



**Universidad
Zaragoza**

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Química

Uso de cenizas de lodo de depuradora y purín para retener el H_2S presente en el gas generado en la pirólisis de los mismos

Use of sewage sludge and manure ash to
remove H_2S present in the gas generated in the
pyrolysis of them

Autor

Alejandro J. Calavia Gracia

Directora

Nadia Ruiz Gómez

Ponente

Jesús Ceamanos Lavilla

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Zaragoza, Septiembre 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^a. Alejandro Calavia Gracia,

con nº de DNI 73016321-G 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)

Uso de cenizas de lodo de depuradora y purín para retener el H₂S presente en el gas generado en la pirólisis de los mismos

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

Zaragoza, 22 de Septiembre de 2016

Fdo: Alejandro Calavia Gracia

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría agradecer a Nadia Ruiz, directora de este TFG, por toda su ayuda y colaboración para la realización de este trabajo, tanto en la parte experimental como en la redacción.

También agradecerle a Jesús Ceamanos, ponente del trabajo, por su dedicación a lo largo del desarrollo del trabajo, así como por sus correcciones en la redacción final de este proyecto.

Además a José Antonio y Olga por facilitarme el trabajo en la nave y en el laboratorio.

Por supuesto, quiero dar las gracias a mis amigos y compañeros de la carrera por su gran apoyo a lo largo de estos años de estudio.

Finalmente, también, a toda mi familia por su gran apoyo y paciencia no solo a lo largo del desarrollo de este trabajo, sino durante todos los años de universidad.

Muchas gracias a todos.

Uso de cenizas de lodo de depuradora y purín para retener el H_2S presente en el gas generado en la pirólisis de los mismos

RESUMEN

Los lodos de depuradora y los purines son residuos orgánicos que, en caso de una gestión inadecuada, pueden afectar al medioambiente e indirectamente a la salud de las personas. Se generan en las EDAR (estaciones depuradoras de aguas residuales) y en las explotaciones ganaderas a partir de desechos de animales, respectivamente. Su generación va en aumento y es necesario realizar una gestión adecuada de los mismos. Las principales vías de gestión de los lodos son: el uso como fertilizante, la deposición en vertederos, y por último su valorización mediante tratamientos térmicos como la incineración, la pirólisis o la gasificación. En el caso del purín, son vías de gestión importantes la aplicación como abono en suelos agrícolas, su depuración para mejorar sus propiedades agronómicas y reducir el impacto medioambiental y tratamientos termoquímicos. En este trabajo se ha optado por la pirólisis como posible tratamiento para ambos residuos con el objetivo de reducir el volumen de los mismos y conseguir un sólido adsorbente. En la pirólisis, además de un sólido carbonoso se obtiene un líquido orgánico y un biogás, el cual resulta difícil usar como combustible debido a que contiene sulfuro de hidrógeno (H_2S). Este es un gas de olor desagradable a pequeñas concentraciones, nocivo para la salud y que genera problemas operacionales en tuberías y otros equipos debido a la corrosión. Por ello se plantea la posibilidad de utilizar cenizas del char de pirólisis para retener el sulfuro de hidrógeno producido en la misma.

Para ello se llevan a cabo varios experimentos de adsorción en un reactor de laboratorio con el fin de estudiar la influencia de la temperatura, el diámetro de partícula y el caudal de gas sobre la capacidad de retención de H_2S . La materia prima y las cenizas resultantes se caracterizan mediante distintas técnicas y se analizan los gases a la salida del reactor mediante un cromatógrafo de gases.

Los resultados obtenidos en este Trabajo muestran que la variable más influyente sobre el proceso de adsorción es la temperatura, obteniendo los mejores resultados para temperaturas altas (550 °C). En el intervalo de condiciones experimentales estudiado se han determinado la distribución de tamaños de partícula y caudal de gas alimentado que permiten obtener una mejor retención de H_2S .

Contenido

1.	Introducción	1
1.1	Problemática del purín	1
1.2	Problemática de los lodos de depuradora	2
1.3	Tratamientos actuales de lodos y purines	4
1.4	Problemática del sulfuro de hidrógeno	7
1.5	Objetivos	9
2.	Material y métodos experimentales.....	10
2.1	Origen del purín	10
2.2	Origen del lodo	11
2.3	Caracterización de la materia prima	11
2.3.1	Análisis elemental	12
2.3.2	ICP-OES.....	13
2.3.3	BET	13
2.3.4	XRD	15
2.4	Experimentos de retención de H ₂ S	17
2.4.1	Descripción de la instalación.....	17
2.4.2	Obtención de cenizas.....	20
2.4.3	Puesta en marcha de la instalación.....	21
2.4.4	Procedimiento experimental.....	22
3.	Resultados y discusión	23
3.1	Resultados de los experimentos de retención de H ₂ S	24
3.1.1	Lodos	24
3.1.2	Purines	29
3.2	Determinación de azufre retenido.....	32
3.2.1	Análisis elemental	34

3.2.2	Análisis cromatográfico	34
3.3	Caracterización cualitativa de las cenizas.....	37
3.3.1	XPS.....	37
3.3.2	FESEM-EDX	39
3.4	Equilibrio termodinámico	41
4.	Conclusiones	46
5.	Bibliografía.....	48
Anexos	52
Anexo I.	Consecuencias negativas de la mala gestión de lodos y purines.....	52
Anexo II.	Efectos negativos del sulfuro de hidrógeno.....	55
Anexo III.	Pruebas de temperatura en el controlador	56
Anexo IV.	Experimentos de adsorción realizados	57
Anexo V.	Análisis XPS.....	58
Anexo VI.	Imágenes del FESEM-EDX	69
Anexo VII.	Resultados del estudio del equilibrio termodinámico.....	74

1. Introducción

Este Trabajo de Fin de Grado (TFG), titulado “Uso de cenizas de lodo de depuradora y purín para retener el H_2S presente en el gas generado en la pirólisis de los mismos” se ha realizado en el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), perteneciente e integrado en la Universidad de Zaragoza. Una de las principales líneas de investigación en las que trabaja el GPT es la valorización de residuos mediante procesos termoquímicos. El presente TFG se enmarca en dicha línea y se centra en la valorización mediante el proceso de pirólisis.

A continuación se va a explicar la problemática y los posibles tratamientos existentes de los dos residuos que se han utilizado en este proyecto (lodos de depuradora y purines), así como los principales problemas que genera el H_2S al formarse en la pirólisis de los mismos. Por otro lado, se enumeran diferentes soluciones que existen para retenerlo y así evitar su difusión al ambiente.

1.1 Problemática del purín

El purín es un residuo orgánico generado en las explotaciones ganaderas y que consiste en una mezcla de deyecciones sólidas y líquidas junto con restos de alimentos, agua de los abrevaderos, aguas de lavado e incluso en ocasiones, aguas de lluvia [1].

Es un material que contiene patógenos y una elevada proporción de humedad (> 90 % en peso). Tiene un carácter neutro/básico y posee cantidades importantes de hidratos de carbono, lípidos, aminoácidos, proteínas, urea, compuestos azufrados, nitrógeno y en menor medida, de fósforo, potasio y calcio. Desprende malos olores debido a la volatilización de los compuestos azufrados y nitrogenados [1].

España es el segundo país productor de porcino de la Unión Europea (UE) y su producción anual de purines oscila entre los 40 y 50 millones de toneladas. Hace años, el medio ambiente era capaz de soportar la descarga de los residuos, debido a que los sistemas de producción no eran tan intensivos. Sin embargo, actualmente, la industria porcina genera tal cantidad de subproductos que su crecimiento se ve limitado. Por ello, es necesario realizar una gestión medioambientalmente adecuada, sobretodo en zonas

donde, debido a la no disponibilidad de tierras de cultivo, no se valoriza como fertilizante [2].

Las consecuencias medioambientales de la producción porcina contaminan tanto al agua, como el suelo y el aire y, en general, podrían afectar a la salud de las personas. La tendencia actual es incrementar el tamaño de las explotaciones, concentrándose en determinadas áreas. Así pues, en España entre 1999 y 2009 se redujo el número de explotaciones de ganado porcino un 61,40 %. Sin embargo, en el mismo periodo el censo aumentó un 12,30 % y el censo por explotación un 190,70 %. Este efecto agrava el impacto medioambiental en estas regiones, debido al gran volumen de purín generado, que requiere mayores distancias de transporte para su uso y acaban aplicándose dosis excesivas de residuo en las mismas tierras [3].

En la **Figura 1** se observan fotografías de situaciones en las que ha habido un mal manejo del purín [3].



Figura 1. Ejemplos de malas prácticas en el manejo del purín [3].

Algunas de las consecuencias medioambientales generadas a partir de una mala gestión del purín pueden ser: emisión de gases de efecto invernadero, contaminación de agua y suelos, acidificación por amoníaco, emisión de malos olores y riesgos sanitarios [3]. Se explican con más detalle en el **Anexo I**.

1.2 Problemática de los lodos de depuradora

Las aguas residuales son una mezcla de líquidos y sólidos que se producen tanto en industrias como en los hogares junto con las aguas subterráneas, superficiales y

pluviales. Están compuestas por materia orgánica e inorgánica, sustancias tóxicas, patógenos y microorganismos.

Los lodos son residuos semisólidos que se generan a partir de tratamientos físicos y/o químicos (primarios) y biológicos (secundarios) de aguas residuales [4] y contienen más de un 95 % de agua en peso [5]. Se generan en las estaciones depuradoras que reciben aguas residuales urbanas, en las fosas sépticas y en otras estaciones depuradoras que reciben aguas residuales originadas por la industria agroalimentaria. Son resultado de las distintas etapas de depuración de las aguas residuales. Según los datos del Registro Nacional de Lodos, en España se producen anualmente alrededor de 1.200.000 toneladas (en materia seca) de estos lodos de depuradora [5].

En general tienen una composición muy variable que depende tanto de la carga de la contaminación como de las características técnicas de los tratamientos llevados a cabo en las aguas residuales. Están formados por sustancias con valor agronómico (materia orgánica, nitrógeno, fósforo, potasio y otros nutrientes necesarios para las plantas) pero también por otras especies con poder contaminante, como los metales pesados (cadmio, cromo, cobre, mercurio, níquel, plomo y zinc), patógenos y contaminantes orgánicos [4, 5].

Los lodos procedentes de depuradoras de aguas residuales poseen un alto contenido de materia orgánica (M.O.). Los que son obtenidos por tratamientos físicos y químicos tienen en torno a un 35 % y los que son resultado de los tratamientos biológicos alrededor del 80 %. Como ya se ha comentado anteriormente, contienen además metales pesados, lo cual dificulta su valorización agrícola [6]. De las 800.000 toneladas de lodos deshidratados generados en España, un 51 % se destina a usos agrícolas, un 4 % a incineración y otros tipos de valoración energética y un 22 % se deposita en vertederos [6].

Es necesario llevar a cabo una gestión adecuada de estos residuos debido a varias razones. Pueden acarrear problemas para seres vivos acuáticos, problemas respiratorios en seres humanos y para animales y plantas por la presencia de metales pesados [7]. Estos aspectos se explican con más detalle en el **Anexo I**.

1.3 Tratamientos actuales de lodos y purines

Los lodos son el producto mayoritario que se genera en las plantas depuradoras, siendo su procesamiento y eliminación uno de los problemas medioambientales más complejos. Debido al gran contenido de agua de estos residuos es necesario someterlos a tratamientos de estabilización, deshidratación y secado para reducir los olores, la cantidad de materia orgánica y de patógenos y el contenido en agua para disminuir su volumen y facilitar su manipulación [7].

Las principales vías de gestión del lodo de EDAR son la aplicación en suelos agrícolas, depósito en vertedero, incineración y otros procesos de valorización. Los lodos contienen nitrógeno y fósforo que proporcionan propiedades fertilizantes ya que son nutrientes esenciales para el correcto crecimiento de las plantas. Por otro lado, también tienen concentraciones variables de metales pesados que pueden ser tóxicos para plantas y seres humanos, por lo que la aplicación al suelo no es la mejor manera de gestionarlos. En cuanto a la incineración, su objetivo es reducir su volumen y peligrosidad mediante la oxidación del residuo. La materia orgánica se quema al alcanzar la temperatura de ignición necesaria y entrar en contacto con el oxígeno. Durante la incineración, se generan gases de combustión que podrían ser aprovechados energéticamente. Resulta ser un método caro pero muy efectivo (se reduce el volumen entre un 70 y un 90 % y las cenizas, una vez inertes, se pueden gestionar de manera correcta y controlada). El principal problema de esta vía de gestión es la emisión de partículas y gases contaminantes. Las emisiones a la atmósfera más comunes por parte de las plantas incineradoras son [8]:

- Gases como HCl, HF y otros en menor cantidad como HI y HBr.
- Óxidos de nitrógeno y azufre (NO_x y SO_x).
- Mercurio (Hg), cadmio (Cd), talio (Tl) y otros metales pesados.
- Compuestos de carbono (CO) y compuestos orgánicos volátiles (COV).

El depósito en vertederos es otra opción de gestionar los lodos. Se necesita un espacio amplio y cercano a la planta EDAR para minimizar el coste del transporte. Además, se requiere someter a los lodos de EDAR a un tratamiento previo para evitar la lixiviación de los compuestos tóxicos a aguas residuales y la emisión de gases y olores.

Por último, la valorización energética es otra alternativa cada vez más utilizada dado que permite obtener un valor económico, se consigue reducir el volumen de los residuos y además se minimiza el uso de recursos naturales favoreciendo así el medio ambiente. Actualmente, para convertir los lodos EDAR en una forma de energía útil, los procesos que más se han desarrollado son la gasificación y la pirólisis. La gasificación es un proceso termoquímico durante el cual, el contenido carbonoso de los lodos de depuradora se convierte en un gas combustible en presencia de un agente gasificante como el aire, oxígeno, vapor de agua o hidrógeno y en cenizas [4]. La pirólisis es el tratamiento termoquímico que se ha aplicado en este Trabajo como vía de gestión de los residuos, por lo que se explicará con más detalle más adelante.

Por otro lado, los purines pueden llegar a ser un residuo contaminante para el suelo, la atmósfera y, sobretudo, las aguas superficiales y subterráneas en zonas donde haya una elevada carga ganadera. Debido a esta problemática y a la restrictiva legalidad que existe hoy en día, es necesario planificar estrategias para minimizar su producción y gestionarlo correctamente [9].

- En primer lugar se debe caracterizar cuantitativa y cualitativamente el purín para conocer su capacidad fertilizante real.
- Con el objetivo de minimizar la producción volumétrica de los purines se pueden realizar mejoras tecnológicas en el sistema de manejo como bebederos, sistema de limpieza, recogida de aguas pluviales, sistema de ventilación, etc.
- En tercer lugar, los sistemas de almacenamiento deben garantizar la total estanqueidad para evitar pérdidas por derrames, fracturas o infiltraciones. También es importante su capacidad para que se puedan almacenar los purines en periodos donde su aplicación en los cultivos no sea posible.
- Es necesario abonar correctamente las tierras agrícolas. En función de las necesidades de los cultivos, se deben planificar las dosis conociendo el excedente real de los purines.
- Por último, si se dispone de excedente de purines que no es posible aplicar como fertilizante en las tierras, se tienen que plantear sistemas de tratamiento que permitan depurarlos. Se pueden realizar sistemas de pre-tratamiento sencillos que permitan mejorar las propiedades agronómicas

del purín y reducir su impacto sobre el medio ambiente (sistema de separación sólido-líquido por filtrado con adición de un coadyuvante microbiológico) y también se pueden llevar a cabo unos determinados procesos para el aprovechamiento energético y para la reducción de gases de efecto invernadero como es la digestión anaerobia. Al descomponerse la materia se produce un gas combustible, denominado biogás, que contiene un 60 % en CH_4 y un poder calorífico inferior de unos 5.500 kcal/m³. Los purines tienen un bajo contenido en materia orgánica y alto en nitrógeno amoniacal y agua, por lo que el proceso comentado se ve muy limitado. Sin embargo, se le añaden residuos de la industria agroalimentaria a los purines con el fin de contrarrestar las composiciones y poder realizar una digestión conjunta (co-digestión) de manera adecuada [10].

- Otra medida podría ser la valorización energética de los purines mediante procesos termoquímicos. En este Proyecto se ha escogido la pirólisis como vía de gestión de los purines. Se consigue, además de reducir el volumen y la peligrosidad de estos, aprovechar el sólido que se genera como sólido adsorbente.

La pirólisis consiste en un proceso de descomposición termoquímica de la biomasa a temperaturas entre 500-1000 °C en ausencia de oxígeno.

La pirólisis de estos residuos tiene mucho interés científico debido a que, aparte de reducir su volumen, se pueden formar subproductos valiosos [4, 11, 12]. Se obtienen tres productos: un sólido carbonoso (“biochar”), un líquido orgánico y un gas combustible. Sin embargo, durante la pirólisis, además de gases como CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , H_2 , CH_4 y CO también se produce sulfuro de hidrógeno (H_2S) por la presencia de azufre en el material de partida [11, 13], lo que dificulta el uso del gas como combustible. Una de las aplicaciones del producto sólido que se genera a partir de este proceso es su uso como sólido adsorbente. Debido a los problemas que genera el H_2S en este Trabajo se analiza el poder adsorbente de las cenizas del sólido generado para retener dicho gas.

Otra de las ventajas de la pirólisis sobre la incineración o combustión es que los metales pesados se concentran en el sólido carbonoso y de una forma más estabilizada,

reduciendo parcialmente la lixiviación de los mismos, por lo que resulta menos contaminante [4].

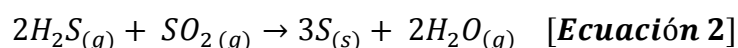
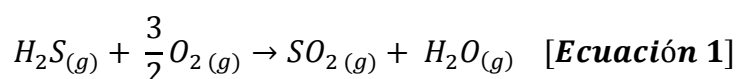
1.4 Problemática del sulfuro de hidrógeno

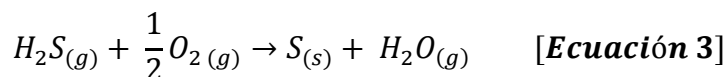
El sulfuro de hidrógeno (H_2S) es un gas (a temperatura ambiente y presión atmosférica) incoloro, inflamable, tóxico, corrosivo y extremadamente peligroso con un olor muy distintivo a “huevo podrido” [14]. Se produce de forma natural a partir del petróleo crudo y del gas natural [15] o por la descomposición de materia orgánica y desechos de humanos o animales. Se puede oler a niveles bajos de concentración, pero si este olor persiste llega un momento en el que se pierde la habilidad para detectarlo aún cuando todavía está presente. A concentraciones más altas la capacidad para oler el gas se puede perder instantáneamente [16].

Es un gas nocivo para la salud cuyos efectos dependen tanto del tiempo de exposición como de la concentración. La inhalación de este gas con una concentración de más de 2000 ppm conlleva una alta probabilidad de muerte y una exposición a 50 ppm durante un largo periodo podría provocar una faringitis. En la **Tabla 1 del Anexo II** se enumeran los efectos que produce en relación a la concentración [17]. Su emisión a la atmósfera supone problemas medioambientales relacionados con la lluvia ácida, problemas de operación en máquinas, turbinas o tuberías por la corrosión de las mismas [11, 18, 19].

Existen varios métodos físico-químicos y biológicos para controlar y retener el sulfuro de hidrógeno que se produce industrialmente. Los métodos biológicos se basan en el uso de microorganismos para transformarlo en azufre elemental. Los métodos físico-químicos pueden ser [14]:

- Proceso Claus: se trata de la oxidación térmica y catalítica del H_2S a azufre elemental. Ocurren las reacciones siguientes en varios reactores diferentes:

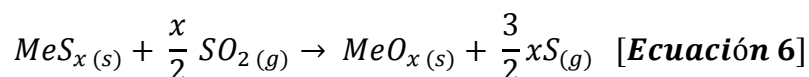
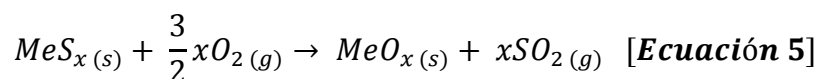
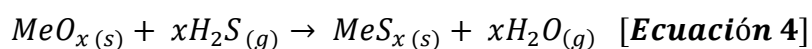




- Los llamados “carroñeros de sulfuro de hidrógeno”: son productos químicos que reaccionan con el H₂S y crean productos inofensivos. Por ejemplo, el nitrato sódico.
- Absorción con aminas, como las mono, di y trietanolaminas, muy utilizadas a escala industrial y que son capaces de absorber gases como el sulfuro de hidrógeno.
- Disolventes físicos: el gas se disuelve en un líquido y posteriormente se elimina del mismo reduciendo la presión. El agua es un disolvente muy barato aunque no demasiado efectivo. Es capaz de disolver el CO₂ pero no el H₂S.
- Adsorción: un material adsorbente puede atraer moléculas de una corriente de gas a su superficie. Una vez la superficie del material está completamente cubierta, estos deben ser regenerados o reemplazados. Los procesos de regeneración pueden ser muy costosos. Se han estudiado varios materiales con un gran potencial para retener el H₂S, como el carbón activado [11, 14, 20, 21], zeolitas [14, 22], polímeros [14], óxidos metálicos [11, 14] y adsorbentes derivados de lodos de depuradora [14].
 - El carbón activado se usa frecuentemente a bajas temperaturas debido a su alta superficie específica y su porosidad [11, 14]. La adición de grupos funcionales mejora la adsorción de gases que contienen azufre. Como resultado de las reacciones que se llevan a cabo en la superficie, el sulfuro de hidrógeno se oxida y se forma SO₂ u otros óxido de azufre [11].
 - Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados con una alta porosidad que son realmente efectivos en retener componentes polares como el H₂S o el agua [14].
 - Se ha estudiado que los polímeros por sí solos no son capaces de adsorber H₂S pero se han usado junto con otros materiales como la polietilenimina para intensificar el poder adsorbente de los mismos [14].
 - Los adsorbentes comerciales pueden tener un coste elevado, por lo que se pueden utilizar los productos sólidos derivados de la pirólisis de lodos para retener el sulfuro de hidrógeno debido a su estructura mesoporosa y su área superficial activa que provoca la oxidación del sulfuro de hidrógeno

generándose azufre elemental. Se sabe que estos materiales retienen menos que los carbones activos impregnados [14].

En cuanto a los óxidos metálicos, se usan para la desulfuración de gases en caliente, siendo los de zinc, cobre, hierro y calcio los más utilizados [11]. Normalmente los metales, durante la etapa de retención de azufre, reaccionan y forman sulfuros. Después de dicha etapa, los sulfuros metálicos pueden regenerarse y vuelven a formarse los óxidos metálicos mediante el uso de oxígeno o SO₂. De una manera genérica la reacción de desulfuración (**Ecuación 4**) y las posibles regeneraciones con O₂ y SO₂ (**Ecuación 5** y **Ecuación 6**) serían las siguientes:



Otra de las ventajas del uso de estos óxidos para retener los gases que contienen azufre es su bajo coste [11]. Dado que las cenizas de combustión de lodos de depuradora y de purín contienen una parte importante de óxidos de hierro y de calcio, son sólidos que podrían usarse para este fin [11]. En este Trabajo se ha propuesto evaluar la capacidad de retención del H₂S producido durante el tratamiento termoquímico de ambos residuos con las cenizas generadas en el mismo.

1.5 Objetivos

El objetivo principal de este Trabajo es analizar la capacidad de desulfuración de las cenizas de pirólisis de lodos de depuradora y purines. Las variables que van a estudiarse son el tipo de cenizas (procedentes o bien de lodo de depuradora o bien de purín), el diámetro de partícula (< 50 µm y 125-500 µm para el caso del lodo y < 50 µm y < 200 µm para el caso del purín), el caudal de gas introducido en el reactor (50, 60 y 70 mLN/min en el lodo y 50, 60 y 50 mLN/min diluido en el purín) y la temperatura de desulfuración (temperatura ambiente, 200 °C y 550 °C). Para lograr dicho objetivo es necesario obtener y caracterizar las cenizas generadas a partir de la pirólisis. Se van a

llevar a cabo unos experimentos de adsorción en los que se modifican las variables de operación con el objetivo de analizar la influencia de cada una de ellas. Posteriormente, se pretende realizar un estudio simplificado de equilibrio termodinámico con el programa HSC Chemistry 6.1 para comprobar a qué temperaturas se produciría una mejor adsorción desde el punto de vista termodinámico. Este software utiliza el método de minimización de la energía libre de Gibbs para calcular la cantidad de productos en el equilibrio en condiciones isotermas e isobáricas.

2. Material y métodos experimentales

En este apartado se explican la procedencia y los procesos previos que sufren los purines y los lodos antes de llegar a la Universidad de Zaragoza. También se llevará a cabo la descripción de los análisis realizados para la caracterización de la materia prima y la explicación detallada de los experimentos realizados de retención de H_2S , incluyendo la puesta en marcha de los equipos, la descripción de la instalación y el procedimiento experimental.

2.1 Origen del purín

Para el desarrollo de este Trabajo se ha utilizado purín preparado por la empresa HTN Biogás en Caparroso (Navarra). Se trata de purín de vaca y gallinaza codigerido con restos agroalimentarios procedente de la Granja Valle de Odieta.

El purín se transporta por gravedad desde la granja hasta una planta de tratamiento a través de una tubería de 2 km. Llega a un tanque de recepción donde se mezcla con los cosustratos y se homogeneiza. Esta mezcla se pasteuriza a 70 °C durante 1 h para eliminar las bacterias y semillas que contiene y, posteriormente, se lleva a cabo una digestión mesofílica (15-35 °C). A partir del biogás producido en el tratamiento térmico se genera calor y electricidad con dos motores de cogeneración de 2 MWe. El producto resultante de la digestión se separa en un decantador-centrífuga en dos fracciones, una sólida y otra líquida, ambas de alto valor añadido y destinadas a la fertilización orgánica en los campos de cultivo de los alrededores [23]. Es la fracción sólida (inicialmente a un 80 % de humedad aproximadamente) la que se utiliza en este proyecto tras su secado hasta una humedad de en torno al 13 %.

2.2 Origen del lodo

Los lodos que se han utilizado en este Trabajo provienen de la planta EDAR situada en Butarque (Madrid). En la planta se lleva a cabo el tratamiento del agua residual y de los lodos formados (aunque actualmente la planta de secado térmico de los lodos está cerrada). En esta EDAR se forman dos tipos de lodos; los primarios procedentes de la decantación primaria, y los secundarios creados a partir de la decantación de los lodos formados en el tratamiento biológico del agua residual por el método de fangos activados. Los lodos primarios se llevan a dos espesadores estáticos. De la misma manera, los lodos secundarios también se mandan a los espesadores aunque previamente se dirigen a unas unidades de flotación porque, debido a sus características, son más difíciles de espesar. Una vez espesados, los fangos son llevados a un proceso de digestión anaerobia en caliente y, posteriormente, centrifugados [24]. Una vez estabilizados tras la digestión estos lodos son llevados a la planta de secado térmico donde se obtiene el lodo en forma de gránulos con una baja humedad que posteriormente recibe la Universidad de Zaragoza.

2.3 Caracterización de la materia prima

La materia prima llega a la Universidad desde Caparroso o Butarque, ya sea purín o lodo según se ha explicado anteriormente. Aquí se ha molido (con un molino de bolas) y tamizado y se han elegido dos tamaños de cada uno de los dos residuos (el mayor y el menor en cada caso). Tras el tamizado se han hecho cenizas a 900 °C de ambos residuos. Los tamaños elegidos para cada material se muestran en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Elección de tamaños de partícula de los residuos.

	Lodos EDAR		Purines	
Tamaño de partícula	< 50 μm	125-500 μm	< 50 μm	< 200 μm

Las técnicas que se han llevado a cabo para caracterizar la materia prima (cenizas de lodos de depuradora y purines) han sido análisis elemental, contenido en metales por plasma acoplado inductivamente combinado con espectroscopía de emisión atómica (ICP-OES), área de superficie BET y difracción de rayos X (XRD).

