización de este experimento.

Pueden obtenerse los moles de  $\text{CO}_2$  generados empleando la ecuación de gases ideales conociendo el volumen obtenido de  $\text{CO}_2$ , y en consecuencia los moles de C evaporados en forma de este gas. Finalmente el % de C que se evapora con los gases se calcula dividiendo la masa de C obtenida entre la masa total de gases recogida. En la Tabla II-2 se recogen todas las cantidades en g por 100 g de lodo tratado de C, en cada una de las corrientes representadas en la Figura II-3, y el cierre de balance.



**Figura II-4.** Experimento de lodo tratado con ácido en el que los gases generados durante la impregnación son recogidos y analizados para la contabilización de C en forma de  $\text{CO}_2$

**Tabla II-2.** Cantidad de C en g por cada 100 g de lodo tratado y en cada una de las corrientes del proceso

Elemento	C1	C2+C3	C5	C6	Cierre (%)
C	27,885	1,108	23,800	0,215	90,10

Atendiendo a los resultados mostrados en la Tabla II-2, el carbono cumple aproximadamente con el balance de materia.

## **Anexo III. ETAPA DE PIRÓLISIS**

En este anexo se incluye de manera detallada el procedimiento experimental seguido en los experimentos de la etapa de pirólisis, así como algunos resultados del análisis SEM y FTIR no presentes en el apartado 3 de la memoria del presente Trabajo.

### **III.1 Método experimental**

A continuación se explica de manera precisa cómo se han efectuado los experimentos de pirólisis y se detallan algunos cálculos realizados.

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

Se comienza por pesar la cantidad necesaria de lodo. Se ha establecido una cantidad de material a pirolizar de manera que el termopar que participa en el lazo de control de temperatura del horno pueda medir la temperatura en el interior del lecho. Para el lodo tratado se han pesado alrededor de 400 g y para el lodo de origen se han pesado 500 g. La razón por la que se toman 100 g menos del lodo tratado es básicamente el tiempo que supone la preparación del lodo tratado.

El reactor se cierra con la tapa superior y enroscando bien los tornillos de unión. Entre la tapa y el reactor se ha colocado una junta de grafito con objeto de evitar fugas. A continuación, el reactor se introduce dentro del horno, y mediante aire comprimido se sube el conjunto a la altura necesaria para que la unión filtro en caliente - condensador quede totalmente horizontal y evitar así fuga de líquido.

Los termopares se conectan adecuadamente prestando especial atención a la conexión del termopar que controla la temperatura del horno y el termopar que controla la temperatura de los gases de salida.

A continuación se realiza la pesada de todas y cada una de las partes ya montadas que conforman el sistema de condensación. El filtro en caliente se limpia con aire comprimido y se rellena con suficiente lana de vidrio dispuesta de forma ahuecada para que las pérdidas de carga no sean excesivas. La resistencia serpentín se enrolla alrededor del filtro en caliente, colocando entre ambos el termopar que mide la temperatura del filtro en caliente.

Una vez se encuentra todo montado y unido y previamente a dar comienzo al experimento, se debe realizar el test de fugas empleando para ello un caudal máximo de nitrógeno, así como la calibración y las purgas necesarias del cromatógrafo de gases.

Finalmente se establece la consigna en el controlador de temperatura del horno de 100°C. En el momento en que la temperatura del horno alcance dicho valor, se activa la rampa de temperatura asignándole un valor de 8°C/min hasta llegar a la temperatura final de pirólisis (550 °C ó 850 °C). En este momento se activan los pinchazos del cromatógrafo, pues es a partir de esta temperatura aproximadamente cuando comienzan a producirse los vapores.

Cada dos minutos se van anotando los valores de temperatura de consigna del horno, el valor real de temperatura del mismo, el caudal de gas medido por el caudalímetro, y la temperatura del filtro en caliente. En los primeros experimentos, la temperatura del filtro en caliente debía aumentarse de manera manual una vez se alcanzaban los 100 °C en el interior del reactor, de manera que el filtro siempre estuviera unos 50 °C por encima de la temperatura que mostraba el termopar de los gases de salida del reactor, con la finalidad de que éstos no condensaran antes de llegar al sistema de condensación y taponaran la salida del filtro en caliente. Posteriormente, un nuevo sistema de control se ha instalado, de manera que la temperatura del filtro en caliente es la misma que la de los gases de salida. Es importante considerar que la capacidad de calentamiento de la resistencia no excede los 500 °C, por lo que una vez se alcanzan los 450°C en la misma, es preciso fijar de manera manual el set point en 450 °C para que no siga calentando por encima de dicho valor.

Una vez transcurridos 30 minutos desde que la temperatura real del horno alcanza la temperatura deseada de pirólisis, se fija como consigna la temperatura ambiente (20°C) y se deja de anotar valores. Los pinchazos del cromatógrafo persisten hasta que la composición del gas es prácticamente nitrógeno. Pasado este tiempo, se detiene el sistema de análisis de gases, y el caudal de N<sub>2</sub>, desconectando también el generador de voltaje, los controladores del horno, el de la resistencia del filtro en caliente y el de los gases de salida del reactor. El horno se desconecta de la corriente, y reactor y el filtro en caliente se desmontan el día posterior al experimento, siendo entonces cuando se pese el char obtenido así como el filtro en caliente.

El sistema de condensación se desmonta con precaución y se pesa cada una de las uniones tal y como inicialmente se han pesado. El líquido de pirólisis se recoge en un frasco para su posterior centrifugación durante 15 minutos a 4000 rpm y separación de fases orgánica y

acuosa. Posteriormente todas las piezas del sistema de condensación se lavan bien con acetona y empleando el equipo de ultrasonidos para que no queden restos de líquido. Finalmente se introducen en el interior de la estufa a 105 °C para su secado total. Por último, se lleva a cabo el reprocesamiento de los pinchazos del analizador de gases.

### III.1.2 Caracterización de productos

En los siguientes apartados se indican los cálculos realizados para obtener el rendimiento a fase acuosa y orgánica con respecto a la alimentación del reactor, y el poder calorífico del gas.

#### a) Cálculo de rendimientos a fase acuosa y orgánica

Para calcular el % en masa de cada una de las dos fases respecto del líquido, ha sido necesario medir el volumen de cada una de ellas así como realizar la medición de su densidad. Con estos dos datos, es posible el cálculo de la masa de cada una de las dos fases, así como de la masa total de líquido. El porcentaje de cada una de las fases en el líquido, se calcula a partir de la Ecuación III-1:

$$\text{fase (\%)} = \frac{\text{masa fase}}{\text{masa líquido}} \times 100 \quad (\text{Ecuación III-1})$$

Donde:

% fase es el porcentaje en masa de fase orgánica o fase acuosa sobre el líquido total

masa fase es la masa de fase orgánica o fase acuosa calculada a partir del dato de volumen y densidad de las mismas

masa líquido es la masa total de líquido calculada a partir de la suma de las masas de ambas fases

Posteriormente, para calcular el rendimiento en tanto por ciento en masa sobre la alimentación, basta por multiplicar el % fase obtenido por el  $\eta_{\text{líquido}}$  obtenido anteriormente con la Ecuación 3:

$$\eta_{\text{fase}} (\%) = \frac{\text{fase (\%)}}{100} \times \eta_{\text{líquido}} \quad (\text{Ecuación III-2})$$

Donde:

$\eta_{\text{fase}}$  es el valor de rendimiento a la fase orgánica o a la fase acuosa

### b) Poder calorífico del gas

$$PCI_{\text{gas}} \left( \frac{\text{MJ}}{\text{m}^3\text{N}} \right) = \frac{\sum x_i \times PCI_i}{1000} \quad (\text{Ecuación III-3})$$

Donde:

$PCI_{\text{gas}}$  es el poder calorífico inferior del producto gaseoso en ausencia de  $N_2$ , y en  $\text{MJ/m}^3$  (STP)

$X_i$  es la fracción molar de cada gas

$PCI_i$  es el poder calorífico inferior de cada gas medido en  $\text{kJ/m}^3\text{N}$

$$PCS_{\text{gas}} \left( \frac{\text{MJ}}{\text{m}^3\text{N}} \right) = \sum \frac{[\sum x_i \times (PCI_i + Q_{\text{cond H}_2\text{O } i})] \times PM_{\text{gas}}}{22,4} \quad (\text{Ecuación III-4})$$

Donde:

$PCS_{\text{gas}}$  ( $\text{MJ/m}^3\text{N}$ ) es el poder calorífico superior del producto gaseoso en  $\text{MJ/m}^3\text{N}$

$Q_{\text{cond H}_2\text{O } i}$  es la energía medida en  $\text{kJ/kg}$  aportada por el agua en su cambio de estado de gas a líquido en un proceso de combustión, y depende de la cantidad de H contenido en cada compuesto gaseoso

$PM_i$  es el peso molecular de cada compuesto gaseoso en  $\text{kg/kmol}$

## III.2 Resultados y discusión

A continuación se muestran algunos datos adicionales del apartado 3.2.2 de caracterización del char obtenido en los experimentos de pirólisis.

### III.2.1 Análisis BET

En la Tabla III-1 que se muestra a continuación se encuentran los datos de superficie específica obtenidos por el método de análisis BET para todos los char obtenidos en la pirólisis.

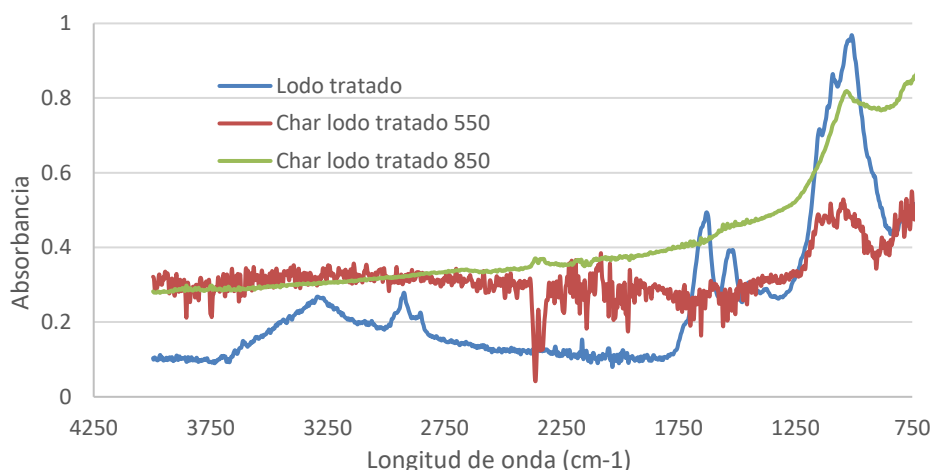
**Tabla III-1. Superficie BET obtenida para todos los char de pirólisis mediante isoterma de adsorción de CO<sub>2</sub>**

Material	Superficie BET (m <sup>2</sup> /g)
Char lodo 550°C	107.75
Char lodo tratado 550°C	169.31
Char lodo 850°C	126.31
Char lodo tratado 850°C	156.08

Acorde a los datos presentados, la mayor superficie específica obtenida es para el lodo tratado con ácido sulfúrico 4 h con una relación L/S 10/1 y concentración 3 mol/l, y posteriormente pirolizado a una temperatura de 550 °C.

### III.2.2 Análisis FTIR

En la Figura III-1 se muestra el espectro del char de lodo tratado a ambas temperaturas de pirólisis junto con el espectro del material pirolizado y para una longitud de onda comprendida entre 750 y 4250 cm<sup>-1</sup>.