2.3.1 Análisis elemental

El análisis elemental es una técnica con la cual se puede cuantificar el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en una muestra sólida o líquida de naturaleza tanto orgánica como inorgánica. Se basa en la combustión de la muestra con oxígeno puro a una temperatura de 1000 °C, aproximadamente. Se consigue convertir las moléculas orgánicas en gases simples como CO₂, H₂O o N₂, se presurizan, se separan y finalmente se mide la cantidad de cada uno de ellos por diferencia de conductividades térmicas [25]. El equipo utilizado es un analizador elemental LECO CHN serie 628 con módulo de S acoplado.

En todos los casos se realizaron 3 medidas, mostrándose en la **Tabla 2** y **Tabla 3** los valores promedio \pm desviación estándar. Además, en el caso del lodo con tamaño <50 μm se pirolizaron 3 muestras de lodo en días diferentes, correspondiendo el resultado mostrado al promedio de los mismos.

A continuación se muestra en la **Tabla 2** el contenido en azufre (S) de la materia prima.

Tabla 2. Contenido en azufre (% en peso) de la materia prima.

	Lodos EDAR		Purines	
	< 50 μm	125-500 μm	< 50 μm	< 200 μm
% S	1,08 \pm 0,17	0,62 \pm 0,03	2,03 \pm 0,03	2,60 \pm 0,01

Se muestra en la **Tabla 3** el contenido en nitrógeno (N), carbono (C) e hidrógeno (H) de la materia prima.

Tabla 3. Contenido en N, C e H (% en peso) de la materia prima.

	Lodos EDAR		Purines	
	< 50 μm	125-500 μm	< 50 μm	< 200 μm
% N	0,11 \pm 0,02	0,07 \pm 0,01	0,06 \pm 0,01	0,09 \pm 0,03
% C	0,06 \pm 0,01	0,34 \pm 0,30	0,60 \pm 0,09	0,17 \pm 0,04
% H	0,02 \pm 0,01	0,01 \pm 0,01	0,12 \pm 0,03	0,04 \pm 0,01

2.3.2 ICP-OES

Se ha realizado el análisis de una serie de metales presentes en ambos tamaños de cenizas de purín y lodo utilizadas como materia prima. La determinación de Ba, Ca, Fe, Mn, Ti y Zn en las muestras se han llevado a cabo por Espectrometría de Emisión Atómica en plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES). La disolución de la muestra se ha llevado a cabo mediante una digestión ácida asistida por microondas. Los ensayos han sido realizados por el Servicio de Análisis Químico de la Universidad de Zaragoza. Los resultados obtenidos aparecen en la **Tabla 4** y **Tabla 5** y están expresados en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ de muestra en base húmeda. En ambas tablas, en las columnas que aparecen al lado de cada uno de los metales determinados se muestra el valor de la desviación estándar (SD).

Tabla 4. Composición en metales de la materia prima.

Nº		Ba (mg/g)	SD	Ca (mg/g)	SD	Fe (mg/g)	SD
1	Purín <50	0,074	0,016	149,400	13,030	23,320	0,06
2	Purín <200	0,101	0,011	229,400	2,314	26,970	0,323
3	Lodo <50	0,616	0,017	68,310	1,306	119,500	1,720
4	Lodo 125-500	0,504	0,003	75,930	0,147	71,100	0,192

Tabla 5. Composición en metales de la materia prima.

Nº		Mn (mg/g)	SD	Ti (mg/g)	SD	Zn (mg/g)	SD
1	Purín <50	1,374	0,039	1,044	0,011	1,235	0,031
2	Purín <200	1,128	0,013	0,723	0,013	1,302	0,006
3	Lodo <50	0,732	0,038	4,425	0,046	1,822	0,037
4	Lodo 125-500	0,556	0,014	4,297	0,015	1,273	0,013

Se observa en las tablas que el metal más abundante en el purín es el calcio, siendo mayor en el tamaño más grande. Sin embargo, en los lodos, el mayoritario es el hierro, siendo mayor en este caso en el tamaño más pequeño.

2.3.3 BET

Se ha llevado a cabo la determinación del área superficial BET de los dos tamaños de lodos y purines en el Servicio de Caracterización de Sólidos del Instituto de

Carboquímica (CSIC) con el equipo ASAP 2020 V.3 de Micromeritics mostrado en la **Figura 2**. Para ello, se ha adsorbido N_2 a temperatura constante (77 K) y a presiones relativas entre 0,02 y 0,3, obteniéndose así la isoterma de adsorción. La cantidad adsorbida se calcula mediante la aplicación de las leyes de los gases a presión y volumen del adsorbato antes y después de la adsorción. Previamente, las muestras han sido sometidas a un proceso de secado a 200 °C y a vacío.



Figura 2. Equipo ASAP 2020 V.3 de Micromeritics que mide el área superficial BET.

Tabla 6. Valores de la superficie específica BET en m^2/g de la materia prima.

	Lodos EDAR		Purines	
	< 50 μm	125-500 μm	< 50 μm	< 200 μm
BET (m^2/g)	2,26	2,29	5,14	5,63

Se observa que los valores de superficie específica son muy bajos, lo cual indica que las partículas poseen poca porosidad interna. La superficie disponible para adsorción es la de la superficie externa de las partículas, por lo que no existe una superficie significativa asociada a la estructura porosa interna de las partículas. Por tanto, la retención no puede llevarse a cabo por fisisorción.

2.3.4 XRD

Las medidas de difracción de rayos X se han llevado a cabo en el Servicio de Difracción de Rayos X y Análisis por fluorescencia del Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. Los datos se han recogido a temperatura ambiente usando un difractómetro RIGAKU Ru300 provisto de un ánodo rotante. El difractómetro funciona a 40 kV y 80 mA con un ánodo de Cu y se utiliza un monocromador de grafito para seleccionar la radiación $\text{CuK}\alpha$ cuya longitud de onda es 0,154 nm. Se han realizado las medidas desde 5° hasta 95° con un paso de $0,03^\circ$ y un tiempo de paso de 1 segundo.

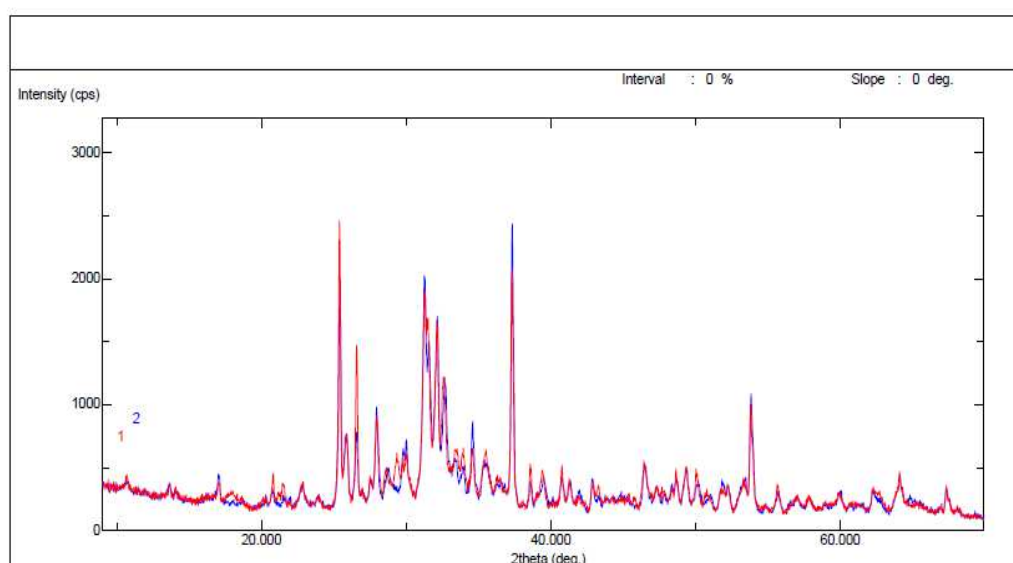


Figura 3. Resultados de las medidas de difracción de rayos X de los dos tamaños del purín. El color azul corresponde al diámetro de partícula $< 50 \mu\text{m}$ y el color rojo corresponde al diámetro de partícula $< 200 \mu\text{m}$.

Se han realizado las medidas correspondientes al purín de los dos tamaños. Ambas gráficas se muestran superpuestas en la **Figura 3**. La gran similitud que se observa entre ambos tamaños nos hace pensar que a la temperatura de calcinación empleada (900°C) no van a existir diferencias significativas entre las fases de las especies encontradas. Por ello, para el lodo, se decidió utilizar los resultados ya disponibles de un estudio anterior realizado con cenizas a la misma temperatura [11]. Para comparar las especies de ambos residuos se escogió el tamaño menor en el purín ($< 50 \mu\text{m}$).

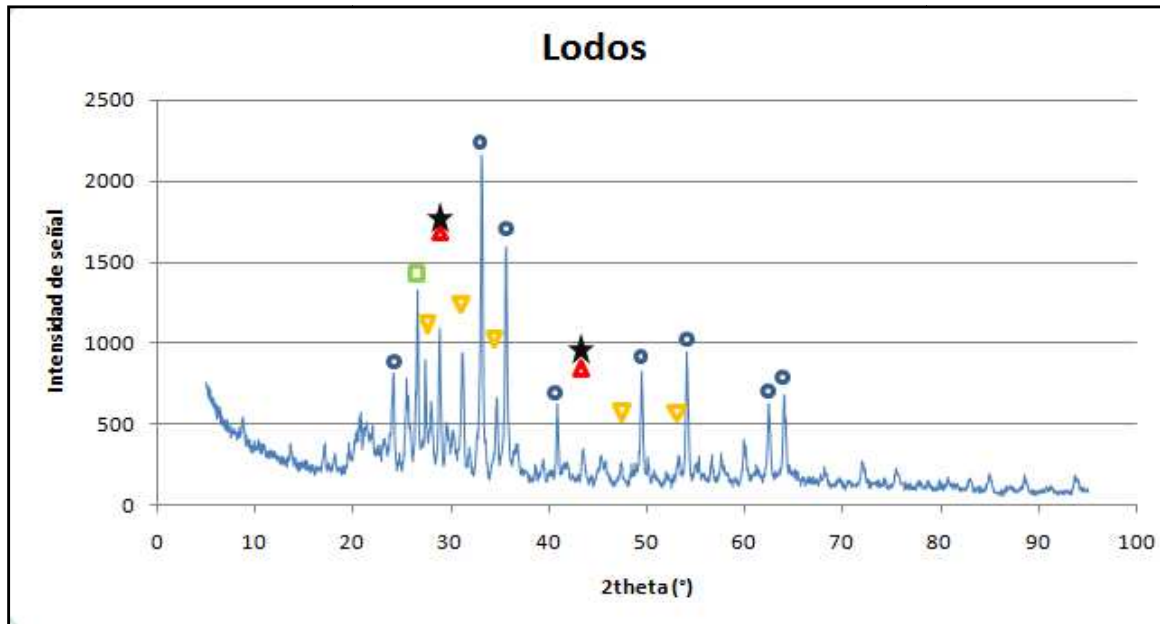


Figura 4. Resultados de difracción de rayos X de la muestra de lodos de un estudio anterior.

● Hematita (Fe_2O_3); ▽ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; ■ Cuarzo (SiO_2); ▲ Calcita (CaCO_3); ★ Fe_3PO_7

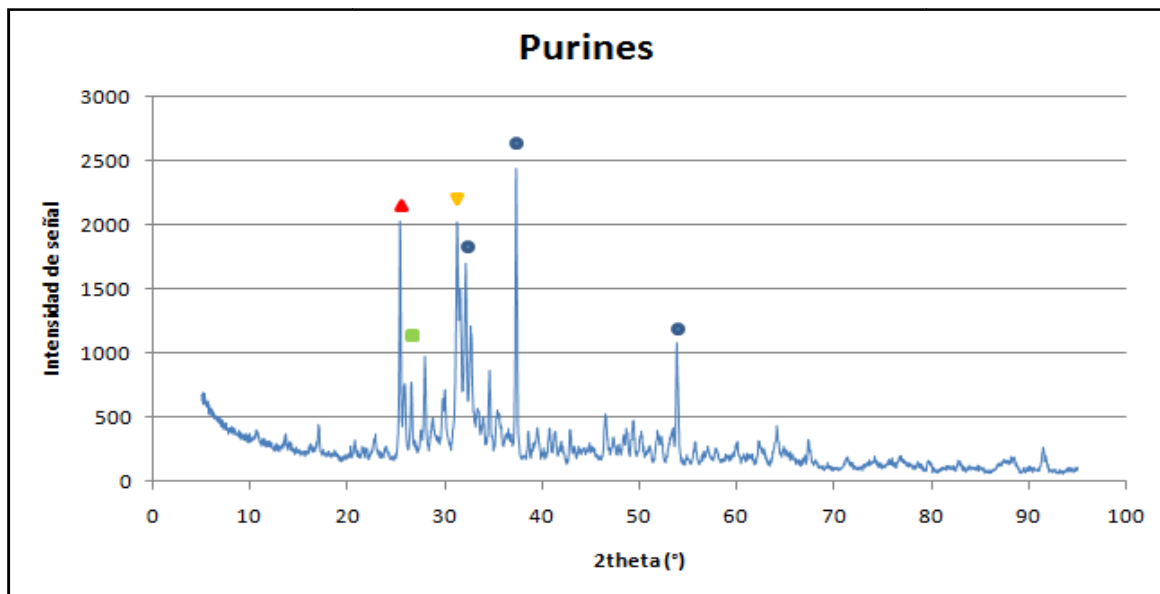


Figura 5. Resultados de difracción de rayos X de la muestra de purines de origen con un tamaño $< 50 \mu\text{m}$.

● Cal (CaO); ■ Cuarzo (SiO_2); ▲ Anhidrita (CaSO_4); ▽ Whitlockita ($\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$)

Se observa que en ambos sólidos los metales predominantes (hierro para el lodo y calcio para el purín) se encuentran en forma de óxidos (hematita y cal,

respectivamente), lo cual resulta de interés para el uso de estos materiales como adsorbentes de H_2S , tal y como se ha mostrado en el **apartado 1.4**.

2.4 Experimentos de retención de H_2S

2.4.1 Descripción de la instalación

El esquema de la instalación donde se llevan a cabo los experimentos de adsorción de H_2S se muestra en la **Figura 6**.

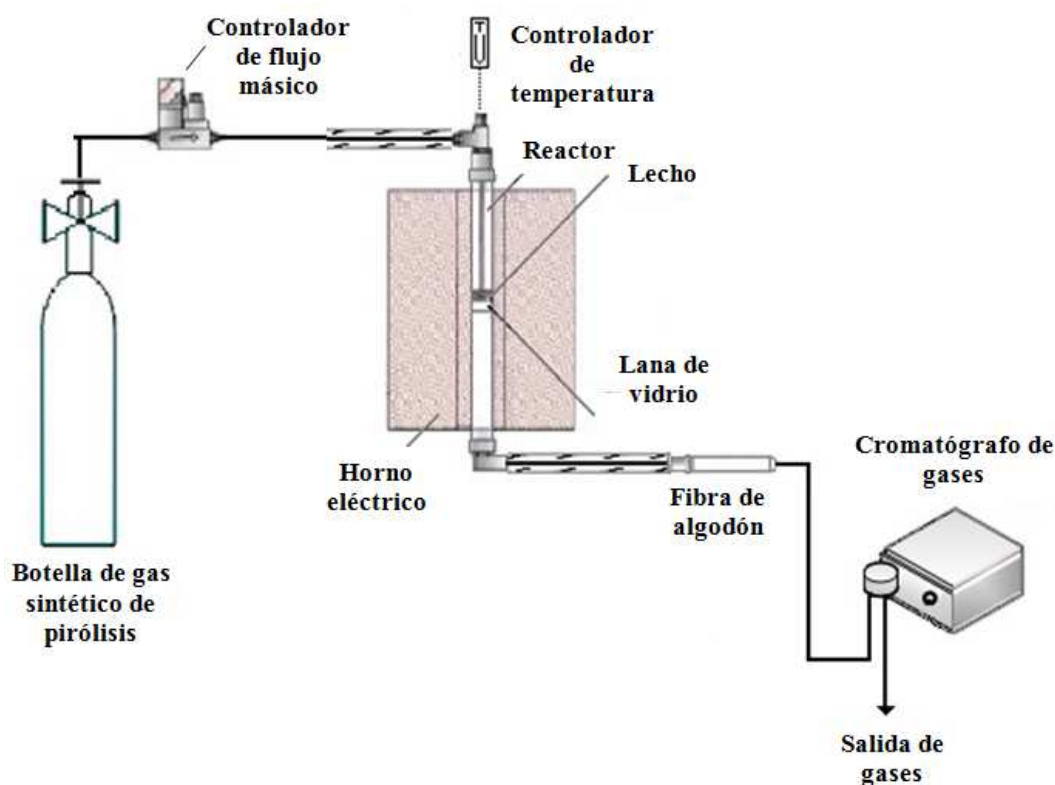


Figura 6. Esquema de la instalación experimental de adsorción.

A continuación se explican brevemente en cada uno de los siguientes subapartados los elementos más importantes de los que se compone la instalación experimental.

- **Líneas de gases y controladores de caudal**

Para los experimentos de adsorción se ha utilizado una botella de gas sintético con una composición típica de unos gases de pirólisis de lodo, que se muestra en la **Tabla 7**. Se ha incluido una pequeña cantidad de argón como estándar interno para cuantificar los

caudales de cada gas durante el experimento. Esta composición se ha fijado en base a los resultados obtenidos en estudios previos realizados por el GPT acerca de la pirólisis de lodos [26]. Se puede apreciar la elevada concentración de H_2S del mismo, 3,80 %.

Tabla 7. Composición de la botella de gases sintéticos.

Gases de entrada	%
$\text{CO}_2(\text{g})$	47,49
$\text{CO}(\text{g})$	12,35
$\text{H}_2(\text{g})$	22,81
$\text{CH}_4(\text{g})$	6,66
$\text{Ar}(\text{g})$	4,99
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	0,95
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	0,95
$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	3,80

Se ha empleado nitrógeno durante el calentamiento para purgar las líneas y evitar que se lleven a cabo reacciones secundarias, y también como diluyente para realizar experimentos con concentraciones menores de los gases.

Para alimentar los gases al reactor se ha utilizado un controlador de flujo másico “Bronkhorst High-Tech” al que se pueden conectar 4 canales. Se han utilizado dos canales, uno para la mezcla de gases que simula el gas de pirólisis, y otro para el nitrógeno. Cada canal del controlador ha sido calibrado con los gases correspondientes.

- **Reactor**

El reactor empleado es un tubo cilíndrico de cuarzo. Este material resiste sin problemas las temperaturas a las que se han llevado a cabo los experimentos de pirólisis (550 °C). Su diámetro interno es de 1 cm y su longitud es de 40 cm. Es un reactor discontinuo para el sólido que se ha utilizado como un lecho fijo. La muestra de cenizas se introduce por la parte superior y queda depositada en la parte central del tubo, soportada por lana de vidrio a unos 23 cm de la parte superior del mismo.

En la instalación original se utilizaba un sistema de eliminación de condensables, compuesto por un intercambiador de calor con agua a 4 °C y por un balón de destilación en el cual se recogían los posibles vapores condensables generados. Dado que este

sistema aumenta mucho el tiempo de residencia de los gases, retrasando la salida de los mismos y, sabiendo que en los experimentos no se forman vapores condensables, se decidió retirar el sistema de condensación.

A la salida del reactor, los gases atraviesan un filtro de algodón con el propósito de retener pequeñas partículas si se hubieran arrastrado y evitar que pasen al cromatógrafo de gases (Micro-GC).

- **Horno**

Para el proceso de calentamiento requerido durante la pirólisis se utiliza un horno tubular cerámico de 2,5 kW de potencia, mostrado en la **Figura 7**, con un orificio en la parte central por donde se introduce el reactor. Alcanza temperaturas máximas de 1000 °C, con velocidades de calentamiento máximas de 15 °C/min.

Para tener la temperatura de pirólisis deseada se emplea un controlador de tipo Proporcional Integral Derivativo (PID) conectado con un termopar situado a la altura de la mitad del lecho. Se han ajustado los parámetros del controlador realizando pruebas con el reactor vacío a las distintas temperaturas usadas en los experimentos.



Figura 7. Horno utilizado en los experimentos.

- **Cromatógrafo de gases**

El análisis de los gases no condensables se realiza de manera semi-continua mediante un Micro-GC, modelo Agilent 3000-A, mostrado en la **Figura 8**. Este equipo permite analizar su composición cualitativa y cuantitativamente. Tiene dos canales de análisis independientes con un inyector común y dos columnas capilares en paralelo (una tipo Plot U y la otra tipo tamiz molecular), además de dos detectores de conductividad térmica (TCD). El micro-GC está conectado a un ordenador que posee el software Agilent Cerity QA/QC, el cual permite almacenar y procesar los datos de los cromatogramas obtenidos.

Los gases que se van a cuantificar con este equipo son los siguientes: CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂, H₂, H₂S, COS y N₂. El CO₂, C₂H₄, C₂H₆, H₂S y el COS se detectan en la columna Plot U y el resto en la columna de tamiz molecular.

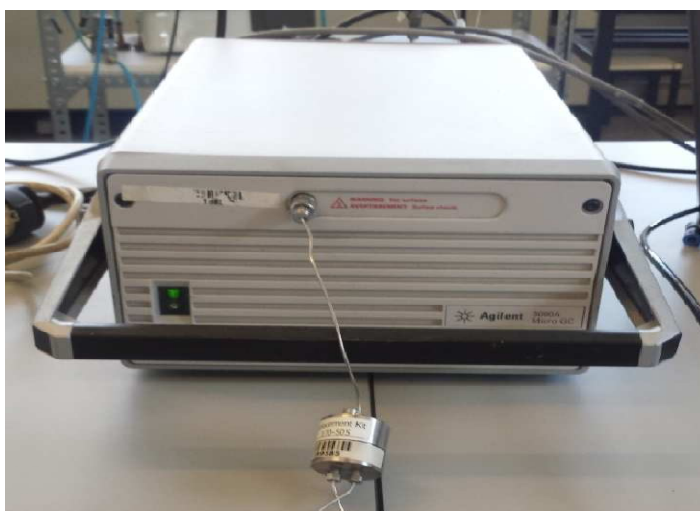


Figura 8. Cromatógrafo de gases (Micro-GC).

2.4.2 Obtención de cenizas

Para obtener las cenizas de lodos de depuradora y de purines se lleva a cabo la combustión en una mufla según una rampa específica de calentamiento. Se asciende desde una temperatura de 20 °C hasta 900 °C con una velocidad de 2 °C/min, y se mantiene a 900 °C durante 120 min. Para ello se pesan las muestras en crisoles y se colocan en el interior del horno tal y como se observa en la **Figura 9**. Se repite este

proceso hasta tener suficiente cantidad de cada tamaño para realizar los experimentos de retención de H_2S .



Figura 9. Disposición de los crisoles en el interior del horno de mufla.

2.4.3 Puesta en marcha de la instalación

Antes de realizar el estudio experimental propiamente dicho, se llevaron a cabo una serie de trabajos de puesta en marcha: selección de la mezcla de gases para la retención de H_2S (concentración típica en la pirólisis de lodo) y su adquisición, calibrado del controlador de flujo másico (para la mezcla de gases y para el nitrógeno), ajuste de los parámetros del controlador de temperatura. Para este último se realizó un experimento completo en vacío para observar el comportamiento del reactor para cada temperatura (**Figura 3** y **Figura 4** del **Anexo III**). Tal y como se muestra en las figuras, el controlador llega a la temperatura de consigna, pero oscila alrededor de este punto y es algo inestable, lo que podría afectar al proceso de adsorción.

Además, fue necesario realizar un nuevo procedimiento de análisis de gases, específico para este estudio experimental. El cromatógrafo de gases estaba preparado con un gas portador diferente en cada columna capilar: helio para el canal con columna Plot U (C-A) y argón para la columna de tamiz molecular (C-B). Se modificó el sistema para que por ambas columnas pasase helio como gas portador debido a que la botella de gases utilizada en los experimentos contenía argón como estándar interno en lugar de nitrógeno. Se conectó el cromatógrafo de gases, se realizó una limpieza de las columnas y se modificaron los parámetros de las mismas (temperatura y presión) hasta que se obtuvo una buena separación de los gases patrón. Además, también se han intentado

cuantificar especies como el SO_2 , CS_2 y COS , ya que según un estudio de equilibrio termodinámico realizado previamente en el departamento [11], podrían formarse en el proceso. Para ello se pincharon patrones de dichos gases para localizar sus tiempos de retención y comprobar que no coincidiesen con los otros gases analizados. El azufre que contiene los residuos se oxida durante la combustión y se forma principalmente SO_2 [27], pero esta especie posee un tiempo de retención muy alto (alrededor de 10 min) y se decidió no analizarlo ya que se hubiera alargado mucho el tiempo de análisis de cada experimento.

Existen muy pocos estudios sobre los procesos de formación del COS y CS_2 y son escasos los datos cinéticos que se pueden encontrar relacionados con estas reacciones de formación. Los resultados de los primeros experimentos mostraron que no se obtienen concentraciones detectables de CS_2 bajo las condiciones utilizadas. La mayoría de la literatura encontrada en cuanto a su formación corresponde a temperaturas altas (> 2000 K) [27]. Además, se observó a través del software HSC Chemistry que el CS_2 no está favorecido en las condiciones de trabajo, por lo que en los experimentos siguientes se decidió no analizarlo. Sin embargo, el COS sí que se ha cuantificado ya que presenta un tiempo de retención dentro del tiempo de análisis y además en los primeros experimentos se observó su aparición en el proceso.

2.4.4 Procedimiento experimental

Se ha realizado una serie de experimentos en los que se analiza la influencia del caudal de gas alimentado al reactor (50, 60 y 70 mLN/min), el tamaño de partícula de las diferentes cenizas (< 50 y $125\text{-}500\text{ }\mu\text{m}$ en el caso del lodo y < 50 y $< 200\text{ }\mu\text{m}$ para el purín) y de la temperatura (temperatura ambiente, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $550\text{ }^{\circ}\text{C}$). Además de los experimentos de retención se han realizado una serie de blancos (con el reactor vacío) a cada caudal y temperatura utilizados. El procedimiento seguido para la realización de un experimento completo consiste en lo siguiente:

Previamente al montaje se pesa el reactor con la fibra de lana de vidrio usada como soporte del lecho. Una vez finalizado el experimento, y por diferencia de pesada, se podrá conocer la masa de cenizas, que posteriormente se usará para calcular el azufre retenido en el **apartado 3.2**.

En primer lugar se introduce el sólido en el reactor, y este último en el horno. Se introduce el termopar en el reactor y se conecta la alimentación de nitrógeno al sistema. A continuación se hace la conexión en el Micro-GC: se coloca la resistencia flexible y la lana de vidrio en el tubo de salida para evitar pérdidas de calor, un tubo con un filtro de algodón para retener partículas sólidas, y la tubería hasta el Micro-GC. Por último, cuando los gases salen del cromatógrafo se conecta un tubo que los dirige directamente a una campana de extracción.

Tras el montaje del sistema, se procede al calibrado del Micro-GC, tanto de la botella de los gases sintéticos como de la botella de COS. Una vez se ha calibrado y se han ajustado los tiempos de retención de todos los gases, se comprueba si el sistema presenta fugas. Posteriormente se enciende el controlador de flujo másico, se abre la línea de nitrógeno y se conecta la resistencia flexible.

Se enciende el horno y se fija una temperatura de consigna. Cuando se alcanza la temperatura del experimento se corta el caudal de N_2 y se abre el de la mezcla de gases. Los gases obtenidos durante el experimento se analizan de forma continua con el Micro-GC desde el momento en el que se alcanza la temperatura fijada hasta que se alcanza el estado estacionario, es decir, hasta que se saturan las cenizas. Una vez finalizado el experimento se apaga el horno y se deja circular el nitrógeno durante 10 minutos para purgar los gases generados en el reactor. Cuando el sistema ya está frío se desmonta y se pesa el reactor, se limpian todos los componentes y se secan.