**Figura III-1. Análisis FTIR del char de lodo tratado a las temperaturas de pirólisis de 550 °C y 850 °C, y del lodo tratado**

Como se observa en la Figura III-1, los espectros de ambos char a las dos temperaturas de trabajo son muy similares, salvo pico de absorbancia a los 1000 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la presencia de silicatos y polisacáridos característicos de residuos, que se ve menos pronunciado para la mayor temperatura de pirólisis. Con respecto al lodo tratado, se observa cómo el pico



de absorbancia entorno a los  $3500\text{ cm}^{-1}$  no se encuentra presente para el char a las dos temperaturas. Lo mismo sucede para la absorbancia observada a los  $3000\text{ cm}^{-1}$  para el lodo tratado correspondiente a grupos alifáticos C-H y ausente para el char a  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Finalmente, en el rango comprendido entre  $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  las bandas de absorción asociadas a los grupos C-O, C=O, y grupos N-H o alquenos y aromáticos C=C, presentes en el espectro del lodo tratado, no se encuentran en los espectros del char a las dos temperaturas de pirólisis. Se puede concluir con que la pirólisis a las dos temperaturas y posterior a la etapa de tratamiento ácido, modifica en gran medida la presencia de grupos funcionales existentes en el lodo tratado, independientemente de la temperatura de pirólisis empleada.

## 5 BIBIOGRAFÍA

1. Ministerio de Agricultura, A.y.M.A., *Lodos de depuración de aguas residuales*.
2. Martínez López, M., *Recuperación de fósforo y obtención de sólidos adsorbentes a partir de lodo de EDAR mediante un proceso combinado de extracción ácida y pirólisis*, 2015, Universidad de Zaragoza: Zaragoza.
3. europeas, C., *Directiva del Consejo, de 21 de mayo, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas*, 1991.
4. Ambiente, B.M.d.M., *Ley 19/1998, de 21 de abril, Catálogo Europeo de Residuos (CER)*, 2002.
5. Eurostat. Sewage sludge production and disposal from urban wastewater (in dry substance (d.s)) Mayo 2015]; Available from: <http://ec.europa.eu/eurostat/tgm/table.do?tab=table&init=1&language=en&pcod e=ten00030&plugin=1>.
6. BOE Ministerio de Medio Ambiente, y.M.R.y.M., *Plan Integrado de Residuos (PNIR)* 2009.
7. BOE Ministerio de Agricultura, P.y.A., *Real Decreto 1310/1990, de 29 de octubre, por el que se regula la utilización de los lodos de depuración en el sector agrario*, 1990.
8. Ministerio de Medio Ambiente, y.M.R.y.M., *Caracterización de los lodos de depuradoras generados en España*, 2009.
9. Atienza-Martínez, M., *Estudio de diferentes estrategias para mejorar el aprovechamiento de los productos de pirólisis de lodos de EDAR*, in *Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente* 2015, Universidad de Zaragoza: Zaragoza.
10. BOE Ministerio de Agricultura, A.y.M.A., *Real Decreto 815/2013, de 18 de octubre, por el que se aprueba el Reglamento de emisiones industriales y de desarrollo de la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación*, 2013.
11. Survey, U.G. *Mineral Commodity Summaries*. enero 2005 [cited 2016 mayo]; Available from: [http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate\\_rock/](http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/).
12. Reijnders, L., *Phosphorus resources, their depletion and conservation, a review*. Resources, Conservation and Recycling, 2014. **93**: p. 32-49.
13. Eurostat. *Consumption estimate os manufactured fertilizers: Phosphorus (tonnes of P)*. [cited 2016 mayo]; Available from: <http://ec.europa.eu/eurostat/data/database>.
14. Atienza-Martínez, M., et al., *Phosphorus recovery from sewage sludge char ash*. Biomass and Bioenergy, 2014. **65**: p. 42-50.

15. Sørensen, B.L., O.L. Dall, and K. Habib, *Environmental and resource implications of phosphorus recovery from waste activated sludge*. Waste Management, 2015. **45**: p. 391-399.
16. Tarayre, C., et al., *New perspectives for the design of sustainable bioprocesses for phosphorus recovery from waste*. Bioresource Technology, 2016. **206**: p. 264-274.
17. Biswas, B.K., et al., *Leaching of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by means of acid extraction followed by adsorption on orange waste gel*. Journal of Environmental Sciences, 2009. **21**(12): p. 1753-1760.
18. Monsalvo, V.M., A.F. Mohedano, and J.J. Rodriguez, *Activated carbons from sewage sludge: Application to aqueous-phase adsorption of 4-chlorophenol*. Desalination, 2011. **277**(1-3): p. 377-382.
19. Zhang, F.-S., J.O. Nriagu, and H. Itoh, *Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge*. Water Research, 2005. **39**(2-3): p. 389-395.
20. Yahya, M.A., Z. Al-Qodah, and C.W.Z. Ngah, *Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. **46**: p. 218-235.
21. Boualem, T., et al., *Activated carbons obtained from sewage sludge by chemical activation: Gas-phase environmental applications*. Journal of Environmental Management, 2014. **140**: p. 145-151.
22. Lu, G.Q. and D.D. Lau, *Characterisation of sewage sludge-derived adsorbents for H<sub>2</sub>S removal. Part 2: Surface and pore structural evolution in chemical activation*. Gas Separation & Purification, 1996. **10**(2): p. 103-111.
23. Li, Y., et al., *Preparation and analysis of activated carbon from sewage sludge and corn stalk*. Advanced Powder Technology, 2016. **27**(2): p. 684-691.
24. Mourant, D., et al., *Effects of temperature on the yields and properties of bio-oil from the fast pyrolysis of mallee bark*. Fuel, 2013. **108**: p. 400-408.
25. Asadieraghi, M. and W.M.A. Wan Daud, *Characterization of lignocellulosic biomass thermal degradation and physiochemical structure: Effects of demineralization by diverse acid solutions*. Energy Conversion and Management, 2014. **82**: p. 71-82.
26. Park, C., *Extracellular Polymeric Substances in Activated Sludge Flocs: Extraction, Identification and Investigation of Their Link with Cations and Fate in Sludge Digestion*, 2007, State University: Blacksburg, Virginia.
27. R. N. Lerch, K.A.B., P. Azari, L. E. Sommers, and D. G. Westfall, *Sewage Sludge Proteins: I. Extraction Methodology*. Journal of Environmental Quality, 1993. **22**.
28. Pecha, B., P. Arauzo, and M. Garcia-Perez, *Impact of combined acid washing and acid impregnation on the pyrolysis of Douglas fir wood*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015. **114**: p. 127-137.