3. Resultados y discusión

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en los experimentos de retención de H_2S , para las distintas variables analizadas, así como la caracterización de las cenizas después de los mismos (análisis elemental, análisis XPS y FESEM-EDX). Se realizarán los cálculos correspondientes a la retención de azufre, teniendo en cuenta el análisis elemental y el análisis cromatográfico. Por último, se realizará un estudio simplificado del equilibrio termodinámico.

3.1 Resultados de los experimentos de retención de H₂S

Se han realizado experimentos con lodos y purines para distintos diámetros de partícula, diferentes caudales de gas y diferentes temperaturas con el objetivo de analizar la influencia de todas las variables sobre la capacidad de retención del H₂S. Los experimentos de adsorción realizados, con sus correspondientes condiciones, así como las réplicas realizadas, pueden observarse en la **Tabla 2** del **Anexo IV**.

Para realizar los experimentos en los que se varía el caudal de gases introducidos al reactor se modifica la cantidad de cenizas utilizadas, manteniéndose constante el parámetro WHSV (velocidad espacial horaria), que es el cociente entre el caudal másico de gases y la masa de cenizas, es decir, el tiempo de contacto entre el sólido y el gas. Se calcula a partir del peso molecular del gas utilizado y el caudal introducido. En el caso del lodo se ha elegido un valor de 5,54 h⁻¹ y para el caso del purín 6,16 h⁻¹. Son diferentes valores puesto que el material del purín es menos denso y ha sido necesario reducir la cantidad de cenizas para un mismo caudal ya que podían producirse perfiles de temperatura en el reactor a lo largo del experimento. En estudios anteriores se han usado valores entre 3,7 y 4,7 h⁻¹ con una composición de gas ligeramente diferente, por lo que estos valores pueden asemejarse al intervalo utilizado previamente [11].

3.1.1 Lodos

Tal y como se ha comentado anteriormente, se va a estudiar la influencia de distintas variables sobre el comportamiento de adsorción de las cenizas de lodo y de purín. Se desea analizar de forma adecuada el proceso de adsorción propiamente dicho. Por ello es conveniente trabajar en unas condiciones que permitan descartar la influencia de otros fenómenos que pueden ocurrir simultáneamente, como la difusión del gas hasta la superficie del sólido. Así, para comprobar que se trabaja en condiciones en las que no influye la transferencia de materia del gas, se han realizado experimentos con distintos tamaños de partícula y distintos caudales de gas.

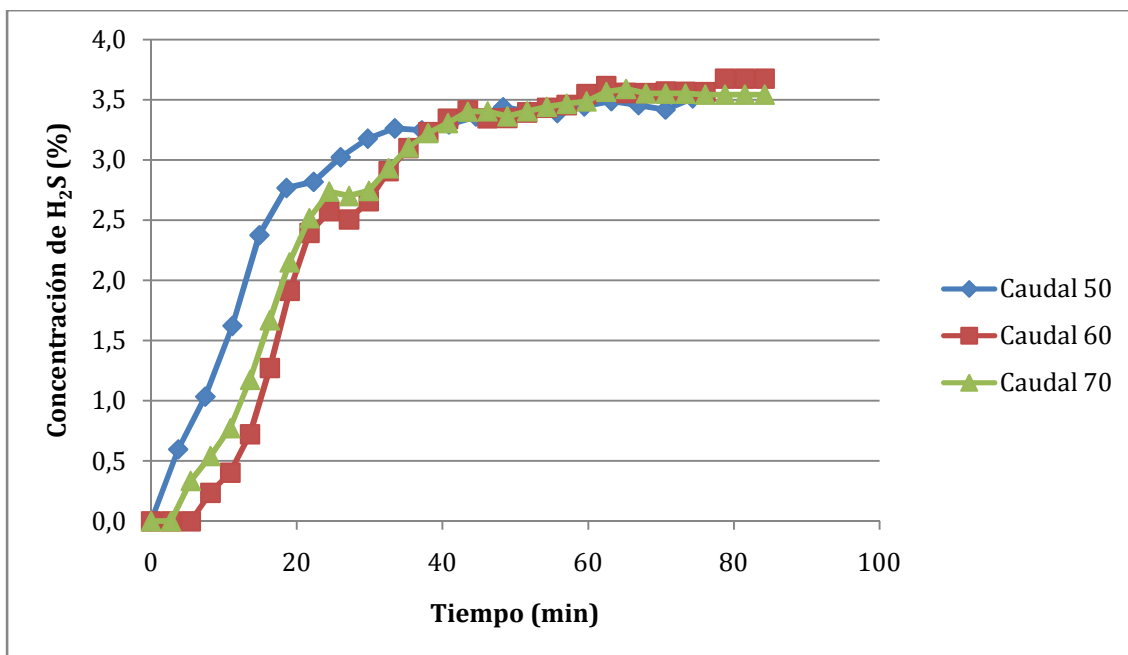


Figura 10. Concentración de H₂S frente al tiempo para los diferentes caudales de gases con $dp < 50\mu m$.

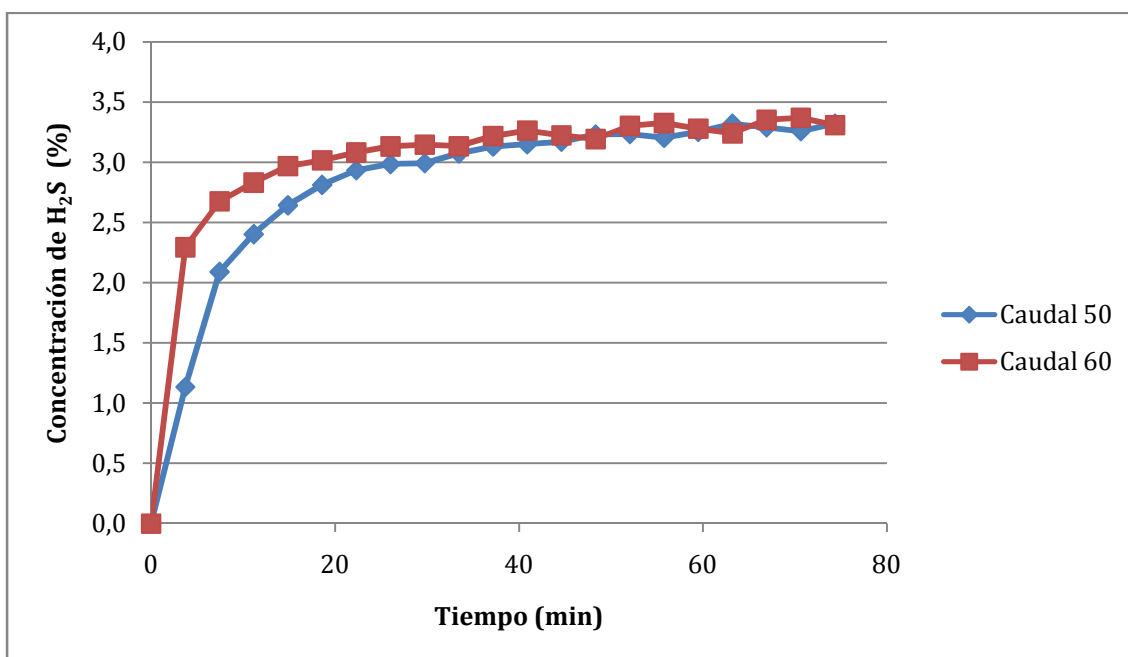


Figura 11. Concentración de H₂S frente al tiempo para los diferentes caudales de gases con DP 125-500 μm .

En las **Figuras 10 y 11** se representa la variación de la concentración de H₂S a la salida del reactor con el tiempo para distintos caudales y tamaños de partícula. Esta gráfica, llamada curva de ruptura, permite apreciar claramente el proceso de saturación del sólido adsorbente. La concentración va aumentando, aproximándose al valor de

concentración del H_2S en el gas alimentado: 3,80 %. En la **Figura 10** se muestran, para tamaños de partícula inferiores a $50\ \mu\text{m}$, las diferencias entre los resultados de distintos caudales. Se realizaron primeramente experimentos a 50 y a 60 mLN/min, observándose con el caudal de 60 mLN/min mejores valores de retención de sulfuro de hidrógeno, como puede deducirse de la curva retrasada respecto a las otras. Se observa por tanto que con el caudal de 50 mLN/min las cenizas se saturan antes y con el caudal de 60 mLN/min el tiempo de retención es mayor. A la vista de los resultados obtenidos, se llevó a cabo un nuevo experimento utilizando un caudal mayor (70 mLN/min) para comprobar su influencia. Tal y como puede observarse en la **Figura 10**, no hay diferencias significativas entre los valores obtenidos con los caudales más altos, por lo que se decidió que el caudal óptimo para este tamaño era el de 60 mLN/min. Comparando las dos figuras anteriores, se observa que hay una influencia variable de los caudales 50 y 60 mLN/min para los diferentes tamaños de partícula, siendo mayor el efecto en el tamaño pequeño.

En cuanto a la influencia del tamaño de partícula, en las **Figuras 12 y 13** se representan la concentración de H_2S a la salida en función del tiempo para un caudal determinado (50 y 60 mLN/min, respectivamente), a una temperatura de 550°C y para las dos distribuciones de tamaños de partícula seleccionadas.

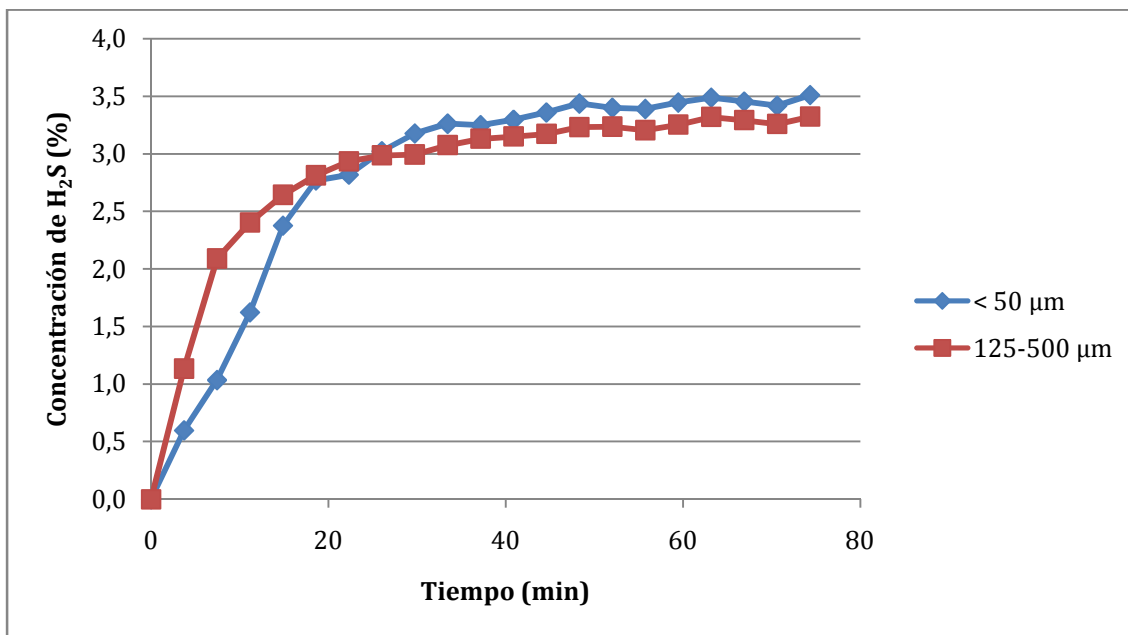


Figura 12. Concentración de H_2S frente al tiempo para los diferentes tamaños de partícula con caudal de 50 mLN/min.

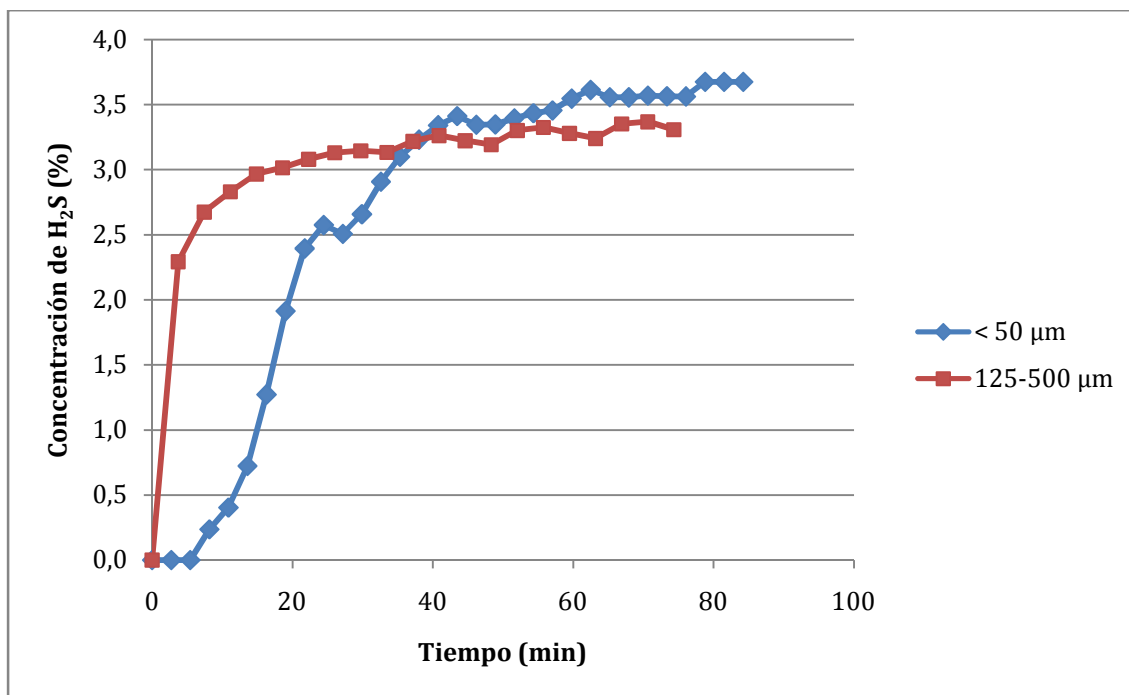


Figura 13. Concentración de H₂S frente al tiempo para los diferentes tamaños de partícula con caudal de 60 mLN/min.

En ambas gráficas se observan diferencias en el tiempo de retención para los distintos tamaños de partícula, siendo más evidente para un caudal de 60 mLN/min. Para ambos caudales se obtienen mayores valores de retención con el diámetro de partícula menor. Esto puede deberse, por un lado, a que existe una mayor cantidad de hierro en las cenizas con una distribución de tamaños inferiores a 50 µm que en la de 125-500 µm, y por otro, a que exista un mejor contacto entre el gas y el sólido adsorbente, favoreciendo el proceso de adsorción.

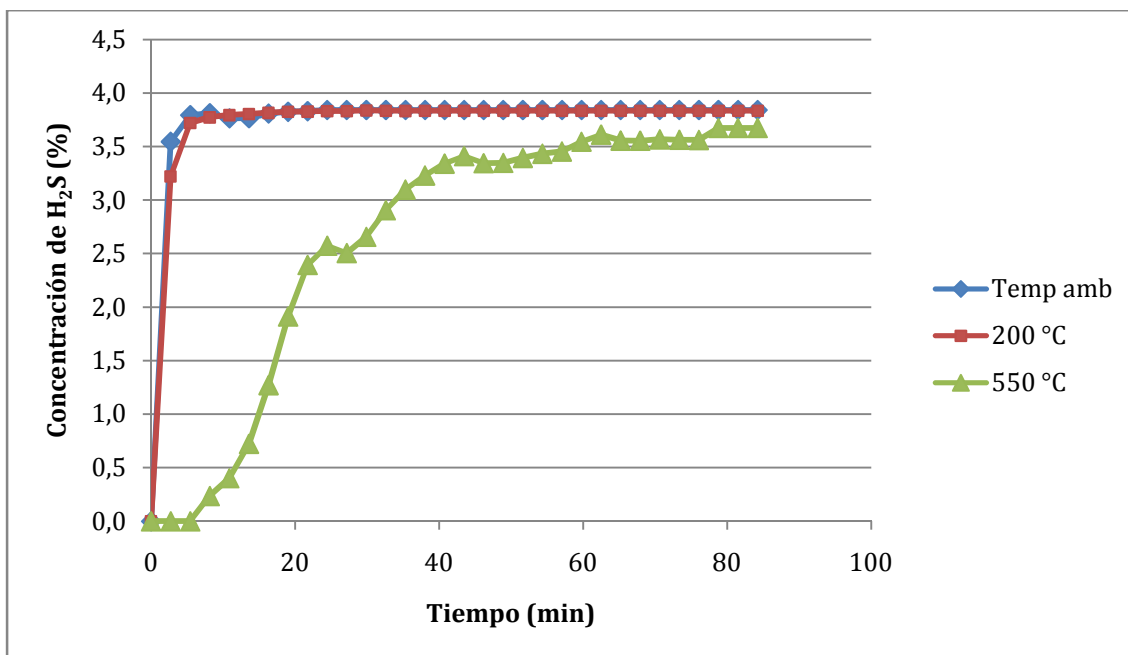


Figura 14. Concentración de H_2S frente al tiempo para diferentes temperaturas con caudal de 60 mLN/min y $d_p < 50 \mu\text{m}$.

Seguidamente se ha analizado la influencia de la temperatura sobre el proceso de adsorción. Es de esperar cierta influencia de esta variable, teniendo en cuenta que se trata de un proceso de quimisorción. En la **Figura 14** se representa la variación de la concentración de H_2S con el tiempo para un caudal de gases de 60 mLN/min, un diámetro de partícula inferior a $50 \mu\text{m}$ y para tres temperaturas en el interior del reactor: temperatura ambiente, 200 y 500 °C. Se observa que con la temperatura más alta, 550 °C, hay una mayor retención de sulfuro de hidrógeno que a temperaturas menores. No se observan diferencias significativas en los resultados obtenidos a temperatura ambiente y a 200 °C. Se trata de un proceso de adsorción claramente favorecido por la temperatura. De las tres variables que se han estudiado, se puede afirmar que la temperatura es, sin duda, el factor que más influye en la adsorción de H_2S .

Además de los experimentos anteriores, se realizaron análisis elementales de las muestras antes y después de los mismos con el objetivo de hallar la cantidad de azufre adsorbido. El valor obtenido en el experimento del lodo con tamaños de partícula inferiores a $50 \mu\text{m}$, caudal de 60 mLN/min y a 550 °C ha sido 41,331 mg S/g ceniza, similar al obtenido en las mismas condiciones con un caudal de 70 mLN/min y muy por encima de los demás experimentos, lo que permite corroborar los resultados obtenidos

mediante las curvas de ruptura. Estos resultados se muestran de forma detallada para todos los experimentos en el **apartado 3.2**.

3.1.2 Purines

En las **Figuras 15 y 16** se representan la concentración de H_2S a la salida en función del tiempo para un tamaño de partícula determinado (< 50 y < 200 μm , respectivamente), a una temperatura de 550 $^{\circ}C$ y para los diferentes caudales escogidos en cada caso (50 y 60 mLN/min en el caso de tamaño de partícula menor y 50 , 60 y 50 diluido para el caso de tamaño de partícula mayor).

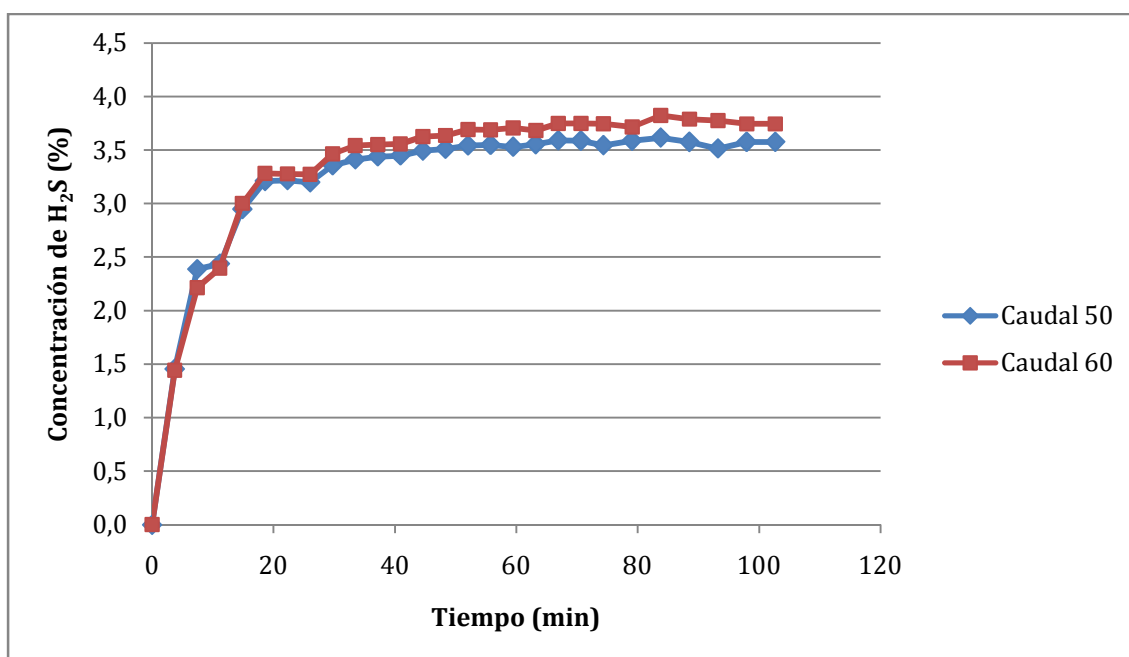


Figura 15. Concentración de H_2S frente al tiempo para los diferentes caudales de gases con $dp < 50$ μm .

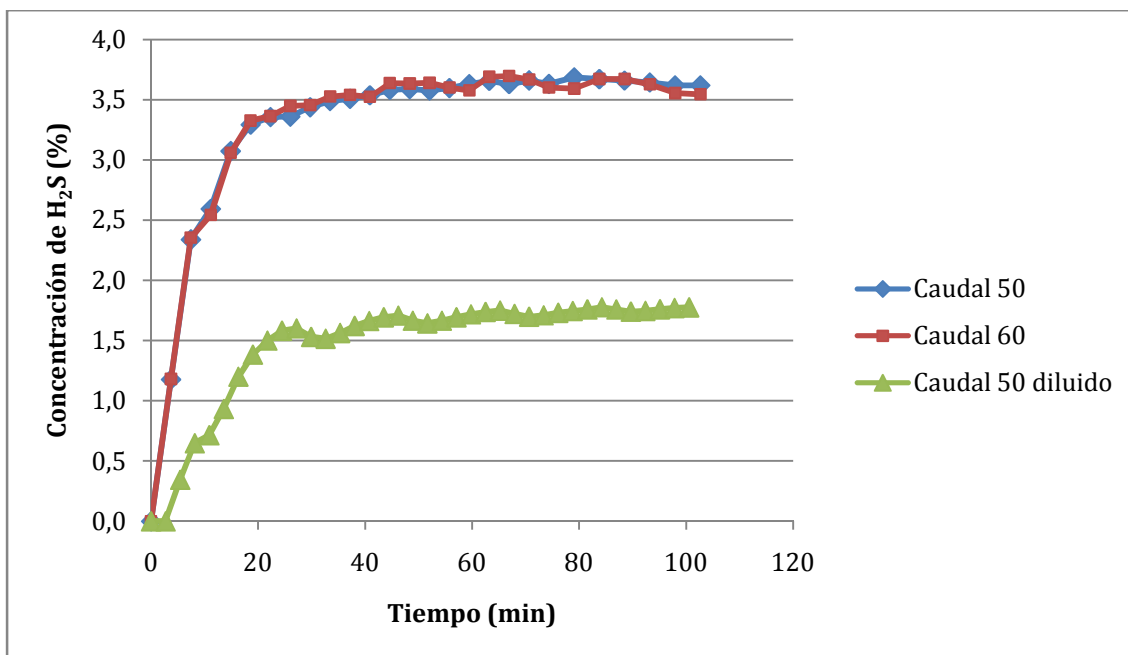


Figura 16. Concentración de H_2S frente al tiempo para los diferentes caudales de gases con DP 125-500 μm .

Atendiendo a las dos gráficas anteriores, se observa que la retención de H_2S prácticamente no varía con el caudal de gas para un mismo tamaño de partícula. Tras algunos experimentos de pirólisis de purín realizados simultáneamente en el grupo se ha observado que en la pirólisis de purín la cantidad de H_2S generada es en torno al 50% menor que el caso del lodo. Por ello, se ha decidido llevar a cabo un experimento con el tamaño de partícula más grande ($< 200 \mu m$) con un caudal de gas diluido (50 % de gas de pirólisis y 50 % de N_2) con el objetivo de ralentizar la saturación del sólido con H_2S y de esa forma intentar observar el tiempo de ruptura. De esta manera se introduce en el reactor un 1,9 % en peso de H_2S , en lugar de 3,8 %. En este caso se obtiene un tiempo de retención mayor que en los casos anteriores (**Figura 16**).

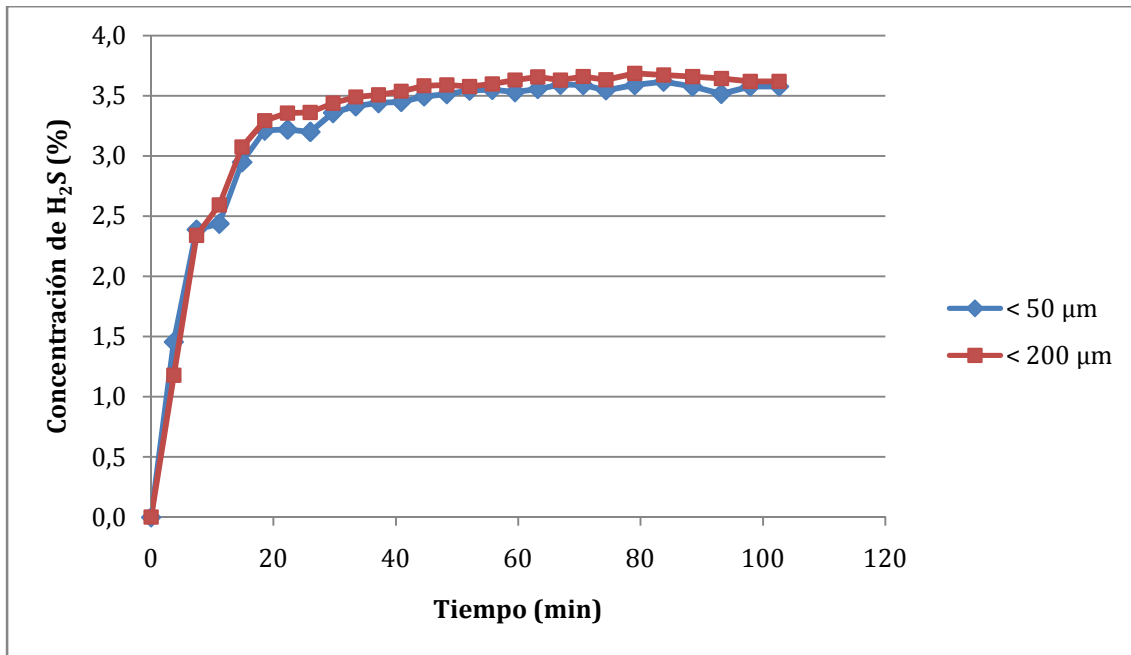


Figura 17. Concentración de H₂S frente al tiempo para los diferentes tamaños de partícula con caudal de 50 mLN/min.

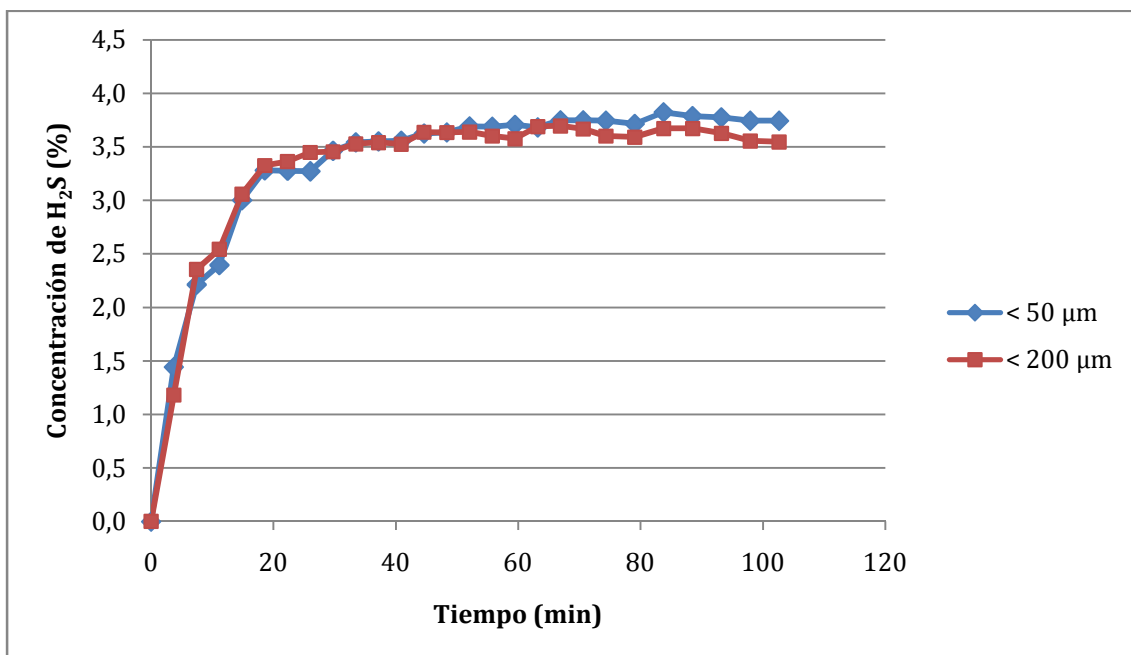


Figura 18. Concentración de H₂S frente al tiempo para los diferentes tamaños de partícula con caudal de 60 mLN/min.

Observando todas las gráficas anteriores, se concluye que, en el caso del purín, ni el caudal ni el tamaño de partícula tienen influencia apreciable sobre el tiempo de retención del H₂S en el sólido.

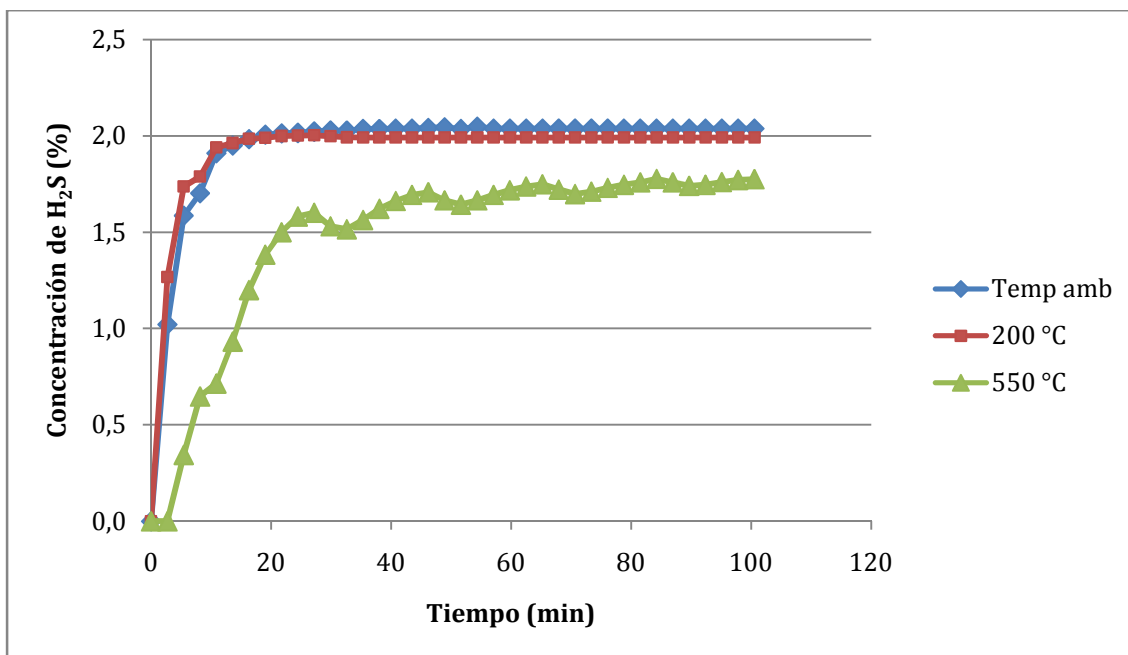


Figura 19. Concentración de H_2S frente al tiempo para diferentes temperaturas con caudal de 50 mLN/min diluido y $dp < 200 \mu m$.

Según se observa en la **Figura 19**, donde se representa la concentración de H_2S a la salida del reactor frente al tiempo para un caudal de 50 mLN/min y tamaños de partícula inferiores a $200 \mu m$ para las diferentes temperaturas escogidas, la temperatura, en este caso, también es la variable más influyente en la retención de H_2S .

3.2 Determinación de azufre retenido

Se ha determinado el contenido en azufre en las cenizas después de los experimentos con el objetivo de calcular la cantidad de azufre retenido.

En la **Tabla 8** se muestran los valores de azufre obtenidos mediante un análisis elemental de las cenizas utilizadas en cada uno de los experimentos de retención de H_2S realizados. De cada una de las muestras se realizaron 3 análisis diferentes. Se expresa en porcentaje de azufre \pm desviación estándar. Tanto del lodo como del purín se realizaron réplicas de algunos de los experimentos. Para el lodo fueron: DP-50-550 y dp-70-550. Para el purín, únicamente DP-50-550. Por lo tanto, para los resultados de % en azufre de estos experimentos se ha realizado el promedio de los valores de ambas réplicas con la desviación estándar. Los valores de la **Tabla 8** se van a utilizar junto con los de las muestras de origen en la **Tabla 2** para calcular el porcentaje de retención de azufre.

Tabla 8. Valores de composición de azufre en % en peso de cada uno de los experimentos de retención de H₂S realizados.

	Experimento	% S (en peso) \pm desviación estándar
Lodo	dp-60-550 °C	5,170 \pm 0,114
	dp-50-550 °C	3,754 \pm 0,071
	dp-70-550 °C *	5,156 \pm 0,051
	dp-60-Tamb	1,135 \pm 0,024
	dp-60-200 °C	1,149 \pm 0,035
	DP-50-550 °C *	2,495 \pm 0,105
	DP-60-550 °C	2,647 \pm 0,121
Purín	dp-50-550 °C	5,677 \pm 0,066
	dp-60-550 °C	5,761 \pm 0,210
	DP-60-550 °C	5,763 \pm 0,205
	DP-50-550 °C *	5,969 \pm 0,087
	DP-50 diluido-550 °C	4,852 \pm 0,072
	DP-50 diluido-200 °C	2,277 \pm 0,020
	DP-50 diluido Tamb	2,189 \pm 0,265

Los experimentos marcados con un asterisco son aquellos de los que se ha realizado una réplica. Las abreviaturas dp y DP hacen referencia al tamaño de partícula siendo dp < 50 μ m en ambos residuos y DP 125-500 μ m y < 200 μ m para el lodo y purín, respectivamente. Los números 50, 60 y 70 se refieren al caudal de los gases empleados en el experimento en mLN/min y el término diluido quiere decir que dichos experimentos se realizaron con un 50 % de N₂ y el otro 50 % los gases. Por último 550 °C, 200 °C y Tamb se refiere a la temperatura a la que se llevó a cabo el experimento.

Si se observan los datos del porcentaje en azufre que tienen las muestras de origen y los datos del porcentaje después de los experimentos, se llega a la conclusión de que se produce una cierta retención porque contienen estas últimas más cantidad de azufre que la primeras. Para calcular la capacidad de adsorción de azufre de las cenizas, expresada en mg S adsorbidos por g de adsorbente, se han utilizado dos métodos diferentes; a partir de análisis elemental y a partir de análisis con el cromatógrafo.

3.2.1 Análisis elemental

En este método, la cantidad de azufre retenida se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$S \text{ adsorbido} \left(\frac{mg \text{ S adsorbido}}{g \text{ adsorbente}} \right) = \frac{(masa \text{ final} \times \% S \text{ final} - masa \text{ inicial} \times \% S \text{ inicial})}{g \text{ adsorbente}} \quad [\text{Ecuación 7}]$$

Donde masa final y masa inicial corresponde a la masa del sólido antes y después del experimento y g de adsorbente a la masa de cenizas utilizado a lo largo del mismo. Los porcentajes de azufre inicial y final son los hallados por análisis elemental de las muestras de origen y de las cenizas después del correspondiente experimento (**Tabla 2** y **Tabla 8**, respectivamente). Para expresar el resultado final en mg S adsorbido/g adsorbente es necesario multiplicar la **Ecuación 7** por un factor de 10, para pasar de gramos de la masa final e inicial a miligramos y eliminar el porcentaje.

3.2.2 Análisis cromatográfico

Para hallar la cantidad de azufre retenida mediante el método en el que se usan los valores obtenidos a partir del cromatógrafo de gases se sigue el siguiente procedimiento.

Mediante el método de los trapecios se ha obtenido el área bajo la curva caudal H_2S vs tiempo, que corresponde al volumen total del gas H_2S que sale del reactor (V_{H_2S}), es decir, que no se ha adsorbido en el sólido (se mide con el cromatógrafo de gases en continuo). Mediante la ecuación de los gases ideales en condiciones normales se pueden calcular los moles de H_2S correspondientes según la **Ecuación 8**.

$$n_{H_2S}(mmol) = P(atm) \times \frac{V_{H_2S}(mLN)}{R \left(\frac{atm \times mL}{mmol \times K} \right) \times T(K)} \quad [\text{Ecuación 8}]$$

Donde P y T es la presión y temperatura en condiciones normales, respectivamente y R es la constante de los gases ideales.

De la misma manera se calculan los moles de COS que se forman durante el experimento y que se analizan con el cromatógrafo de gases.

$$n_{COS}(mmol) = P(atm) \times \frac{V_{COS}(mLN)}{R \left(\frac{atm \times mL}{mmol \times K} \right) \times T(K)} \quad [\text{Ecuación 9}]$$

Una vez obtenidos los moles de H₂S y de COS a la salida, la suma serán los mmoles de S que salen del reactor. Se calculan los miligramos de S totales que hay en la salida de los gases.

$$n_S = n_{H_2S} + n_{COS} \quad [\text{Ecuación 10}]$$

$$mg\ S = n_S \times \frac{32\ mg\ S}{1\ mmol\ S} \quad [\text{Ecuación 11}]$$

Se calculan de la misma manera los mmoles de H₂S y COS que salen del reactor en los experimentos a vacío (blanco).

A partir de estos valores se calcula la cantidad de azufre retenido por gramo de adsorbente:

$$\begin{aligned} S\ adsorbido \left(\frac{mg\ S\ adsorbido}{g\ adsorbente} \right) \\ = \frac{mg\ S\ blanco - mg\ S\ no\ retenido}{g\ adsorbente} \quad [\text{Ecuación 12}] \end{aligned}$$

Donde mg S blanco es la cantidad de azufre no retenida en un experimento vacío a una temperatura y caudal dados, es decir, en un experimento en el que no se han colocado cenizas en el interior del reactor.

Los resultados de los cálculos anteriores se recogen en la **Tabla 9**.

Tabla 9. Valores de azufre retenido por análisis elemental y valores esperados de adsorción de azufre a partir de análisis cromatográfico.

Experimento	Materia prima	Temperatura (°C)	Caudal (mLN/min)	Tamaño de partícula	Azufre adsorbido por análisis elemental (mg S/g cenizas)	Contenido en azufre esperado (mg S/g cenizas)
1	Lodo	550	50	DP	18,501	29,841
2		550	50	dp	26,740	39,280
3		550	60	DP	20,270	14,946
4		550	60	dp	41,331	65,122
5		550	70	dp	41,497	34,055
6		200	60	dp	0,690	--
7		30	60	dp	0,456	1,452
8	Purín	550	50	dp	36,470	29,637
9		550	60	dp	36,243	36,194
10		550	50	DP	33,690	24,513
11		550	60	DP	28,986	28,874
12		550	50 diluido	DP	22,520	40,643
13		200	50 diluido	DP	-3,230	--
14		30	50 diluido	DP	-3,867	1,454

Tal y como se puede observar en la **Tabla 9**, en los experimentos a 200 °C tanto de lodo con el diámetro de partícula < 50 µm y un caudal de 60 mLN/min como de purín con tamaño de partícula < 200 µm y un caudal de 50 mLN/min diluido con N₂ no aparece el valor de la cantidad esperada de azufre retenido puesto que no se realizaron los correspondientes experimentos en vacío a esa temperatura al observarse que la cantidad retenida era prácticamente nula.

Por otro lado, se observan diferencias significativas entre los valores esperados y los valores calculados a partir de análisis elemental. Son más fiables los obtenidos por análisis elemental puesto que los análisis del cromatógrafo se realizan cada dos minutos y se pierde parte de la información. Además, es posible que otros gases que contienen azufre se formen durante la desulfuración y no se detecten con el cromatógrafo, explicándose así esa diferencia entre los valores.

Además, los resultados obtenidos en los experimentos a 550 °C son mucho más favorables que a temperaturas más bajas a las que las cantidades retenidas son despreciables o incluso negativas. Los valores diferentes entre lodo y purín y entre los diferentes diámetros de partícula se pueden achacar a la diferencia de las composiciones de las cenizas.

3.3 Caracterización cualitativa de las cenizas

Se han realizado análisis como la espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y la microscopía electrónica de barrido en emisión de campo (FESEM-EDX) para la caracterización de las superficies de las partículas.

3.3.1 XPS

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) es una técnica de caracterización muy usada en los últimos años para investigar las propiedades químicas de las especies presentes en la superficie de la muestra. Se analiza la composición y las estructuras electrónicas de las superficies sólidas [28]. Puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos excepto H y He y conocer sus estados de oxidación. Estas medidas se han llevado a cabo en el Servicio de Microscopía Electrónica de Materiales en la Universidad de Zaragoza.

Para realizar este análisis se han usado cenizas de los siguientes experimentos: dp-60-550 °C y DP-60-550 °C (en lodos) y dp-50-550 °C, DP-50-550 °C y DP-50 diluido-550 °C (en purín), así como las cenizas antes de los experimentos de retención para ambos tamaños.

En este análisis se realiza en primer lugar un barrido general de energías para localizar qué elementos hay presentes en la muestra. En todas las muestras se localizan los mismos elementos en diferentes proporciones. Se puede ver un ejemplo del barrido general en la **Figura 5** del **Anexo V**. En la **Tabla 10** se muestra la cuantificación elemental relativa (% atómico) para el S, Fe y Ca en la superficie de las muestras. En la tabla se puede observar que la cantidad de azufre aumenta en todos los experimentos de retención, siendo mayor el aumento para el lodo de tamaño pequeño con un caudal de 60 mLN/min. Para el lodo se tiene un aumento mucho menor con el tamaño grande que con el pequeño, sin embargo en el caso del purín no se observan diferencias significativas entre los dos tamaños. Estos resultados apoyan los resultados obtenidos previamente.

Tabla 10. Composición superficial de las muestras analizadas.

Muestra	Ca (% en peso)	Fe (% en peso)	S (% en peso)
Lodo dp-60-550 °C	7,65	4,22	2,41
Lodo DP-60-550 °C	10,25	2,72	0,98
Lodo dp	7,27	4,65	0,83
Lodo DP	11,04	2,98	0,53
Purín dp-50-550 °C	10,83	1,23	1,83
Purín DP-50-550 °C	10,88	1,35	2,03
Purín DP-50 diluido-550 °C	11,36	1,44	2,04
Purín dp	11,40	1,16	1,50
Purín DP	10,04	1,27	1,15

Una vez identificados los elementos presentes se realiza un barrido en detalle de los elementos que interesen, en este caso Fe, Ca y S. Las gráficas obtenidas se muestran en el **Anexo V**. Estos resultados indican que existen algunas diferencias en los estados de oxidación entre las diferentes muestras. En el caso del Ca no se observa más que una especie. Sin embargo es difícil identificar de qué compuesto puede tratarse ya que las energías de enlace de los posibles compuestos (CaO, CaCO₃, CaSO₄) están muy

cercanas. En los espectros del Fe sí pueden observarse varias especies. En las cenizas antes del proceso de retención de H_2S se pueden observar dos especies, que seguramente correspondan con el Fe_2O_3 y con algún sulfato de hierro. Tras los experimentos se observan las mismas especies, salvo en el caso de las cenizas de lodo de tamaño pequeño con un caudal de 60 mLN/min en el que puede verse otra especie, que corresponde con el sulfuro de hierro (FeS). Esta última especie presenta un pico muy pequeño que solo es visible en aquel experimento en el que la retención ha sido mayor. Por último, si se analizan los espectros para el S también se pueden observar varias especies. Para ambos materiales y ambos tamaños solo se observa una especie de azufre antes de realizar los experimentos de retención, la especie identificada a esta energía de enlace corresponde con la forma SO_4^{2-} (sulfatos). Las cenizas analizadas tras los experimentos presentan otra especie de azufre menos oxidada correspondiente a S^{2-} (sulfuros metálicos), como era de esperar. El mayor cambio se encuentra cuando se usan las cenizas pequeñas con un caudal de 60 mLN/min, y de nuevo no se aprecian diferencias significativas para el caso de las cenizas de purín.

3.3.2 FESEM-EDX

La microscopía electrónica de barrido en emisión de campo (FESEM-EDX) proporciona información sobre la morfología de la superficie y de las composiciones elementales [29]. Sirve para hallar la composición de una muestra en distintos puntos de ella. Es ligeramente más penetrante que la anterior, análisis XPS. Se ha realizado en el Servicio de Microscopía Electrónica de Materiales en la Universidad de Zaragoza.

Este análisis ya ha sido estudiado por otros autores para la retención del H_2S , y se encontró que el azufre en los lodos quedaba retenido mayoritariamente en forma de sulfuros o sulfatos de hierro [11].

Se han llevado a cabo análisis FESEM-EDX de las cenizas de los siguientes experimentos: dp-60-550 °C y DP-60-550 °C (en lodos) y dp-50-550 °C, DP-50-550 °C y DP-50 diluido-550 °C (en purín). Los barridos generales de las partículas de cada muestra se muestran en el **Anexo VI**.

Observando las imágenes se concluyó que las partículas más grises y mates contienen mayor cantidad de oxígeno y silicio y las que más brillan contienen más

hierro. Tanto en las muestras de lodo como en las de purín se observa claramente la diferencia de tamaños de partícula.

Se analizó la composición de diferentes partículas en cada una de las muestras y en todos los casos se encontró que aquellos puntos en los que la cantidad de azufre era mayor correspondían con los de mayor contenido en hierro y/o calcio. Ver **Anexo VI**.

Además se realizó un barrido en una partícula determinada de cada muestra y se creó un mapa en color representando cada elemento (O, S, Fe o Ca) con un color diferente, que se muestran en la **Figura 20**.

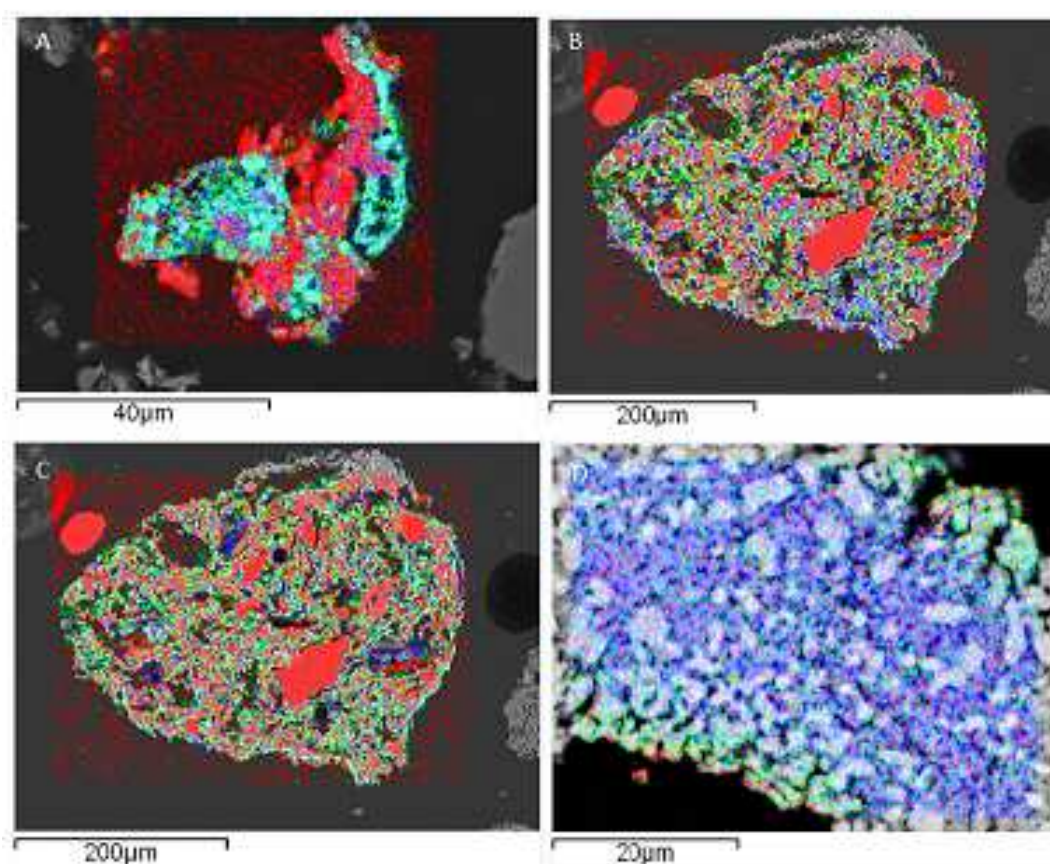


Figura 20. Imágenes SEM en color de varias muestras.

A: L-dp-60-550 °C; O (rojo) – S (verde) – Fe (azul). **B:** L-DP-60-550 °C; O (rojo) – S (verde) – Ca (azul). **C:** L-DP-60-550 °C; O (rojo) – S (verde) – Fe (azul). **D:** P-DP-50 diluido-550 °C; O (rojo) – S (verde) – Ca (azul).

En la primera imagen (A) se diferencian claramente partes sin reaccionar en las que se localizan el oxígeno y el hierro (óxido de hierro) y otras partes en las que reacciona el azufre con el hierro. Atendiendo a las imágenes B y C, los colores aparecen

más dispersos, con menor cantidad de S, concluyéndose que las partículas de mayor tamaño retienen menos. Además, se observa que el azufre es capaz de reaccionar también con el calcio, no sólo con el hierro. En la imagen D se localiza el calcio junto con el azufre observándose además pequeñas cantidades de oxígeno.

3.4 Equilibrio termodinámico

HSC Chemistry es un software diseñado para la realización de numerosos tipos de cálculos con reacciones químicas y equilibrios, como por ejemplo: balances de materia y calor, cálculos de pérdida de calor, composiciones de equilibrio, diagramas de fase, y diagramas de entalpía, entropía y energía de Gibbs [30].

El nombre del programa se debe a que todas las opciones de cálculo utilizan la misma base de datos, la cual contiene datos de entalpía, entropía y capacidad calorífica para más de 17.000 especies químicas [30].

Este software permite al usuario simular procesos, reacciones químicas o la cinética de la reacción basándose en las propiedades termoquímicas mencionadas. Sin embargo, el método no tiene en cuenta otros factores importantes como la transferencia de masa y calor [30]. En cualquier caso, permite obtener fácilmente información útil para desarrollar nuevos procesos químicos e incluso mejorar los anteriores.

En este trabajo se ha utilizado el módulo de composiciones en equilibrio. Este módulo permite calcular composiciones de equilibrio heterogéneo de muchos componentes. El usuario simplemente tiene que especificar el sistema de reacción, con sus fases y especies y sus correspondientes cantidades y temperaturas. Este programa calcula las cantidades de productos en el equilibrio en condiciones isotérmicas e isobáricas.

La composición de equilibrio se calcula utilizando las herramientas GIBBS o SOLGASMIX que usan el método de minimización de la energía de Gibbs. Posteriormente el programa lee los resultados y se realizan gráficos de las configuraciones de equilibrio estimadas [30].

Se ha realizado un estudio simplificado para dos casos en particular (L-dp-60 y P-DP-50), teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los experimentos de retención.

En el caso del lodo se ha visto que retiene más con diámetro pequeño ($< 50 \mu\text{m}$) a 60 mLN/min y a 550 °C. Para el purín, debido a que retiene muy poco con ambos tamaños de partícula y para cualquier caudal, se ha escogido la distribución de tamaños de partícula $< 200 \mu\text{m}$, un caudal de 50 mLN/min y a 550 °C. Para que el software HSC Chemistry muestre los resultados de equilibrio es necesario introducir unos parámetros de entrada como la temperatura, la presión, la composición y caudal del gas, la composición y la masa de las cenizas utilizadas en los experimentos reales y las especies que se espera que se formen. Se ha llevado a cabo con un tiempo de iteración de 3 min. Según los resultados obtenidos en el análisis ICP, los metales que predominan son hierro y calcio en los lodos y purines, respectivamente, por lo que en el software solo se han introducido especies con estos elementos. En cada iteración, la composición del gas de entrada es la misma y la del sólido al principio de cada iteración es la misma que la salida en la iteración anterior. A continuación, se muestran los resultados obtenidos para una temperatura de 550 °C. Los resultados para las otras dos temperaturas se detallan en el **Anexo VII**.

En las **Figuras 21 y 22** se representa la evolución de la composición en moles de compuestos sólidos y gaseosos, respectivamente, a 550 °C para el caso escogido del lodo. Por otro lado, en las **Figuras 23 y 24** se representa lo mismo para el caso del purín.

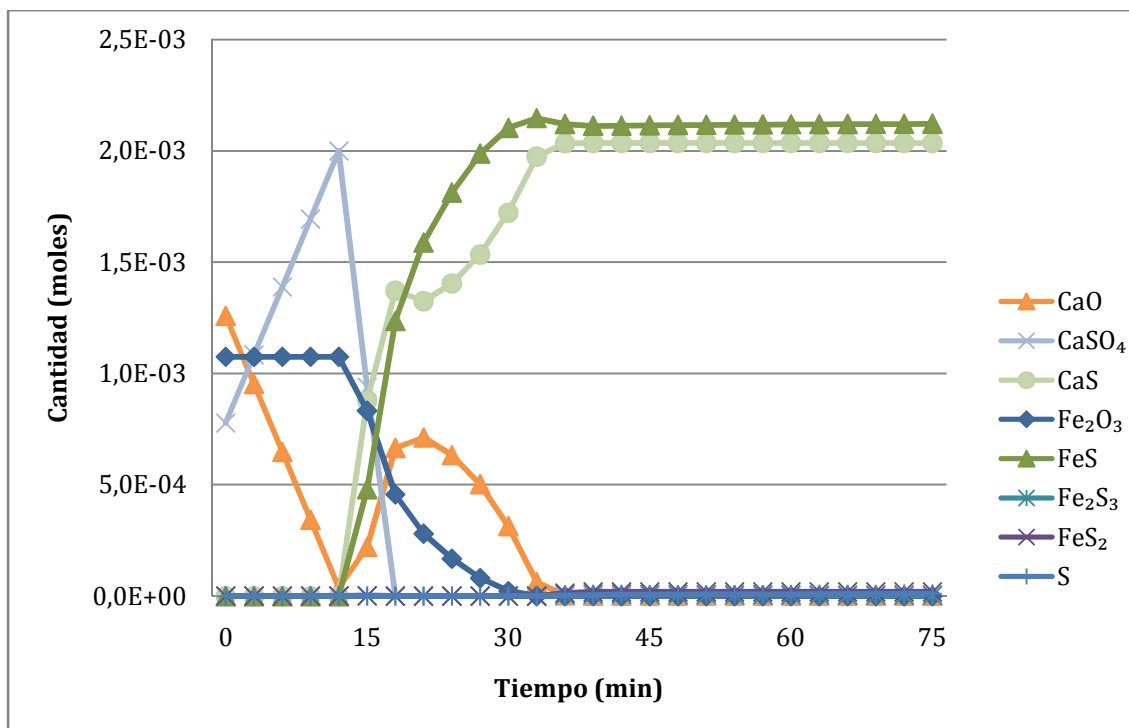


Figura 21. Variación de la cantidad de los sólidos con el tiempo a 550 °C en el caso del lodo.