- 
29. Zhou, S., et al., *Effect of sulfuric acid on the pyrolysis of Douglas fir and hybrid poplar wood: Py-GC/MS and TG studies*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013. **104**: p. 117-130.
  30. Kim, K.C., T.-U. Yoon, and Y.-S. Bae, *Applicability of using CO<sub>2</sub> adsorption isotherms to determine BET surface areas of microporous materials*. Microporous and Mesoporous Materials, 2016. **224**: p. 294-301.
  31. Philippe Chambrión , T.S., Zhan-Guo Zhang , Takashi Kyotani , and Akira Tomita, *XPS of Nitrogen-Containing Functional Groups Formed during the C-NO Reaction*. energy&fuels, 1997.
  32. Demri, B. and D. Muster, *XPS study of some calcium compounds*. Journal of Materials Processing Technology, 1995. **55**(3): p. 311-314.
  33. Alexander V. Naumkin, A.K.-V., Stephen W. Gaarenstroom, and Cedric J. Powell *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database*, 2000.
  34. Rozada, F., et al., *Producing adsorbents from sewage sludge and discarded tyres: Characterization and utilization for the removal of pollutants from water*. Chemical Engineering Journal, 2005. **114**(1-3): p. 161-169.
  35. Martínez, E.V., *Minimisation and abatement of volatile sulphur compounds in sewage sludge processing*, 2014, Universitat de Girona.
  36. Song, X.D., et al., *Application of biochar from sewage sludge to plant cultivation: Influence of pyrolysis temperature and biochar-to-soil ratio on yield and heavy metal accumulation*. Chemosphere, 2014. **109**: p. 213-220.
  37. Grube, M., et al., *Evaluation of sewage sludge-based compost by FT-IR spectroscopy*. Geoderma, 2006. **130**(3-4): p. 324-333.
  38. Siefers, A.M., *A novel and cost-effective hydrogen sulfide removal technology using tire derived rubber particles*, in *Civil Engineering (Environmental Engineering)*2010, Iowa State University: Ames, Iowa.
  39. Kim, D.-Y., et al., *High-yield Carbonization of Cellulose by Sulfuric Acid Impregnation*. Cellulose, 2001. **8**(1): p. 29-33.
  40. Fonts, I., et al., *Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009. **85**(1-2): p. 184-191.
  41. Fan, H., H. Zhou, and J. Wang, *Pyrolysis of municipal sewage sludges in a slowly heating and gas sweeping fixed-bed reactor*. Energy Conversion and Management, 2014. **88**: p. 1151-1158.
  42. Jaramillo-Arango, A., et al., *Product compositions from sewage sludge pyrolysis in a fluidized bed and correlations with temperature*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016. **121**: p. 287-296.
  43. Werther, J. and T. Ogada, *Sewage sludge combustion*. Progress in Energy and Combustion Science, 1999. **25**(1): p. 55-116.

44. *Prevención y Control Integrado de la Contaminación (IPPC). Documento de Referencia sobre Mejores Técnicas Disponibles para Incineración de Residuos*, Agosto de 2006.
45. Jesús Arauzo, G.d.P.T.G., *Gasificación de biomasa y residuos*, 2015: Universidad de Zaragoza.
46. Jesús Arauzo, G.d.P.T.G., *Pirólisis de residuos biomásicos*, 2015: Universidad de Zaragoza.
47. Cao, J.-P., *Production and Chemical Utilization of Bio-oil by Fast Pyrolysis of Sewage Sludge*, in *Department of Chemical and Environmental Engineering 2011*, Gunma University: Japan.
48. Fonts, I., et al., *Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. **16**(5): p. 2781-2805.
49. Huang, X., et al., *Influences of pyrolysis conditions in the production and chemical composition of the bio-oils from fast pyrolysis of sewage sludge*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014. **110**: p. 353-362.
50. Rahman, M.M., et al., *Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization – A review*. Arabian Journal of Chemistry, 2014. **7**(1): p. 139-155.
51. Xu, H., et al., *Recovery of phosphorus as struvite from sewage sludge ash*. Journal of Environmental Sciences, 2012. **24**(8): p. 1533-1538.
52. Havukainen, J., et al., *Potential of phosphorus recovery from sewage sludge and manure ash by thermochemical treatment*. Waste Management, 2016. **49**: p. 221-229.
53. Franz, M., *Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA)*. Waste Management, 2008. **28**(10): p. 1809-1818.
54. Takahashi, M., et al., *Technology for recovering phosphorus from incinerated wastewater treatment sludge*. Chemosphere, 2001. **44**(1): p. 23-29.
55. Stylianou, M.A., et al., *Effect of acid treatment on the removal of heavy metals from sewage sludge*. Desalination, 2007. **215**(1-3): p. 73-81.
56. Kuan, Y.-C., I.H. Lee, and J.-M. Chern, *Heavy metal extraction from PCB wastewater treatment sludge by sulfuric acid*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **177**(1-3): p. 881-886.
57. Obrador, A., et al., *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.
58. Stark, K., E. Plaza, and B. Hultman, *Phosphorus release from ash, dried sludge and sludge residue from supercritical water oxidation by acid or base*. Chemosphere, 2006. **62**(5): p. 827-832.