En la **Figura 21**, se puede apreciar claramente que primero se forma el sulfato de calcio y, posteriormente, el óxido de calcio, mientras el sulfato desaparece. Además, en el momento en el que se empieza a formar el óxido de calcio también lo empieza a hacer el sulfuro de calcio. Con respecto al hierro, predomina la formación del sulfuro.

Parece que la especie de hierro que va a tender a formarse es FeS, especie que puede verse en el análisis XPS en el caso del experimento con cenizas de lodo de tamaño pequeño a un caudal de 60 mLN/min. Sin embargo, la especie de hierro que predomina en dicho análisis es el Fe III.

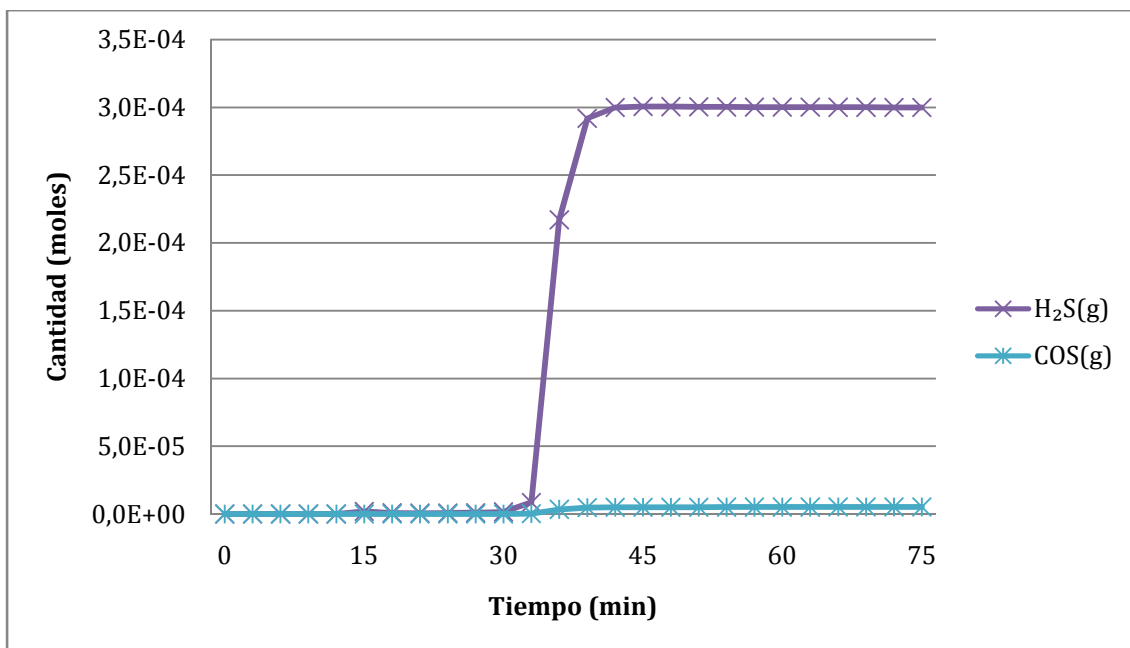


Figura 22. Variación de la cantidad de los compuestos gaseosos con el tiempo a 550 °C en el caso del lodo.

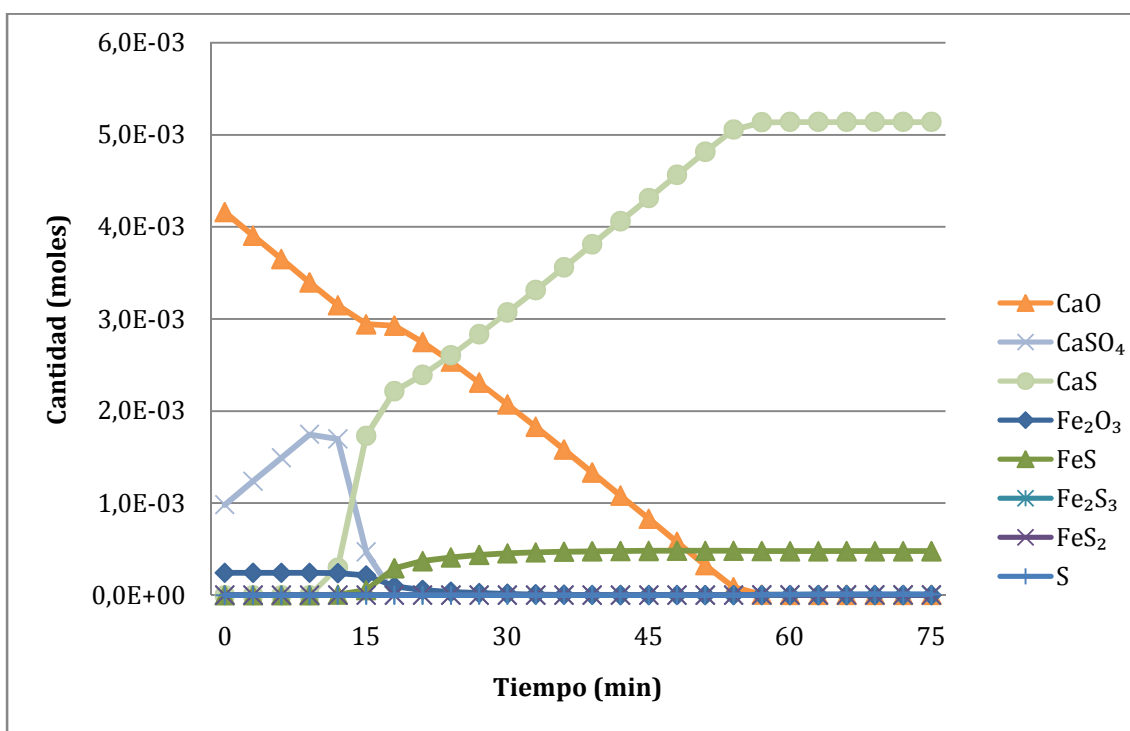


Figura 23. Variación de la cantidad de los sólidos con el tiempo a 550 °C en el caso del purín.

En la **Figura 23**, con respecto al purín, se observa que mientras desaparece el óxido de calcio y el sulfato de calcio se va formando el sulfuro de calcio. Una diferencia

destacable con respecto del lodo es, que se forma mucha cantidad de especies con calcio y poca cantidad con especies de hierro. Este hecho se puede comprobar en el análisis FESEM-EDX en el que se observa que los puntos con mayor cantidad de azufre coinciden con los de mayor cantidad de calcio, encontrándose alguno con hierro también.

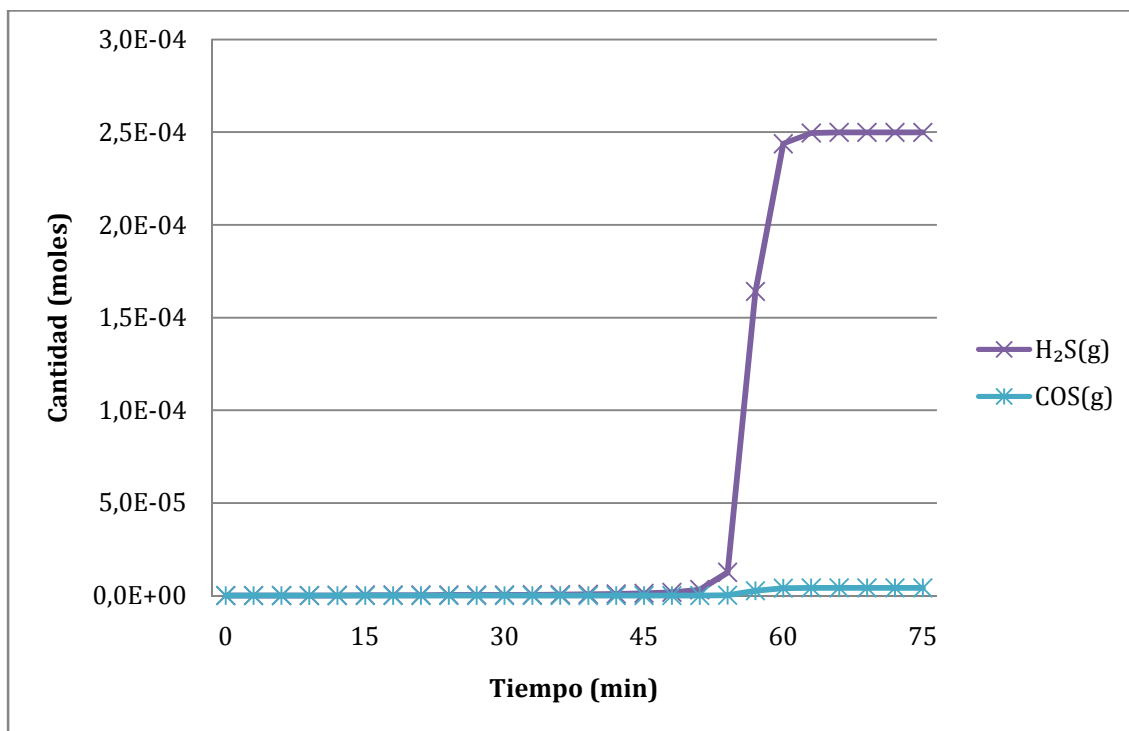


Figura 24. Variación de la cantidad de los compuestos gaseosos con el tiempo a 550 °C en el caso del purín.

Si se observan las **Figuras 22 y 24**, el sulfuro de hidrógeno empieza a aparecer alrededor del minuto 30 para el caso del lodo y alrededor del minuto 55 en el purín. Asimismo, el COS se empieza a formar al mismo tiempo, respectivamente, en cada caso. Esta diferencia con lo obtenido en los experimentos se debe a que aún queda gran parte de los óxidos de hierro y calcio sin reaccionar (como se ha visto en el **apartado 3.3.2**) y a que no se han tenido en cuenta ni la cinética de las reacciones, ni los posibles problemas difusionales en el lecho.

4. Conclusiones

En el presente Trabajo de Fin de Grado se ha estudiado el comportamiento de sólidos procedentes de la pirólisis de purín y lodos de depuradora como posibles adsorbentes de sulfuro de hidrógeno.

El objetivo principal del Trabajo ha sido estudiar el efecto de algunas variables sobre la capacidad de adsorción, con el fin de encontrar las mejores condiciones de operación a escala de laboratorio y analizar la capacidad de desulfuración de los materiales escogidos. Las variables estudiadas han sido el tipo de ceniza empleado (resultado de la calcinación de los sólidos carbonosos obtenidos en la pirólisis de lodo de depuradora y purín), la temperatura a la que se lleva a cabo el experimento (temperatura ambiente, 200 °C y 550 °C), el diámetro de partícula (< 50 µm y 125-500 µm en el caso del lodo y < 50 µm y < 200 µm para el purín) y el caudal de gases introducido en el reactor durante los experimentos (50, 60 y 70 mLN/min en el caso del lodo y 50, 60 y 50 diluido para el caso del purín). La capacidad de adsorción se estudia mediante curvas de ruptura (concentración de H₂S en el gas de salida frente al tiempo) y analizando el S presente en el material antes y después de los experimentos de adsorción.

Respecto al lodo de depuradora, se ha observado que, para la distribución de tamaño de partícula 125-500 µm, no se encuentra una diferencia evidente en el comportamiento adsorbente para los caudales utilizados. Sin embargo, para la distribución < 50 µm se ha obtenido un mejor resultado a caudales más altos, lo cual puede significar que existe resistencia a la difusión externa a caudales bajos. Atendiendo a la cantidad de azufre medida en el sólido antes y después de los experimentos mediante análisis elemental, se corroboran dichos resultados. Por otro lado, la variable estudiada que más efecto presenta sobre la capacidad de adsorción del sulfuro de hidrógeno es la temperatura. Para un mismo caudal y diámetro de partícula, se consigue, con diferencia, un mejor comportamiento de adsorción a la temperatura de 550 °C que a temperaturas más bajas, con lo que se puede concluir que existe quimisorción, favorecida a altas temperaturas.

En el caso del purín, se ha observado que no existe influencia apreciable del tamaño de partícula para ambos caudales. Además, en todos los casos las cenizas se

saturan muy pronto y no se consigue observar un tiempo de ruptura, concluyéndose que en estas condiciones el comportamiento de adsorción no es adecuado. Con este hecho se corrobora que, en general, los lodos de depuradora se comportan mejor como adsorbentes de sulfuro de hidrógeno que los purines. Teniendo en cuenta lo anterior, se ha realizado un experimento reduciendo a la mitad la concentración de H_2S en el gas alimentado, consiguiendo mejores resultados. En cuanto a la influencia de la temperatura se han obtenido resultados mejores a la temperatura de 550 °C, mientras que a temperatura ambiente y a 200 °C se obtienen valores de retención muy similares, lo que apoya la conclusión ya obtenida con el lodo en cuanto a esta variable.

Como conclusión final, los experimentos en los que se han obtenido mejores valores de retención han sido purín, diámetro de partícula < 200 μm , caudal 50 mLN/min diluido y a 550 °C y lodo, diámetro de partícula < 50 μm , caudal de 60 mLN/min y a una temperatura de 550 °C, consiguiéndose observar el tiempo de ruptura mejor en este último. En general, se ha mostrado una peor desulfuración en el caso del purín. Algunas diferencias en la composición de ambos sólidos pueden explicar su comportamiento: una mayor concentración de compuestos de hierro favorece la capacidad adsorbente del material. En el caso del lodo con tamaños de partícula inferiores a 50 μm hay 119 mg Fe/g ceniza mientras que en el purín ninguno de los dos tamaños sobrepasan los 27 mg Fe/g ceniza. Además, los resultados de XPS muestran que buena parte del hierro contenido en los lodos se encuentra en forma de óxido, lo cual favorece la adsorción.

5. Bibliografía

- [1] M. F. Ripoll, "Purines: Tecnologías y Estrategias de Gestión," *Iberia Engineering*, Jornades Ambientals. Universitat de Barcelona. Contaminació Aigua Subsò. Barcelona, 2014.
- [2] "Producción y aprovechamiento actual de purines a nivel nacional y regional. Potencial desarrollo a corto y medio plazo" *KH Engineering*. Ludan Renewable Energy España.
- [3] "Proyecto demostrativo de gestión colectiva del purín en Aragón" 2011. Capítulo 3, Purín: Impacto medioambiental: Arturo Daudén Ibáñez.
- [4] D. Fytili and A. Zabaniotou, "Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods-a review" *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, vol. 12, pp. 116-140, 2008.
- [5] Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. "Lodos de depuración de aguas residuales. Calidad y evaluación ambiental". Disponible en: <http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacionambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujos/lodos-depuradora/#para6>.
- [6] "El plan gira: el programa de...lodos de depuradoras," 2006.
- [7] J. Werther and T. Ogada, "Sewage sludge combustion" *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 25, pp. 55-116, 1999.
- [8] Comisión Europea. Instituto de Estudios Tecnológicos Prospectivos (Sevilla), "Prevención y Control Integrado de la Contaminación (IPPC). Documento de Referencia sobre Mejores Técnicas Disponibles para Incineración de Residuos" 2006.
- [9] J. Codina. "Principales aspectos para una gestión correcta de los purines". Disponible en: https://www.3tres3.com/los-expertos-opinan/principales-aspectos-para-una-gestion-correcta-de-los-purines_332/.
- [10] X. Flotats, E. Campos, J. Palatsi, A. Bonmatí, "Digestión anaerobia de purines de cerdo y co-digestión con residuos de la industria alimentaria" 2001.
- [11] N. Gil-Lalaguna, J. L. Sánchez, M. B. Murillo, G. Gea, "Use of sewage sludge combustion ash and gasification ash for high-temperature desulphurization of different gas streams" *Fuel*, vol. 141, pp. 99-108, 2015.
- [12] P. Manara and A. Zabaniotou, "Towards sewage sludge based biofuels via thermochemical conversion-a review" *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, pp. 2566-2582, 2012.

- [13] N. Gil-Lalaguna, J. L. Sánchez, M. B. Murillo, E. Rodríguez, G. Gea, "Air-steam gasification of sewage sludge in a fluidized bed. Influence of some operating conditions" *Chemical Engineering Journal*, vol. 248, pp. 373-382, 2014.
- [14] A. M. Siefers, "A novel and cost-effective hydrogen sulfide removal technology using tire derived rubber particles" Doctoral thesis, Iowa State University, 2010.
- [15] Ö. Yildirim, A. A. Kiss, N. Hüser, K. Leßmann, E. Y. Kenig, "Reactive absorption in chemical process industry: A review on current activities" *Chemical Engineering Journal*, vol. 213, pp. 371-391, 2012.
- [16] Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA), "Sulfuro de Hidrógeno (H_2S)".
- [17] The International Volcanic Health Hazard Network. *Sulfuro de hidrógeno (H_2S)*. Disponible en: http://ivhhn.org/index.php?option=com_content&view=article&id=122.
- [18] Z. Abu El-Rub, E. A. Bramer, G. Brem, "Review of catalysts for tar elimination in biomass gasification processes" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, pp. 6911-6919, 2004.
- [19] G. García, E. Cascarosa, J. Ábrego, A. Gonzalo, J. L. Sánchez, "Use of different residues for high temperature desulphurisation of gasification gas" *Chemical Engineering Journal*, vol. 174, pp. 644-651, 2011.
- [20] A. Bagreev and T. J. Bandoz, "On the Mechanism of Hydrogen Sulfide Removal from Moist Air on Catalytic Carbonaceous Adsorbents" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, pp. 530-538, 2005/02/01 2005.
- [21] T. J. Bandoz, "On the Adsorption/Oxidation of Hydrogen Sulfide on Activated Carbons at Ambient Temperatures" *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 246, pp. 1-20, 2002.
- [22] L. Sigot, M. Fontseré Obis, H. Benbelkacem, P. Germain, G. Ducom, "Comparing the performance of a 13X zeolite and an impregnated activated carbon for H_2S removal from biogas to fuel an SOFC: Influence of water," *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 1-9, 2016.
- [23] Proyecto Live + Manev. Disponible en: <http://www.lifemanev.eu/> [Consultado: Mayo 2016].
- [24] J. A. Llanos Blasco and J. L. González. "Estación depuradora de aguas residuales de Butarque (Madrid)". *Revista de obras públicas*, pp.779-787, 1981.

- [25] Técnicas a utilizar. Análisis químico [AQ]. Disponible en: <http://www.ehu.eus/imacris/PIE06/web/AQ.htm>.
- [26] M. Atienza-Martínez, I. Fonts, L. Lázaro, J. Ceamanos, G. Gea, "Fast pyrolysis of torrefied sewage sludge in a fluidized bed reactor" *Chemical Engineering Journal*, vol. 259, pp. 467-480, 2015.
- [27] M. Abián, M. Cebrián, Á. Millera, R. Bilbao, M. U. Alzueta, "CS₂ and COS conversion under different combustion conditions" *Combustion and Flame*, vol. 162, pp. 2119-2127, 2015.
- [28] N. Pauly, F. Yubero, S. Tougaard, "Quantitative analysis of satellite structures in XPS spectra of gold and silver" *Applied surface science*, vol. 383, pp. 317-323, 2016.
- [29] Q. G. Zeng, G. X. Zhang, C. W. Leung, J. Zuo, "Studies of wall painting fragments from Kaiping Diaolou by SEM/EDX, micro Raman and FT-IR spectroscopy" *Microchemical journal*, vol. 96, pp. 330-336, 2010.
- [30] HSC Chemistry software manual, 2006.

Anexos

Anexo I. Consecuencias negativas de la mala gestión de lodos y purines

A continuación se explican las consecuencias medioambientales originadas por una mala gestión del purín. Estas pueden agruparse en:

- **Calentamiento global y emisión de gases de efecto invernadero:**

dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) y óxido nitroso (N_2O).

Según un análisis detallado de la producción porcina danesa, la producción de un kg de carne de cerdo genera unas emisiones equivalentes a 3,6 kg de CO_2 . Esta emisión es análoga a un recorrido de 10 km en coche. La producción de un cerdo equivaldría a una emisión de unos 288 kg de CO_2 y a un recorrido de 800 km en coche. Extrapolando estas cifras a la producción porcina aragonesa, de 10 millones de cerdos/año, las emisiones serían equivalentes a 8.000 millones de km.

Las emisiones de N_2O se producen por reacciones de nitrificación-desnitrificación y el CH_4 se produce por descomposición anaeróbica de la materia orgánica que contiene el purín.

- **Contaminación del agua y eutrofización:** la carga de nitratos y/o fosfatos en las aguas superficiales provoca la eutrofización; un proceso en el cuál se produce un crecimiento desmesurado de algas que tiene como resultado una deficiencia de oxígeno en el agua, originando la pérdida de biodiversidad y reduciendo la calidad del agua.

En la **Figura 1** se observa una imagen de unas aguas con eutrofización.



Figura 1. Efectos de la eutrofización en aguas.

- **Acidificación y volatilización de amoníaco:** cuando el amoníaco (NH_3) es liberado a la atmósfera se adsorbe rápidamente en las superficies. La fracción restante que no se adsorbe puede reaccionar rápidamente con compuestos ácidos (ácido nítrico o sulfúrico) para formar especies secundarias. También puede ser transportado por el viento y depositarse en otros ecosistemas. En el momento en el que se deposita en el suelo se transforma en NO_2 , con la correspondiente liberación de protones (H^+) que generan acidez. Por lo tanto, la volatilización del amoníaco puede afectar adversamente a los ecosistemas terrestres y acuáticos, alterando la biodiversidad, debido a la acidificación.
- **Contaminación de suelos y acumulación de fósforo (P) y metales pesados (Cu y Zn):** una buena parte del fósforo que ingiere el cerdo en la alimentación lo excreta, haciendo que se acumule en los suelos. Como consecuencia de ello, se anula el crecimiento óptimo de los cultivos y se reduce la capacidad del suelo de retener el P por adsorción, por lo que aumenta la probabilidad de que se contaminen los acuíferos. El cobre (Cu) y el cinc (Zn) se añaden a los piensos para ayudar al crecimiento y para prevenir las diarreas. La mayor parte no lo asimilan y se acumulan, por lo que conllevan riesgos de toxicidad para plantas y microorganismos.
- **Emisión de malos olores:** es un problema importante, que aparte de provocar una reducción de calidad de vida en muchas zonas rurales, puede generar problemas sociales debidos al impacto negativo en otras actividades económicas.
- **Riesgos sanitarios:** debido al gran crecimiento de la ganadería en los últimos años, se ha despertado una gran preocupación por la contaminación del agua y alimentos con patógenos presentes en el purín. Las partículas secundarias que se forman por las emisiones de amoníaco procedentes de la ganadería afectan a las vías respiratorias y al sistema cardiovascular.

En la **Figura 2** se muestran los principales problemas medioambientales del purín.

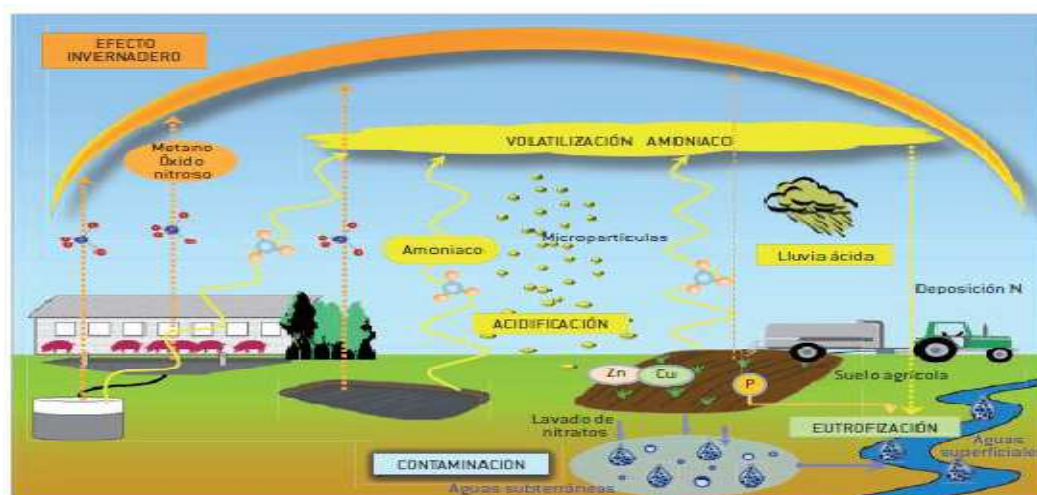


Figura 2. Problemas medioambientales del purín.

Los problemas relacionados con los lodos de depuradora se explican a continuación.

En primer lugar, la descomposición biológica de la materia orgánica de las aguas sin tratar consume oxígeno. Este motivo conlleva problemas para la vida acuática en zonas receptoras de estas aguas residuales. Además, dicha descomposición produce una gran cantidad de gases malolientes. En segundo lugar, los patógenos y los microorganismos de las aguas sin tratar son peligrosos para la salud humana porque pueden causar enfermedades, como por ejemplo problemas respiratorios. Los compuestos tóxicos que contienen, en especial los metales pesados, son un peligro tanto para las plantas como para los animales. Por último, puede haber un crecimiento incontrolado de plantas acuáticas debido a la presencia de nitratos y fosfatos.

Anexo II. Efectos negativos del sulfuro de hidrógeno

A continuación se muestra la **Tabla 1** donde se recogen los efectos negativos del sulfuro de hidrógeno en función de la concentración de su exposición.

Tabla 1. Efectos para la salud del sulfuro de hidrógeno según la concentración de la exposición.

Límite de exposición (ppm)	Efectos a la salud
0,008-0,2	Umbral respiratorio-se detecta olor a huevo podrido
20	Olor a fuga de gas Tolerancia durante algunas horas sin daño
20-50	Irritación ocular
50	Exposición prolongada puede causar faringitis o bronquitis
60	Exposición prolongada puede causar conjuntivitis y dolor de ojos
150+	Irritación del tracto respiratorio superior Sensación de pérdida de olfato
250	Edema pulmonar con riesgo de muerte
500	Muy peligroso, se debe evacuar antes de llegar a este nivel
1000	Pérdida de consciencia
1000-2000	Intoxicación aguda: los síntomas incluyen respiración agitada, angustia, náusea y vómito. Puede ser rápidamente seguido de pérdida de conciencia, coma y paro respiratorio
2000+	Pérdida inmediata de conciencia y alta probabilidad de muerte

Anexo III. Pruebas de temperatura en el controlador

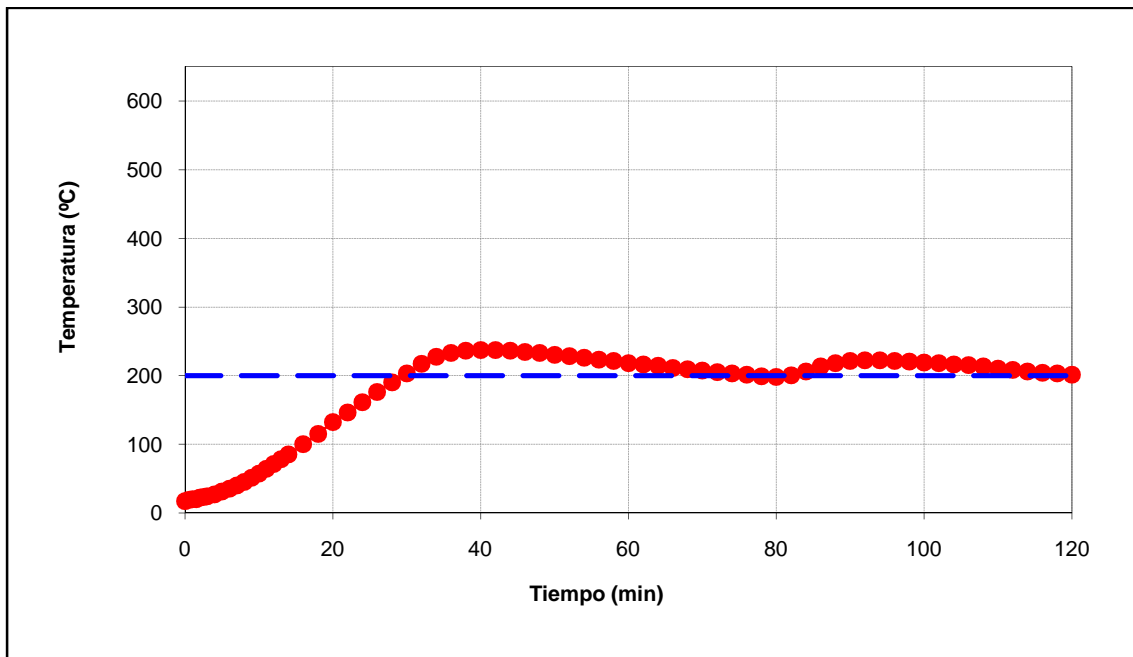


Figura 3. Prueba de la temperatura del controlador frente al tiempo con consigna de 200 °C.

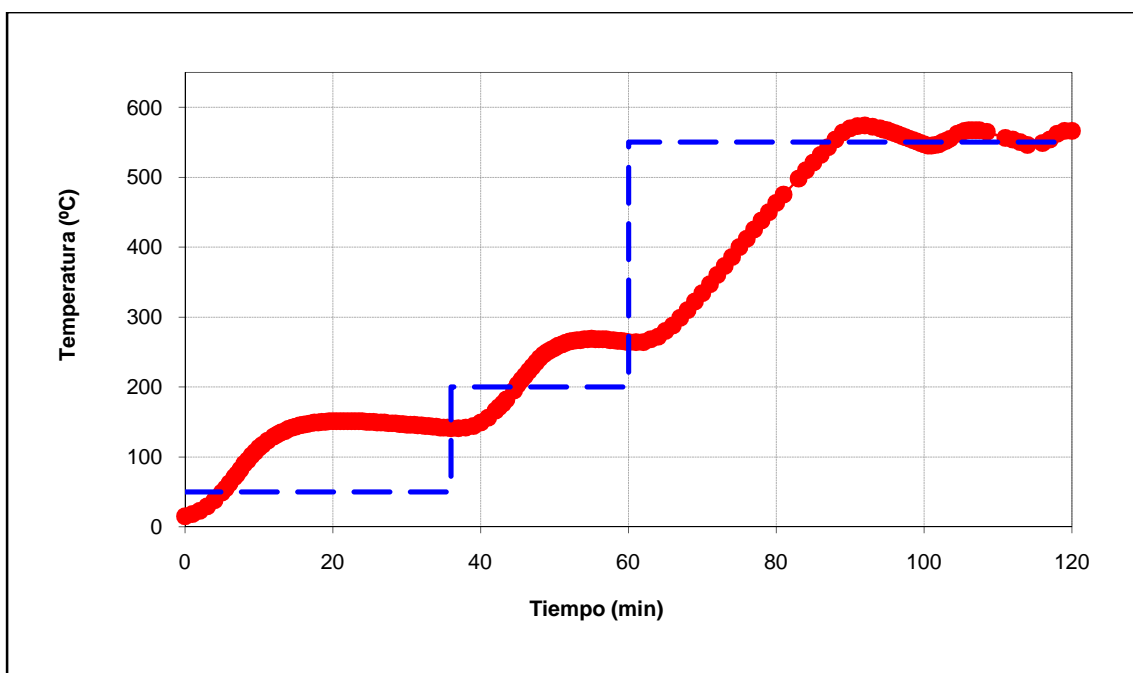


Figura 4. Prueba de la temperatura del controlador frente al tiempo con consigna de 550 °C.

Anexo IV. Experimentos de adsorción realizados

Tabla 2. Condiciones de los experimentos de adsorción realizados.

Experimento	Tipo de material	Tamaño de partícula (μm)	Caudal de gas (mLN/min)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1	Lodo	125-500	50	550
2	Lodo	125-500	50	550
3	Lodo	< 50	50	550
4	Lodo	125-500	60	550
5	Lodo	< 50	60	550
6	Lodo	< 50	70	550
7	Lodo	< 50	70	550
8	Lodo	< 50	60	200
9	Lodo	< 50	60	25
10	Purín	< 50	50	550
11	Purín	< 50	60	550
12	Purín	< 200	50	550
13	Purín	< 200	50	550
14	Purín	< 200	60	550
15	Purín	< 200	50 diluido	550
16	Purín	< 200	50 diluido	200
17	Purín	< 200	50 diluido	25
18	Blanco	--	50	550
19	Blanco	--	60	550
20	Blanco	--	70	550
21	Blanco	--	50 diluido	25
22	Blanco	--	50 diluido	200

Anexo V. Análisis XPS

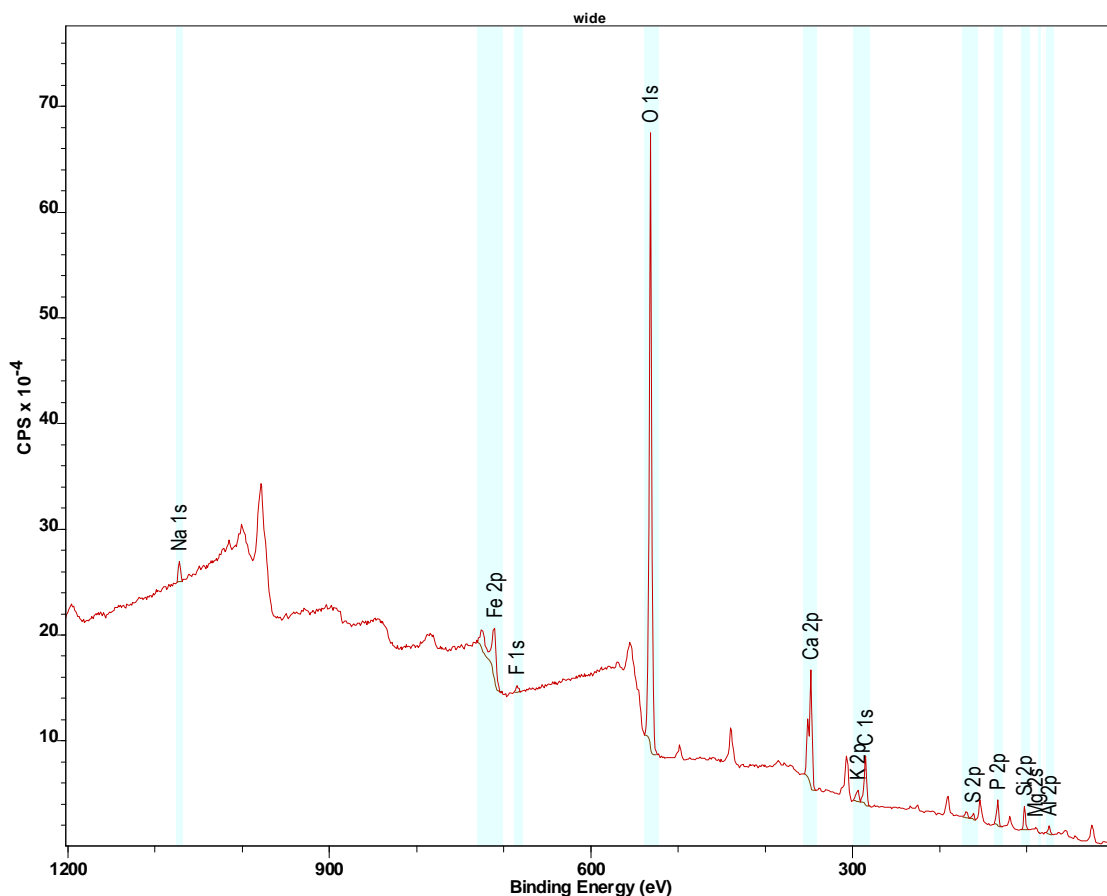


Figura 5. Barrido general para el experimento de lodo con tamaño pequeño a 60 mLN/min y 550 °C.

Las gráficas del Ca para todas las muestras presentan la misma forma y las mismas energías de enlace, en la **Figura 6** se muestra un ejemplo. En esta figura se observan 2 picos, esto es debido al doblete 2p, el pico mayor y de menor energía corresponde al 2p_{3/2} (2p⁺) y el de mayor energía al 2p_{1/2} (2p⁻). Este hecho va a ocurrir siempre que se analice el espectro correspondiente al orbital p, aunque en algunos casos ambos picos pueden juntarse.

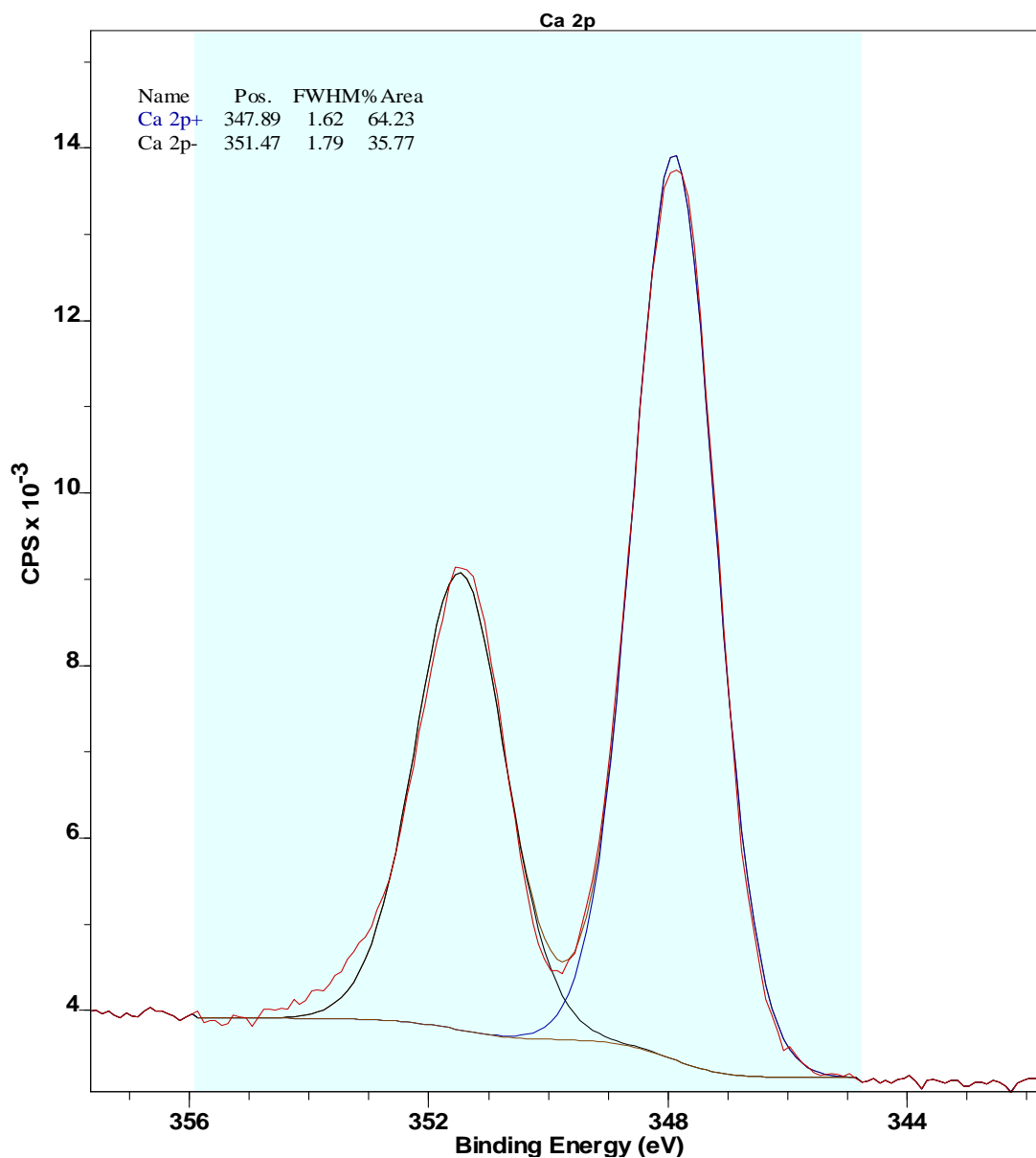


Figura 6. Análisis XPS del Ca.

Para el caso del hierro ocurre igual que en el calcio, en las **Figuras 7 y 8** se pueden observar dos picos correspondientes a los orbitales $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$. Sin embargo, en este caso sí que es posible distinguir varias especies (enumeradas entre paréntesis) bajo el pico $2p_{3/2}$. Se ha representado las gráficas del experimento con cenizas de lodo con el tamaño pequeño y caudal de 60 mLN/min y las cenizas de lodo pequeñas antes del experimento para observar la deferencia en las especies encontradas. El resto de gráficas presentan la misma forma y especies que las cenizas de lodo previas al experimento.

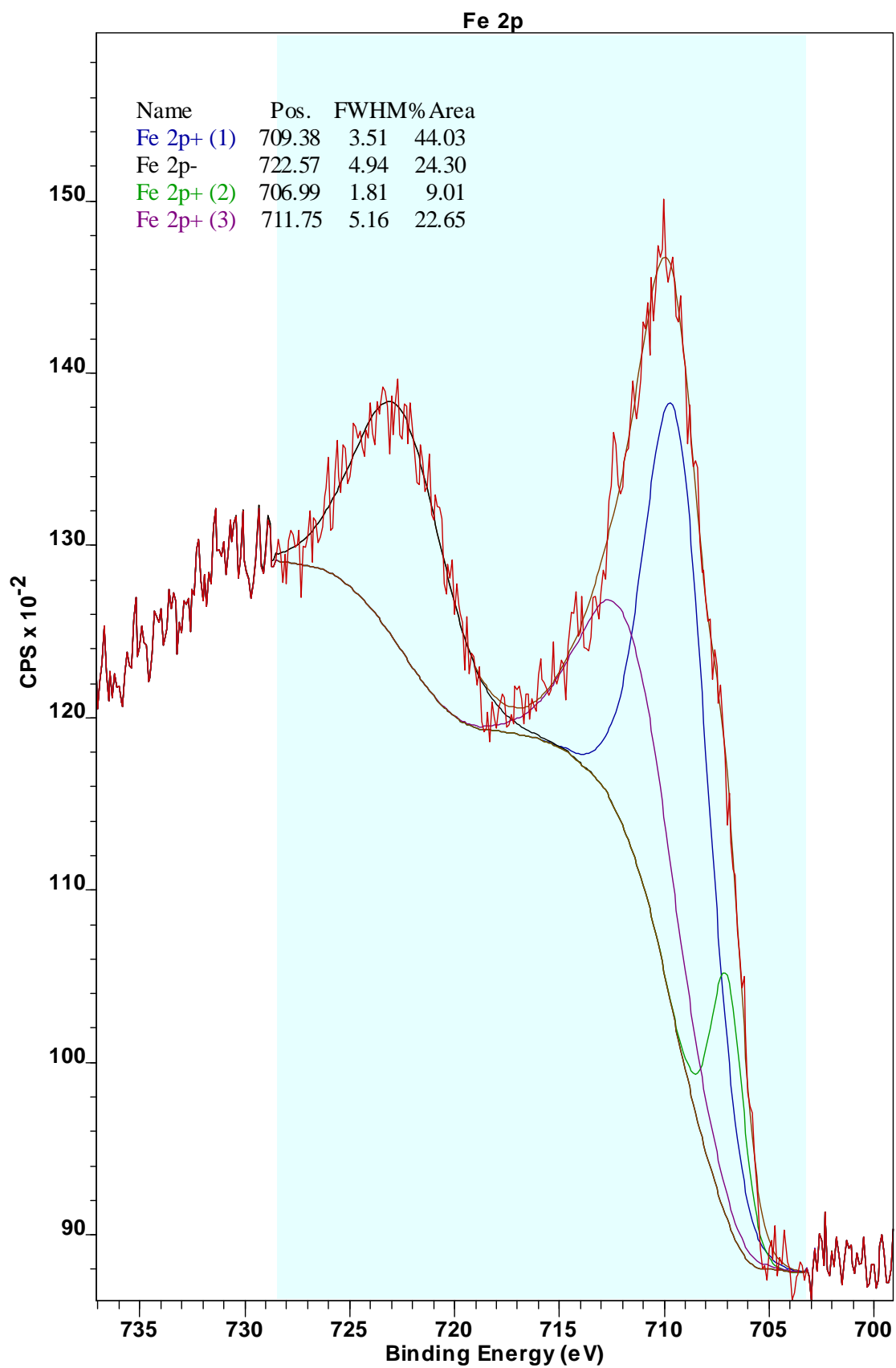


Figura 7. Análisis XPS del Fe para las cenizas de lodo tamaño < 50 μm a 60 mLN/min.

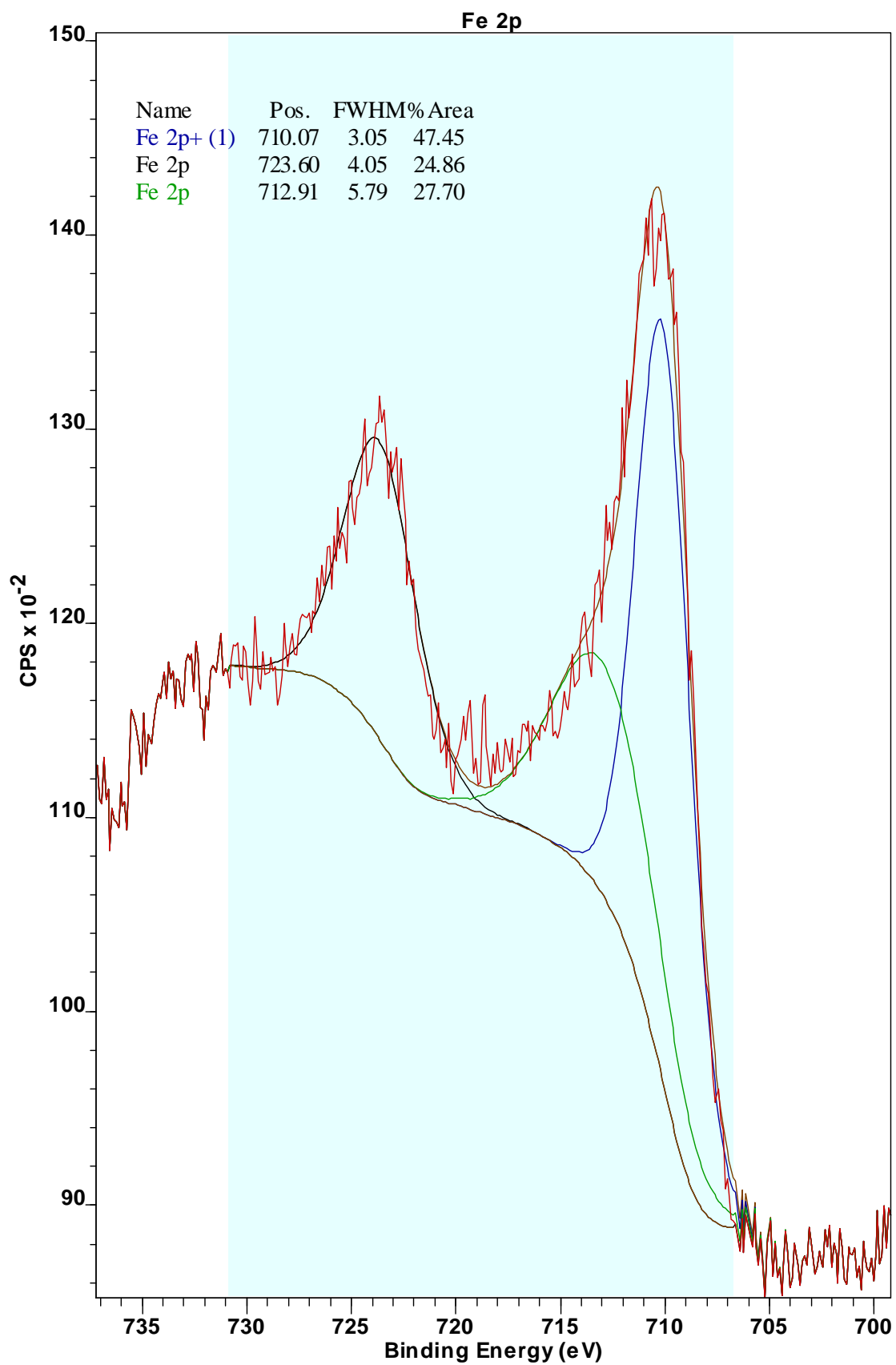


Figura 8. Análisis XPS del Fe para las cenizas de lodo tamaño < 50 μm antes del experimento.

En la **Figura 9** se representa el análisis XPS del S para las cenizas de lodo para ambos tamaños (CL_M3 para el tamaño pequeño y CL_M4 para las grandes) previas a los experimentos, y en la **Figura 10** ambos tamaños de las cenizas de purín (CP_M4 para el tamaño pequeño y CP_M5 para el tamaño grande) antes de los experimentos. En estas gráficas se observan dos picos, sin embargo el pico de energía más baja ($\sim 152\text{eV}$) es el pico correspondiente al orbital 2s del Si.

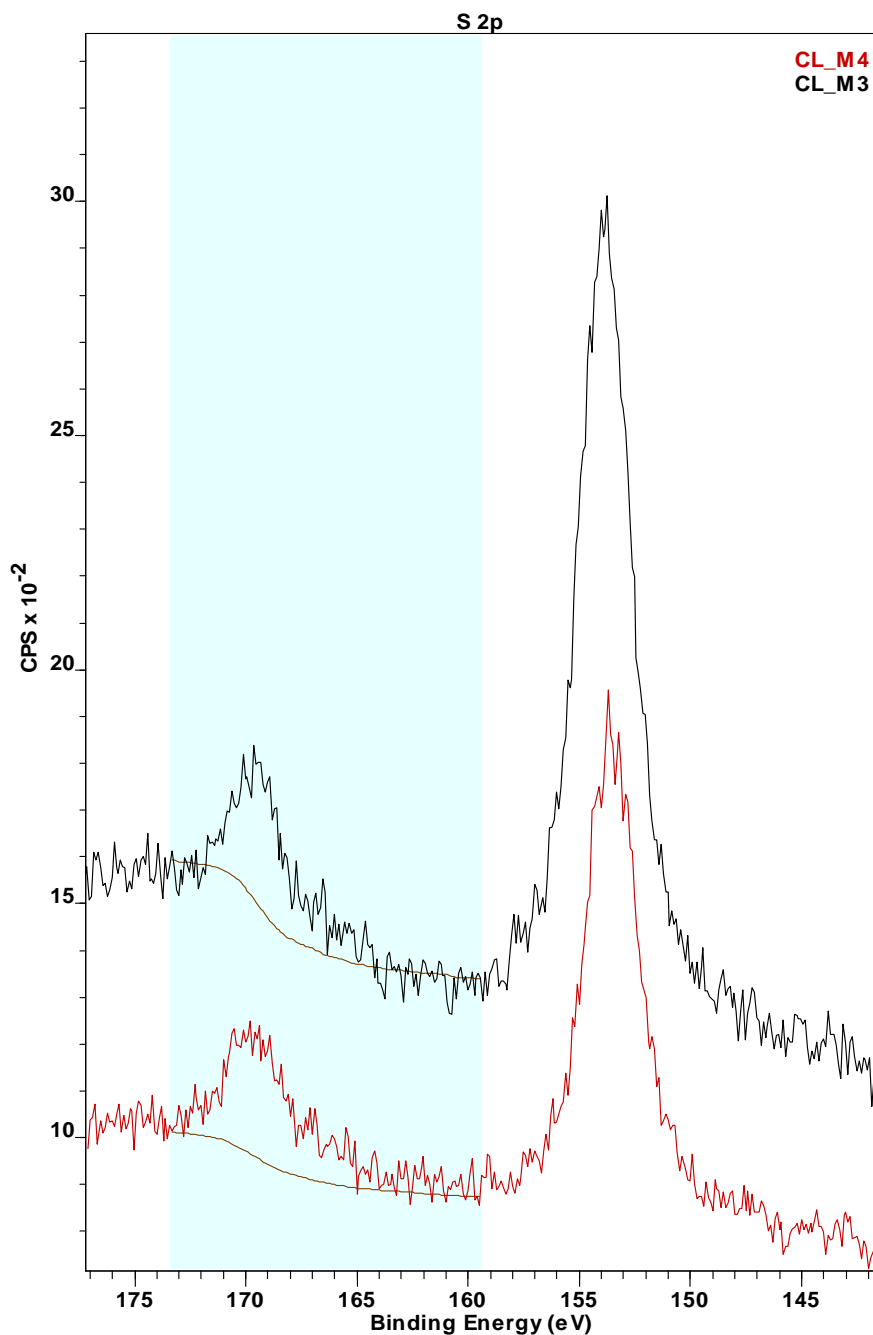


Figura 9. Análisis XPS del S para las cenizas de lodo tamaño $< 50\ \mu\text{m}$ (CL_M3) y $125\text{-}500\ \mu\text{m}$ (CL_M4) antes del experimento.

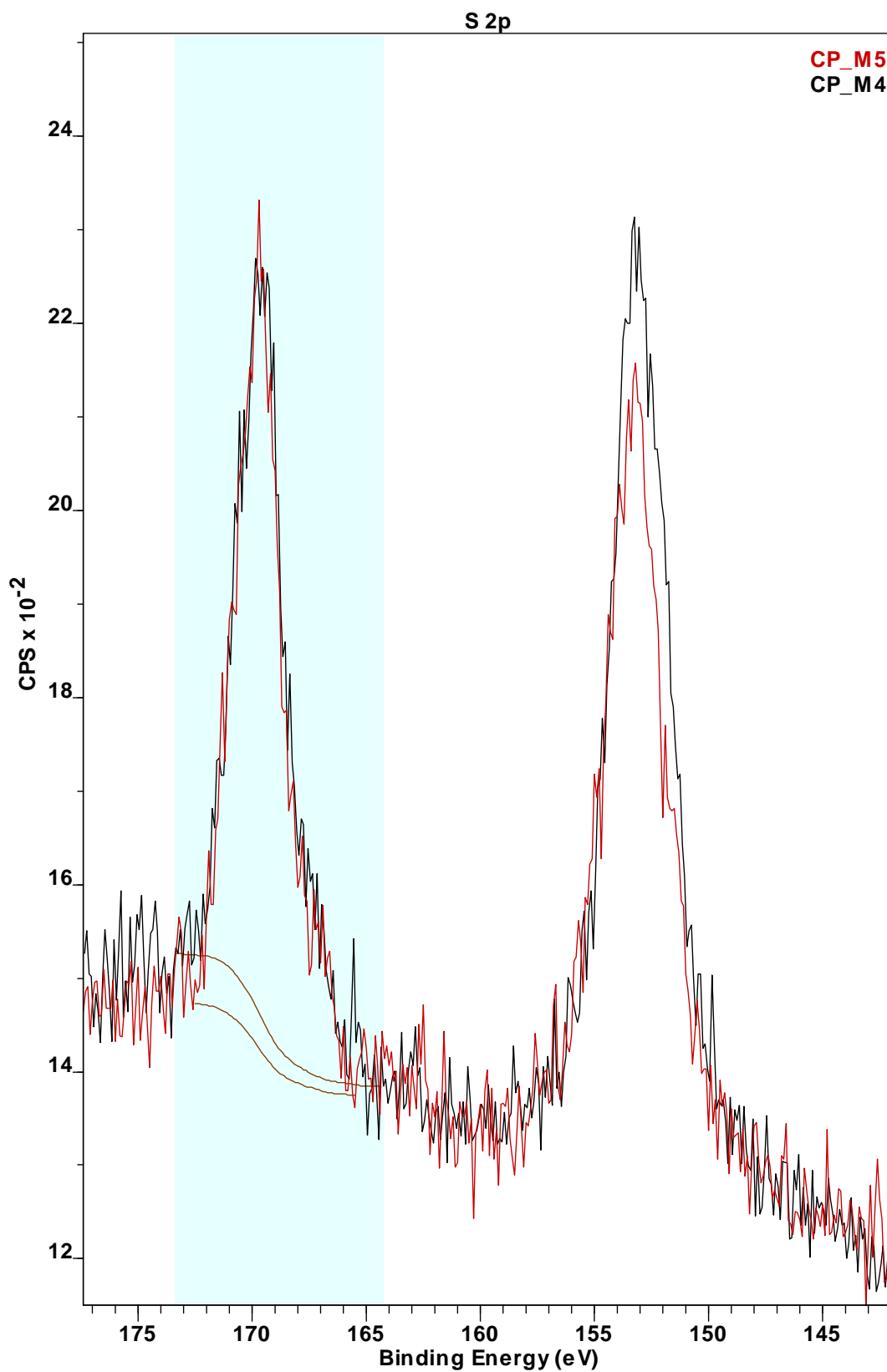


Figura 10. Análisis XPS del S para las cenizas de purín tamaño < 50 μm (CL_M4) y < 200 μm (CL_M5) antes del experimento.

En las siguientes figuras se presentan las gráficas para el S para las cenizas tras los experimentos.

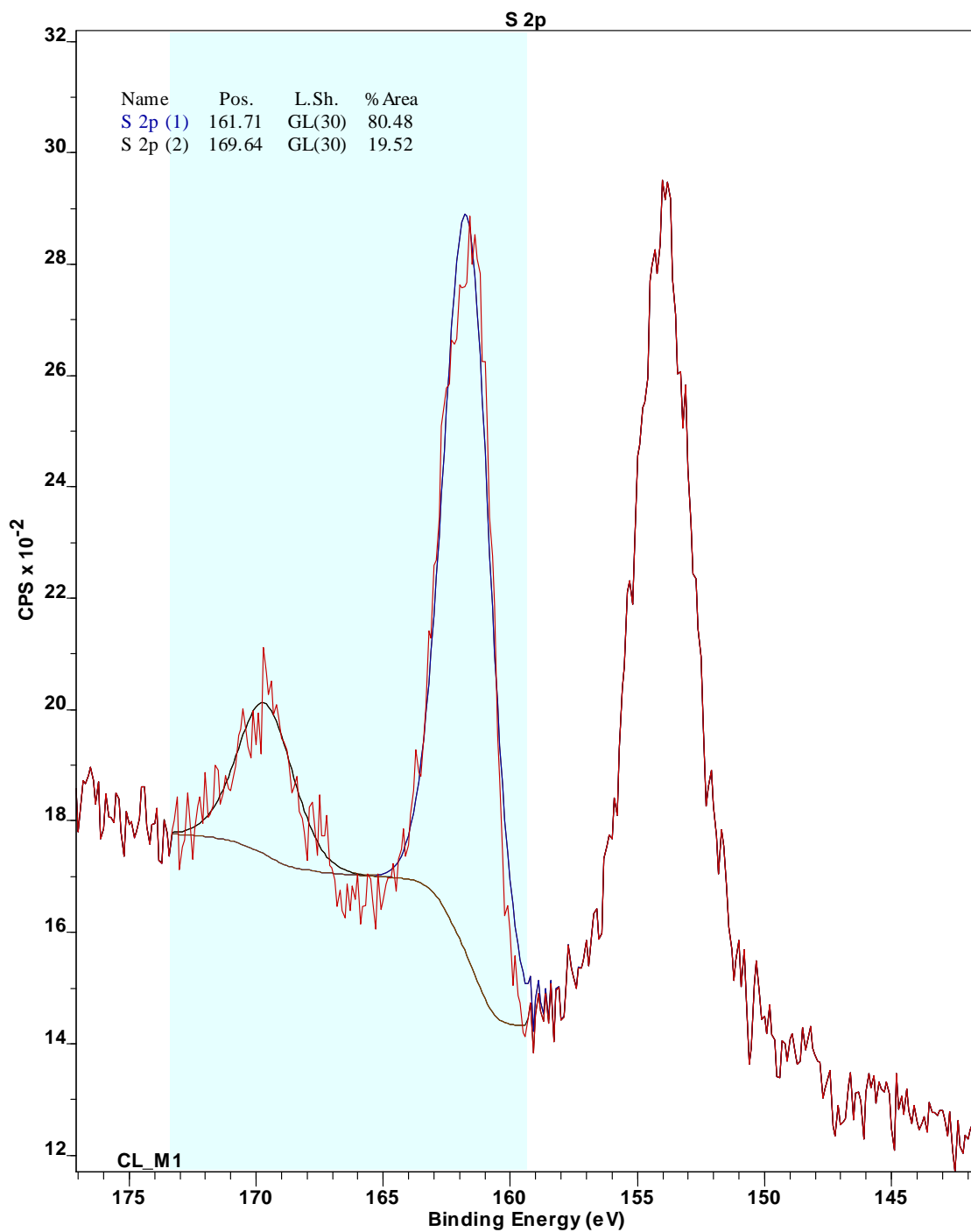


Figura 11. Análisis XPS del S para las cenizas de lodo diámetro < 50 μm a 60 mLN/min.

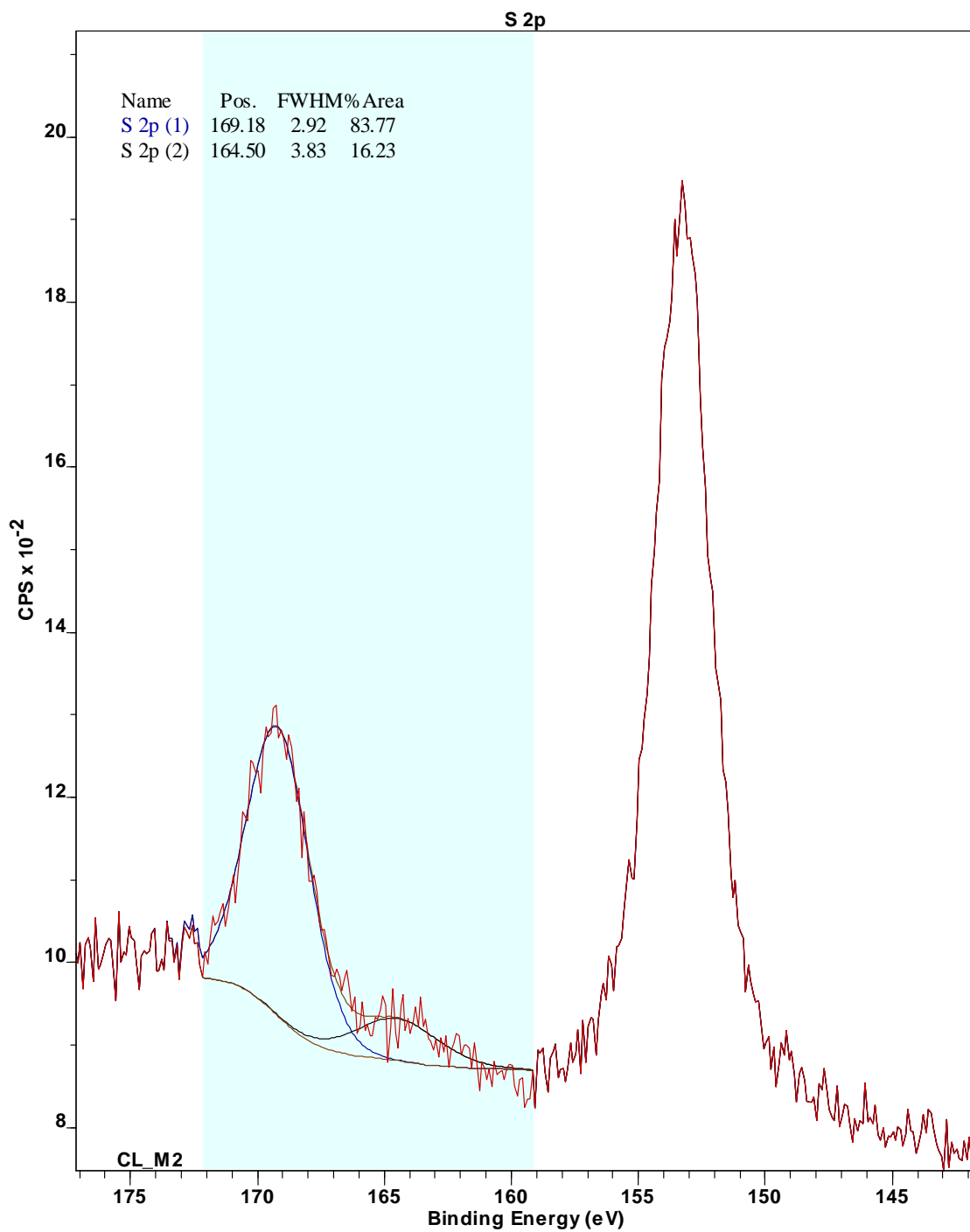


Figura 12. Análisis XPS del S para las cenizas de lodo diámetro 125-500 μm a 60 mLN/min.

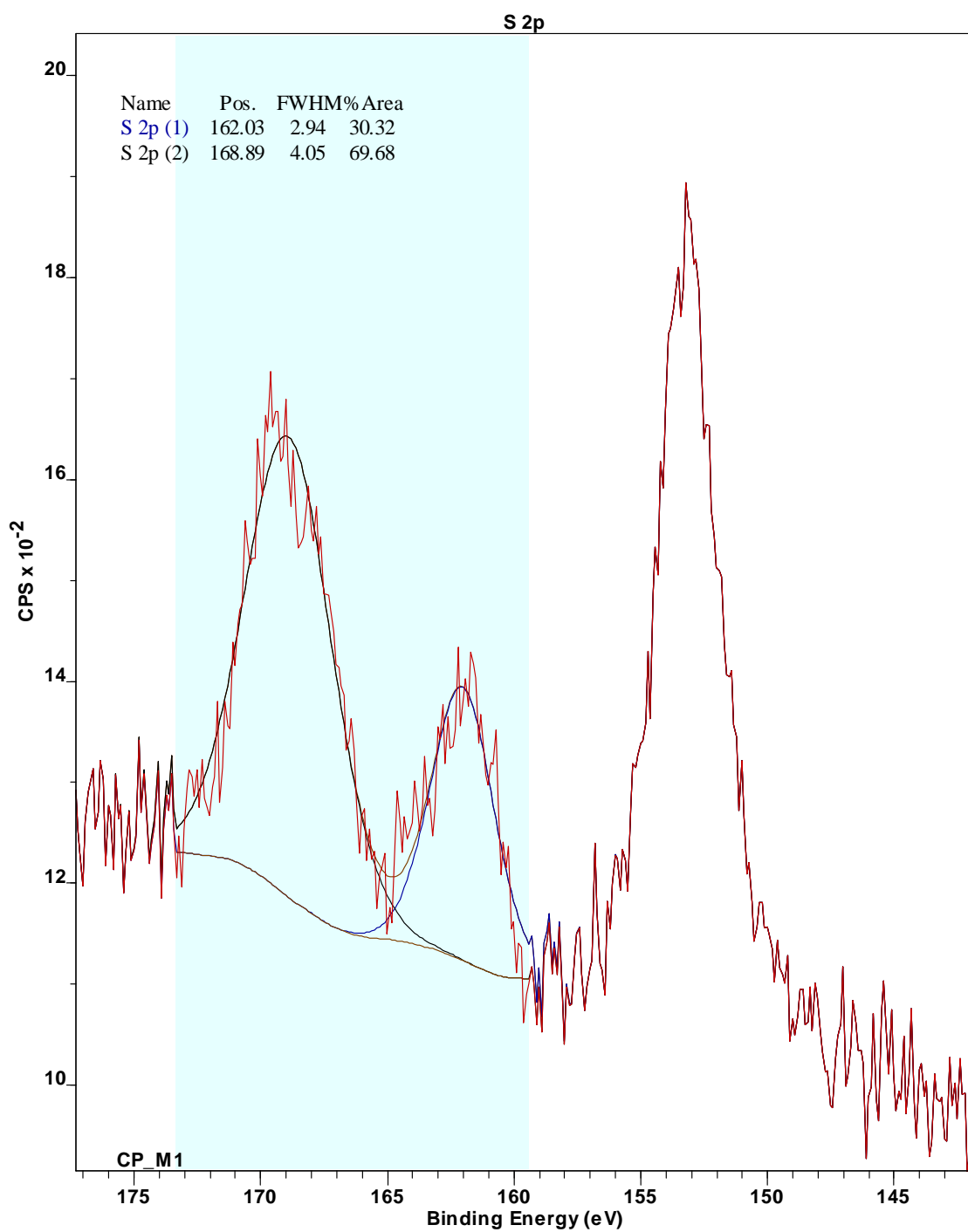


Figura 13. Análisis XPS del S para las cenizas de purín diámetro < 50 μm a 50 mLN/min.

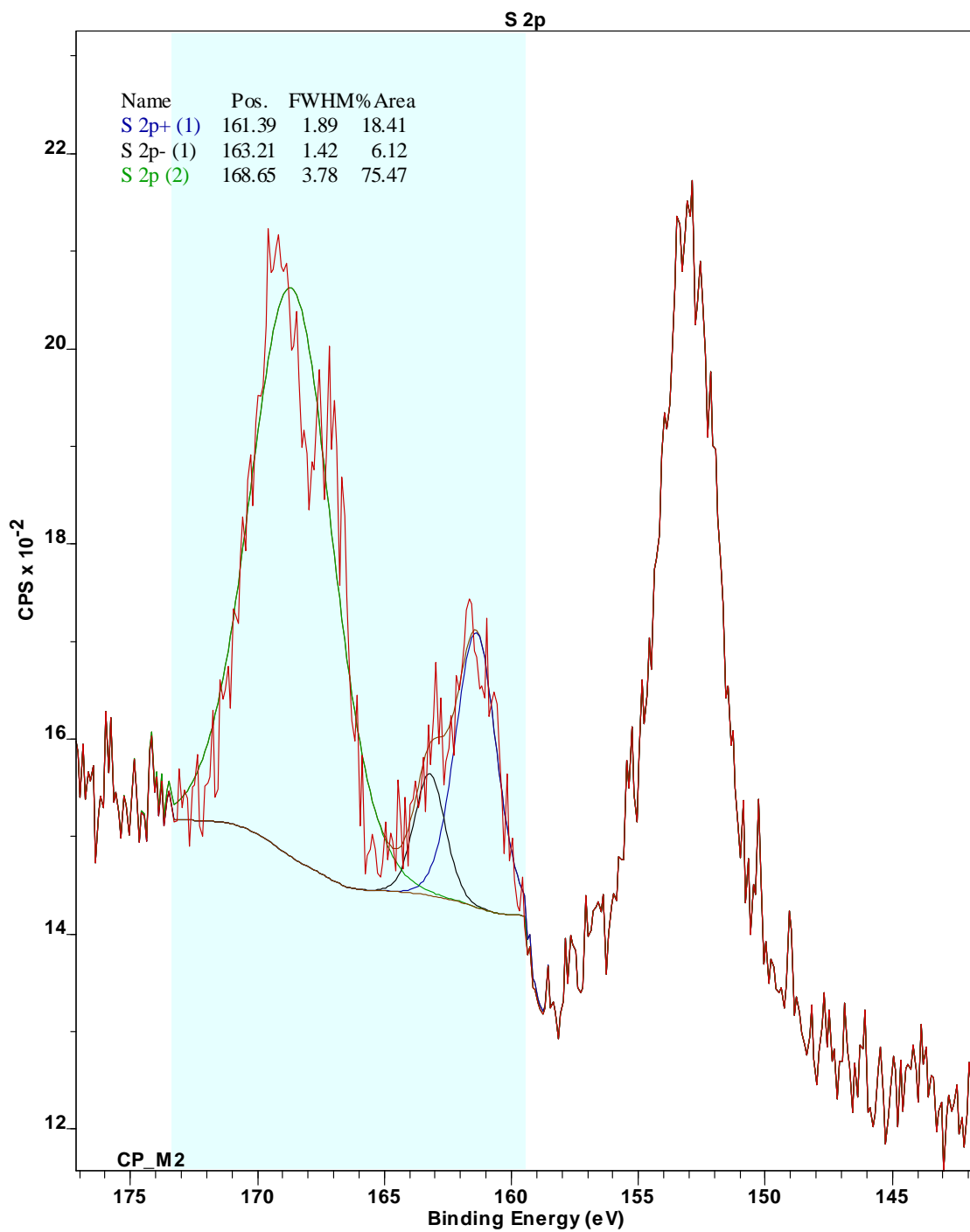


Figura 14. Análisis XPS del S para las cenizas de purín diámetro < 200 μm a 50 mLN/min.

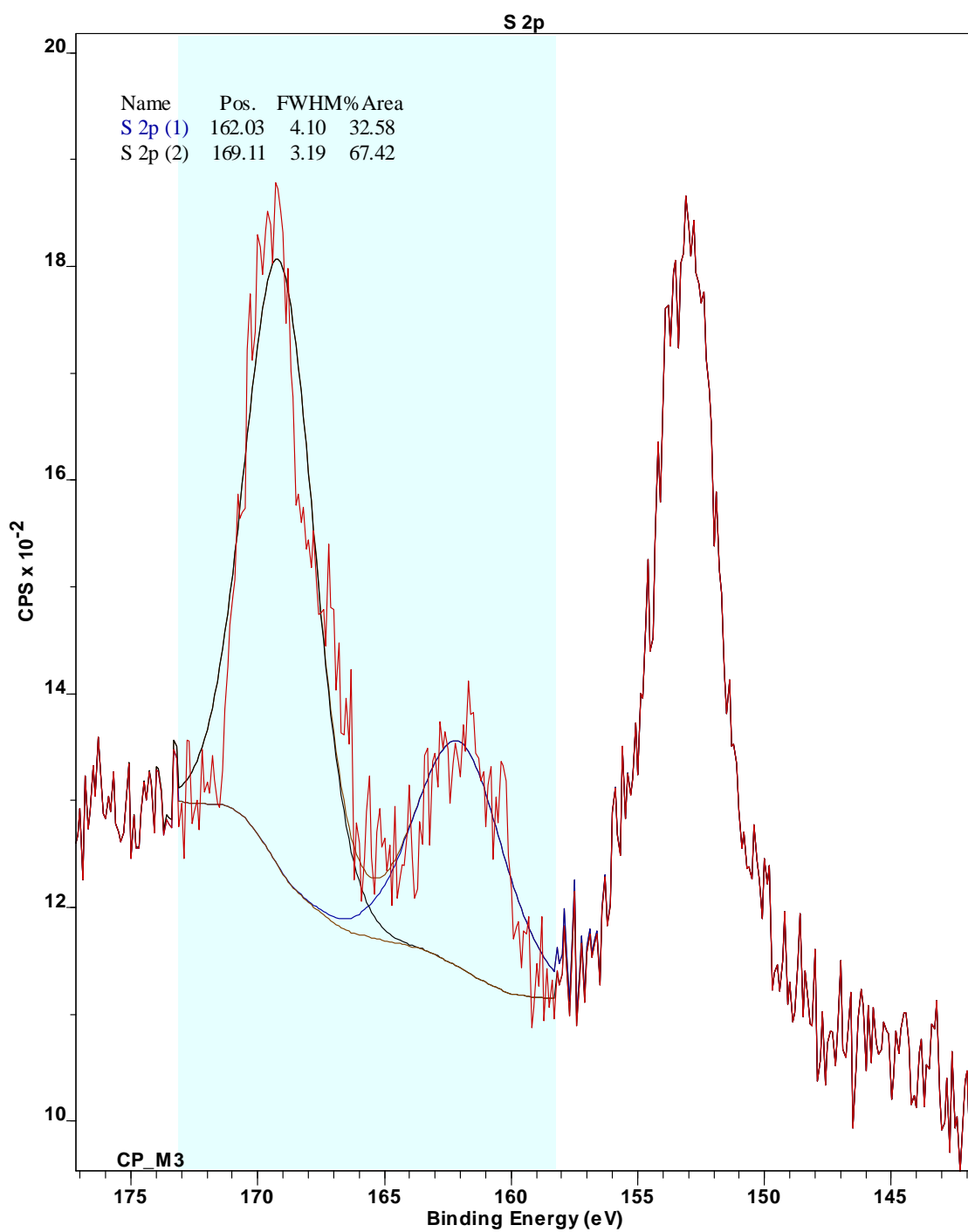


Figura 15. Análisis XPS del S para las cenizas de purín diámetro < 200 μm a 50 mLN/min diluido.

Anexo VI. Imágenes del FESEM-EDX

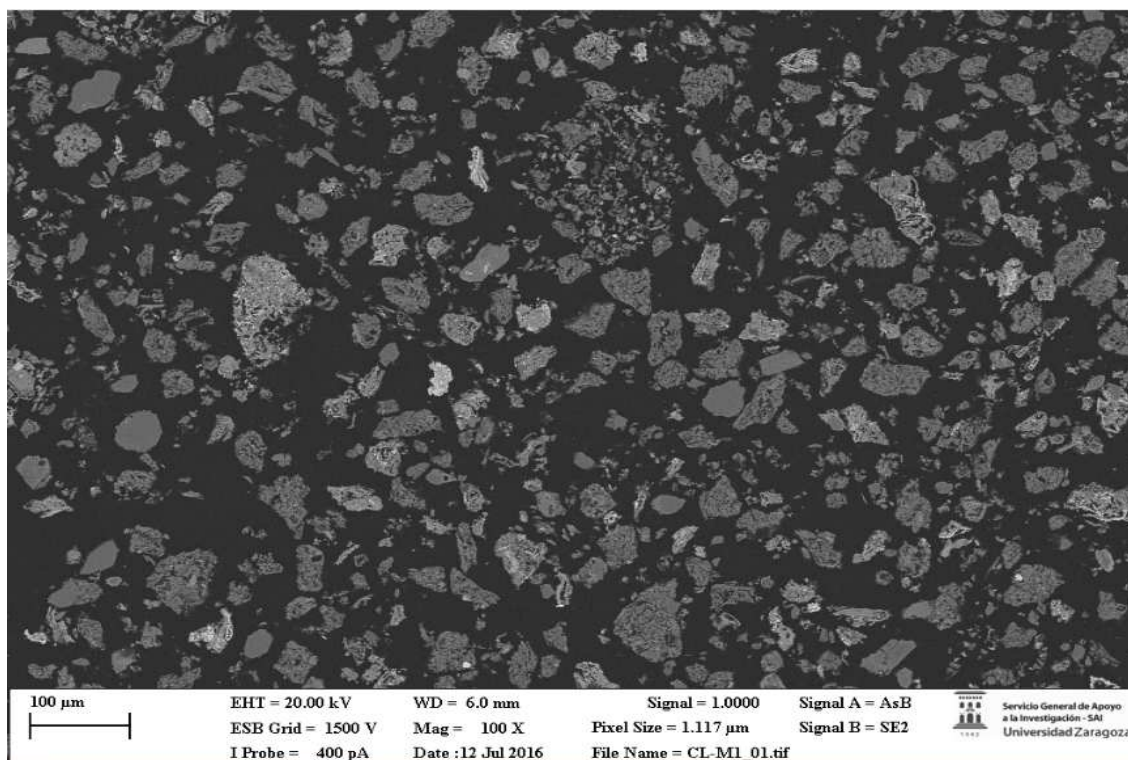


Figura 16. Barrido general de la muestra de lodo dp-60-550 °C.

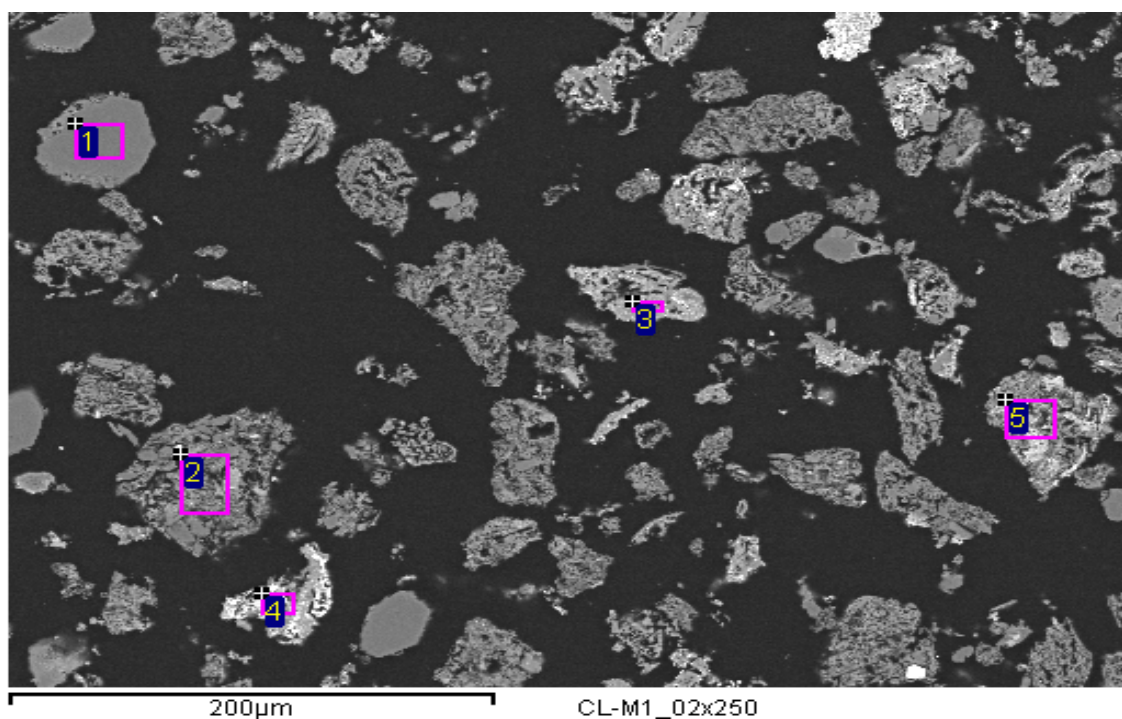


Figura 17. Imagen SEM de las partículas que se han analizado en la muestra de lodo dp-60-550 °C.

Tabla 3. Cantidades en % en peso de cada elemento contenido en cada una de las partículas analizadas de la muestra de lodo dp-60-550 °C.

Partícula	% S	% Ca	% Fe
1	--	--	--
2	1,09	14,45	4,99
3	1,91	6,63	11,31
4	21,28	6,53	34,94
5	10,12	8,75	21,29

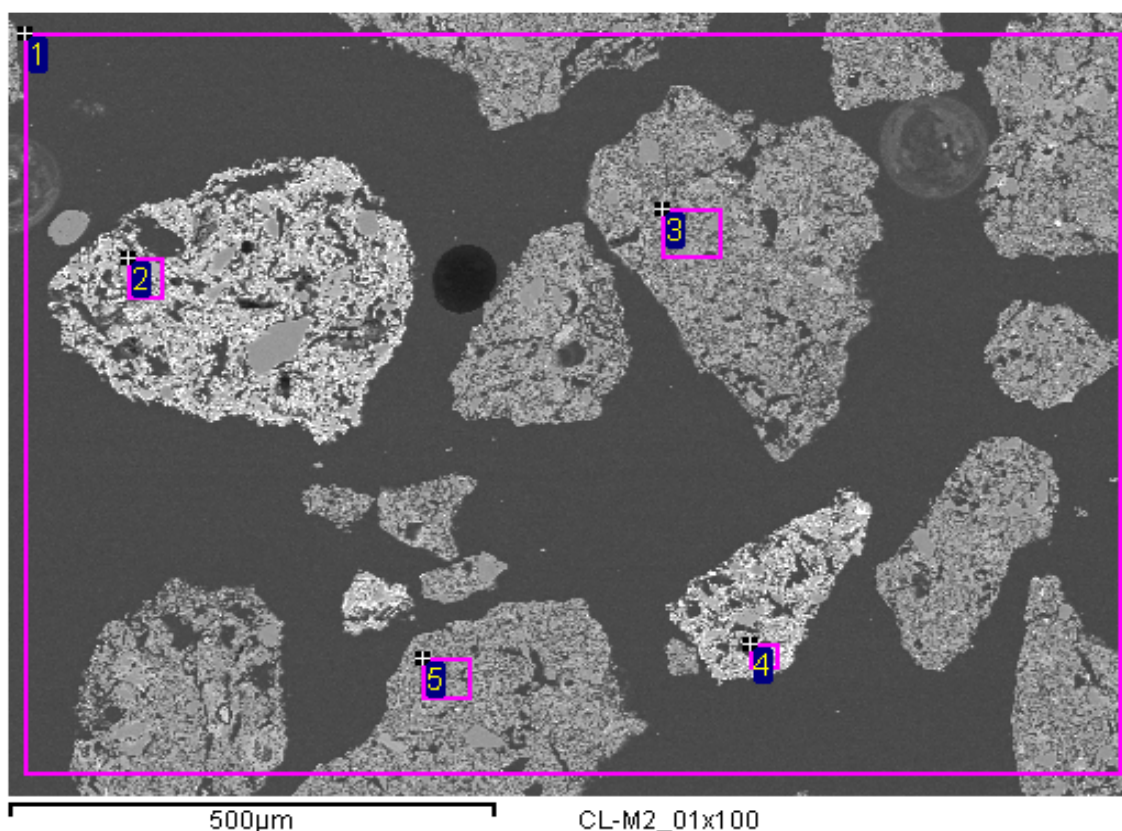


Figura 18. Imagen SEM de las partículas que se han analizado de la muestra de lodo DP-60-550 °C.

Tabla 4. Cantidades en % en peso de cada elemento contenido en cada una de las partículas analizadas de la muestra de lodo DP-60-550 °C.

Partícula	% S	% Ca	% Fe
1	2,85	11,15	5,94
2	9,38	5,27	15,13
3	--	16,43	2,76
4	10,13	6,23	16,72
5	--	15,39	3,26

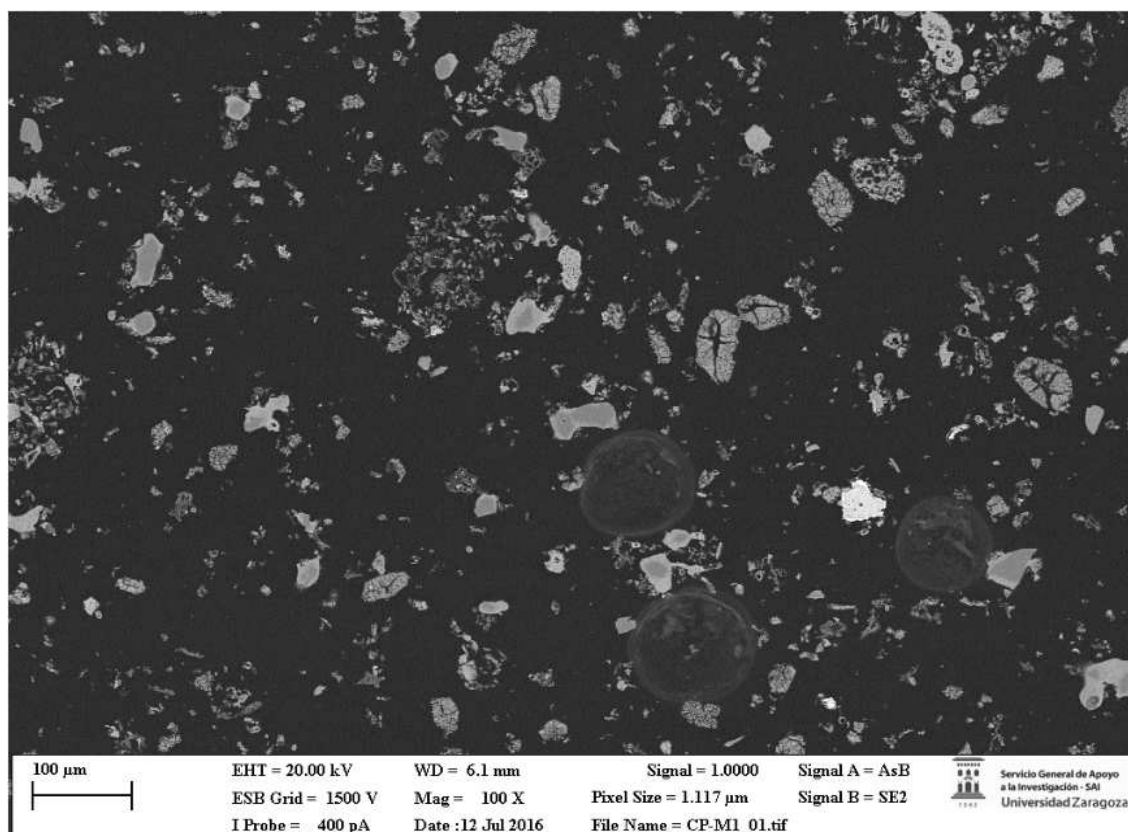


Figura 19. Barrido general de la muestra de purín dp-50-550 °C.

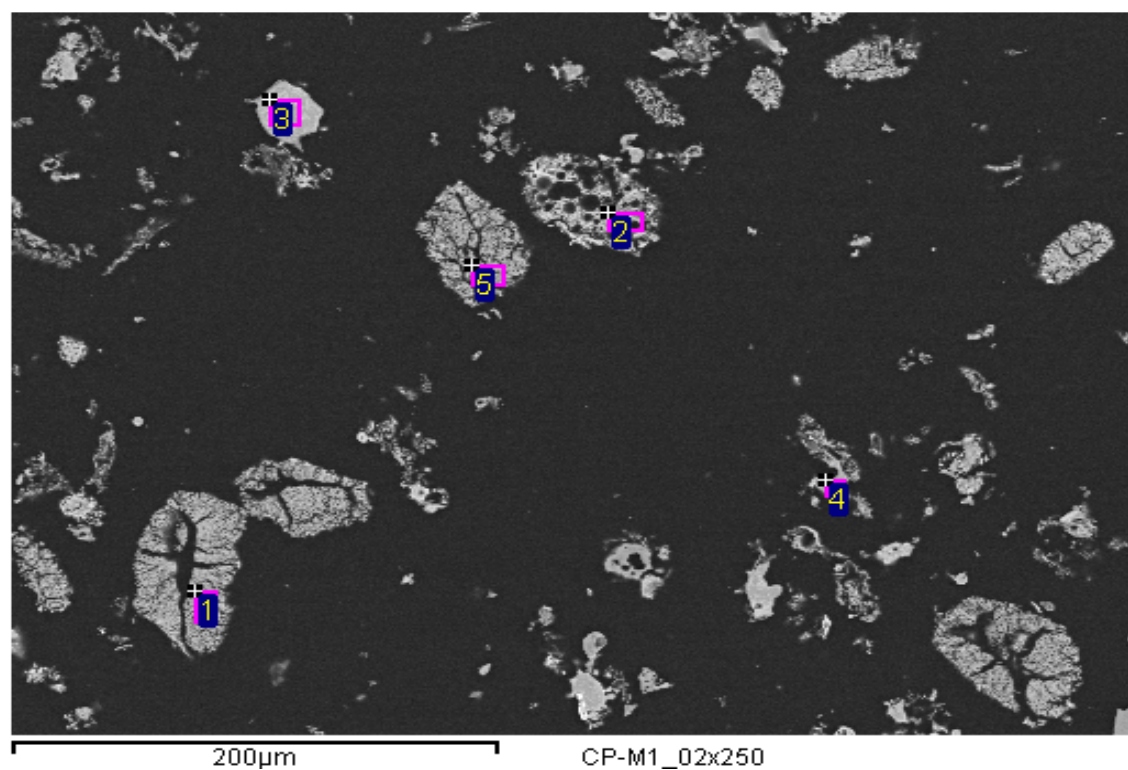


Figura 20. Imagen SEM de las partículas que se han analizado de la muestra de purín dp-50-550 °C.

Tabla 5. Cantidades en % en peso de cada elemento contenido en cada una de las partículas analizadas de la muestra de purín dp-50-550 °C.

Partícula	% S	% Ca	% Fe
1	4,42	46,03	--
2	28,46	37,41	--
3	--	10,28	2,82
4	--	1,37	--
5	6,21	43,53	--

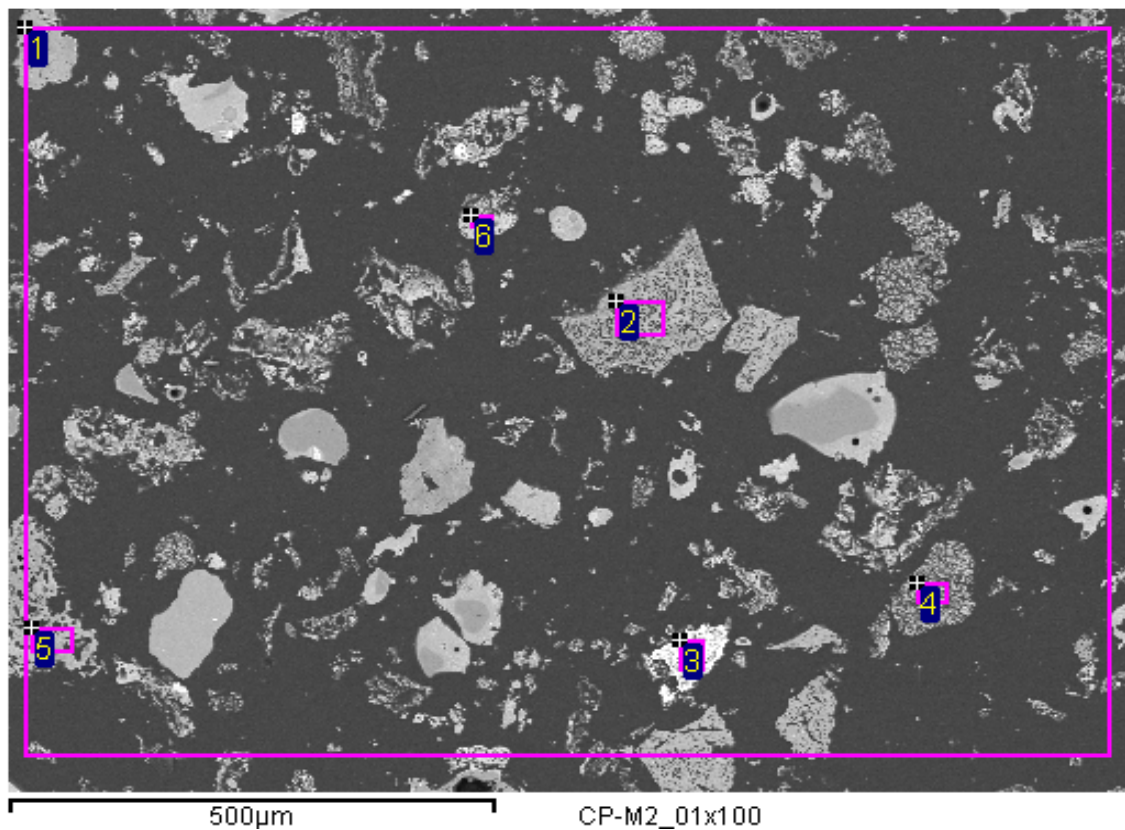


Figura 21. Imagen SEM de las partículas que se han analizado de la muestra de purín DP-50-550 °C.

Tabla 6. Cantidades en % en peso de cada elemento contenido en cada una de las partículas analizadas de la muestra de purín DP-50-550 °C.

Partícula	% S	% Ca	% Fe
1	3,37	11,26	2,19
2	0,25	0,90	--
3	23,80	1,67	43,62
4	18,68	36,46	--
5	--	2,22	--
6	27,00	34,65	0,66

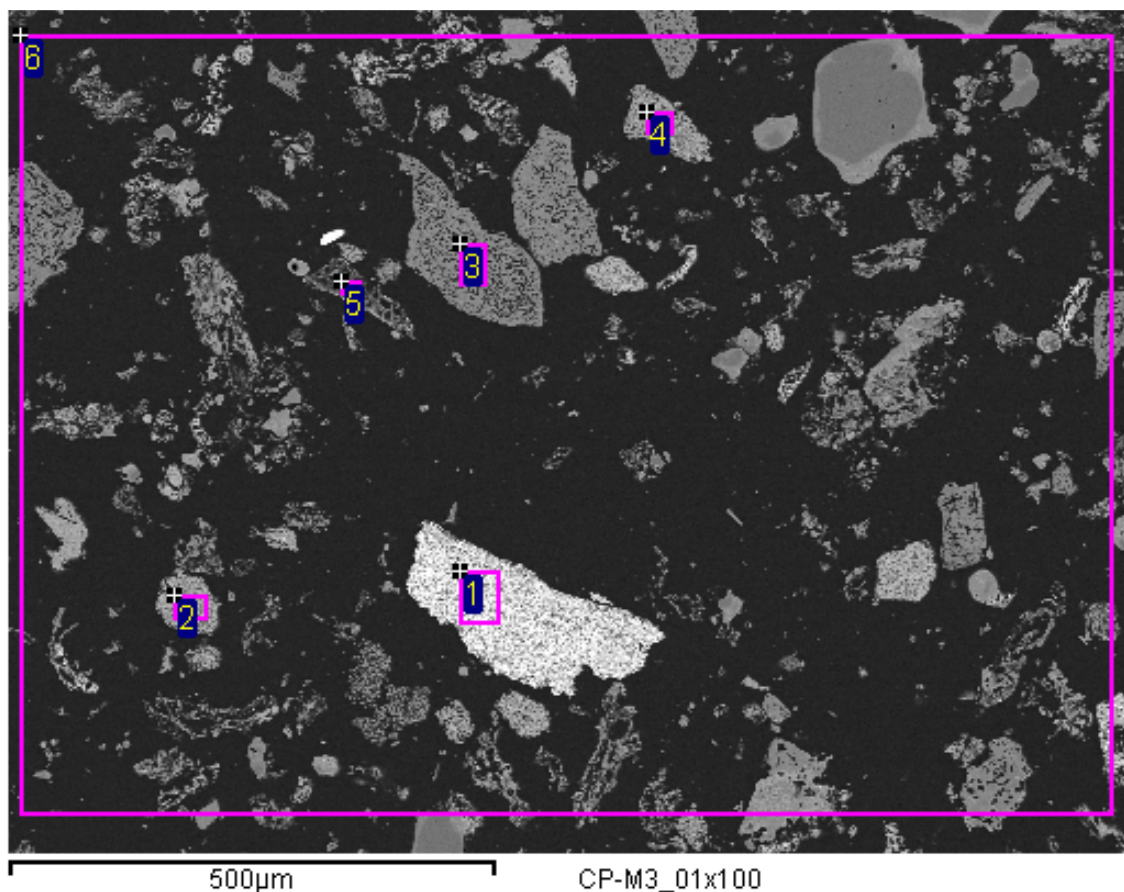


Figura 22. Imagen SEM de las partículas que se han analizado de la muestra de purín DP-50 diluido-550 °C.

Tabla 7. Cantidades en % en peso de cada elemento contenido en cada una de las partículas analizadas de la muestra de purín DP-50 diluido-550 °C.

Partícula	% S	% Ca	% Fe
1	35,45	2,89	51,65
2	19,24	45,02	0,36
3	--	--	--
4	14,63	45,10	--
5	20,85	13,97	13,35
6	6,16	11,94	5,87

Anexo VII. Resultados del estudio del equilibrio termodinámico En las **Figuras 23 y 24** se representa la evolución de la composición en moles de los compuestos sólidos y gaseosos, respectivamente, para una temperatura de 200 °C y en el caso del lodo.

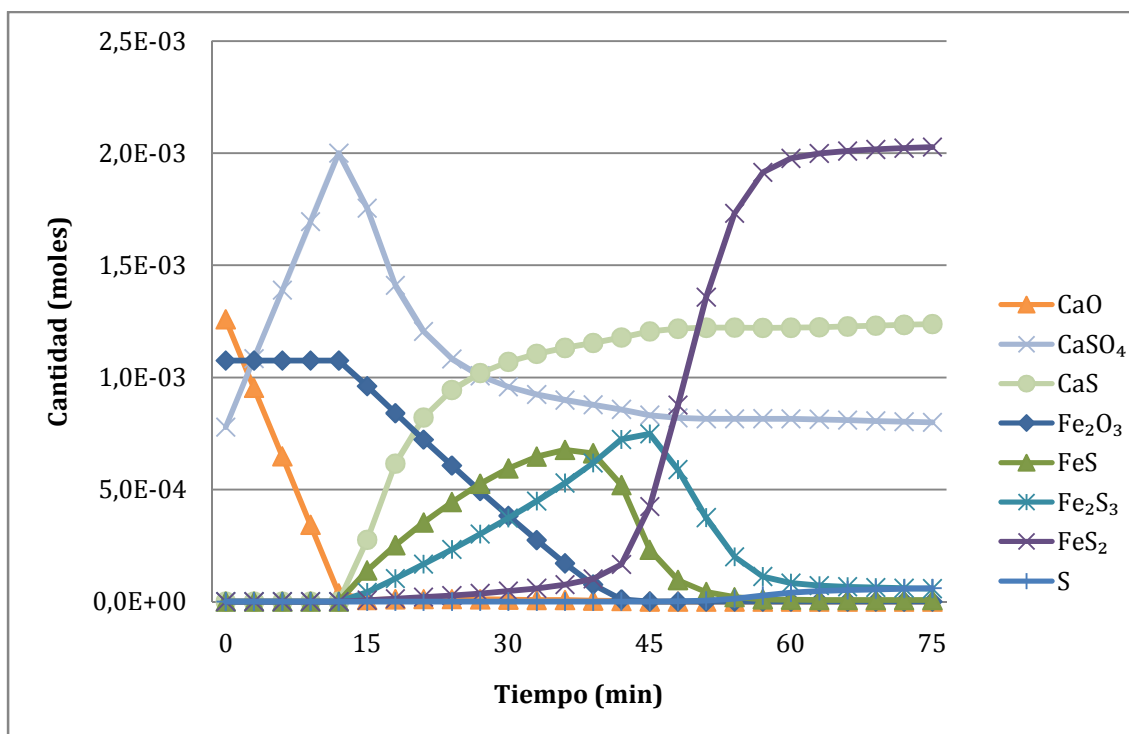


Figura 23. Variación de la cantidad de los sólidos con el tiempo a 200 °C en el caso del lodo.

Atendiendo a la **Figura 23**, de la misma manera que a la temperatura de 550 °C, el óxido de calcio va desapareciendo al mismo tiempo que el sulfuro de calcio y el sulfato de calcio se van formando. A diferencia que con la temperatura de 550 °C la especie más favorecida que contiene hierro es el bisulfuro de hierro, aunque el sulfuro, trisulfuro y óxido de hierro también se forman.

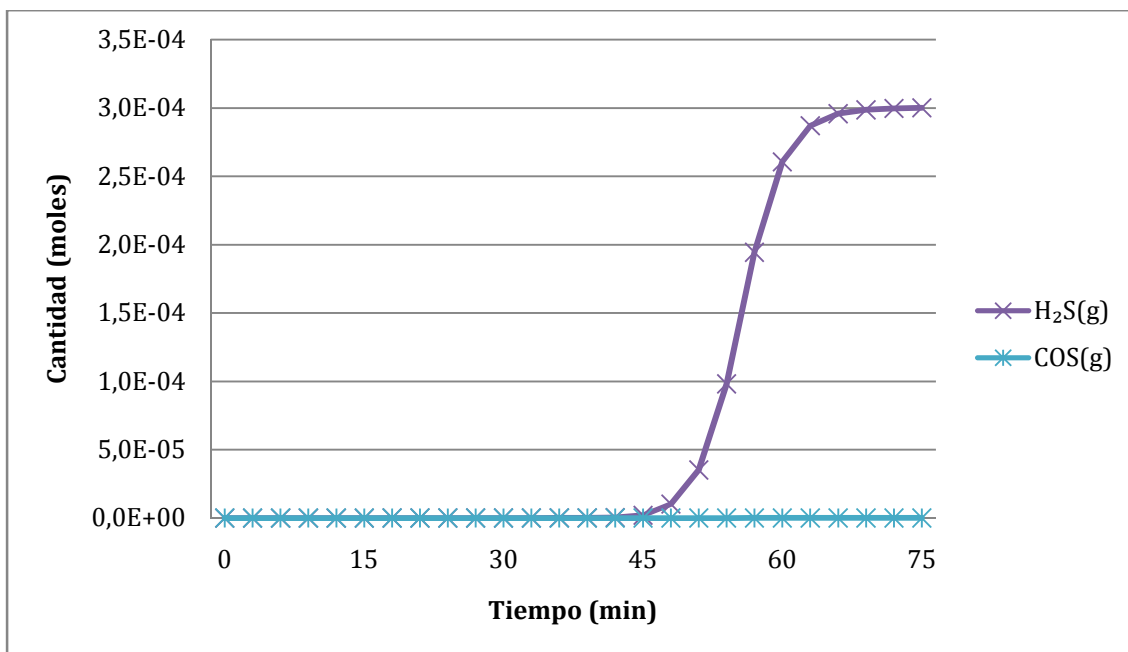


Figura 24. Variación de la cantidad de los compuestos gaseosos con el tiempo a 200 °C en el caso del lodo.

En las **Figuras 25 y 26** se representa la evolución de la composición en moles de los compuestos sólidos y gaseosos, respectivamente, para temperatura ambiente y en el caso del lodo.

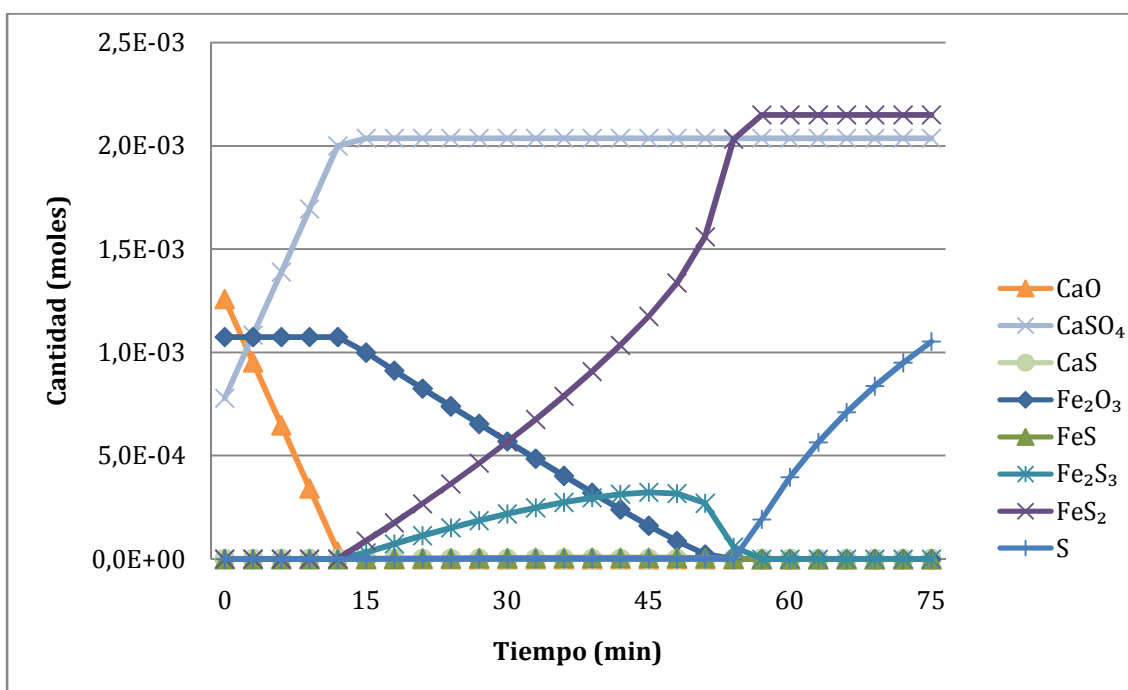


Figura 25. Variación de la cantidad de los sólidos con el tiempo a temperatura ambiente en el caso del lodo.

Tal y como se puede observar en la **Figura 25**, en el caso del calcio predomina la formación del CaSO_4 y en el caso del hierro el FeS_2 . Cabe destacar que no se forman ni sulfuro de calcio ni ningún otro sulfuro de hierro.

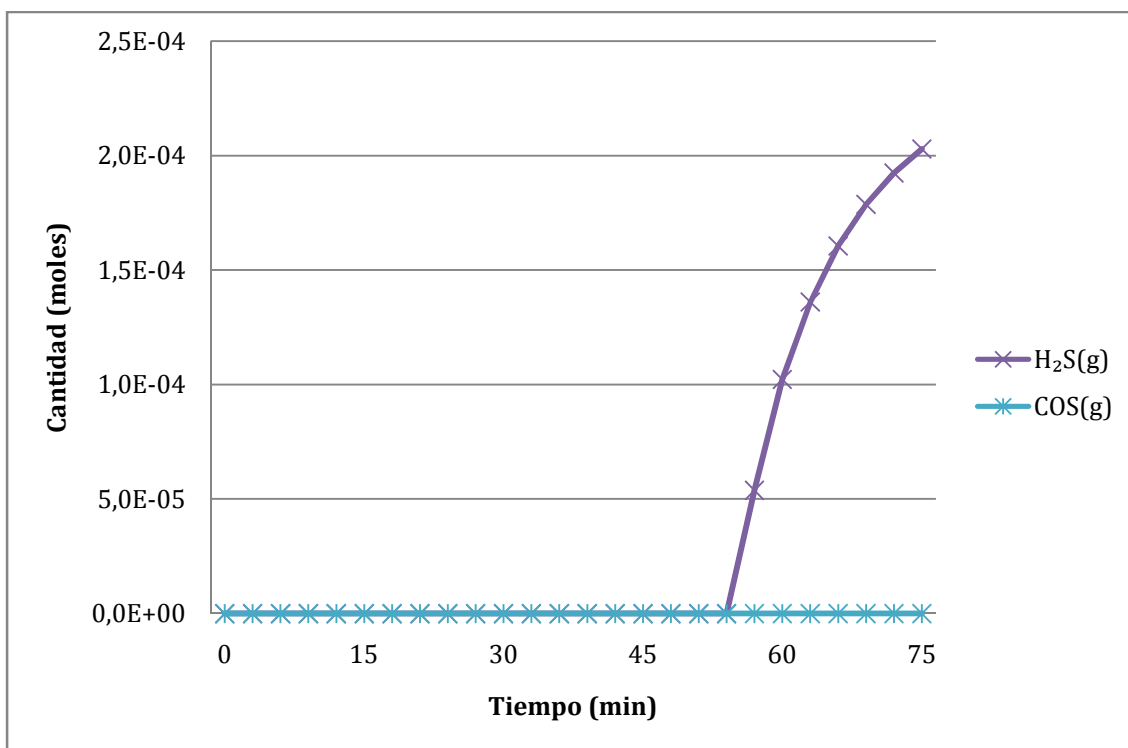


Figura 26. Variación de la cantidad de los compuestos gaseosos con el tiempo a temperatura ambiente en el caso del lodo.

En las **Figuras 27 y 28** se representa la evolución de la composición en moles de los compuestos sólidos y gaseosos, respectivamente, para una temperatura de 200 °C y en el caso del purín.

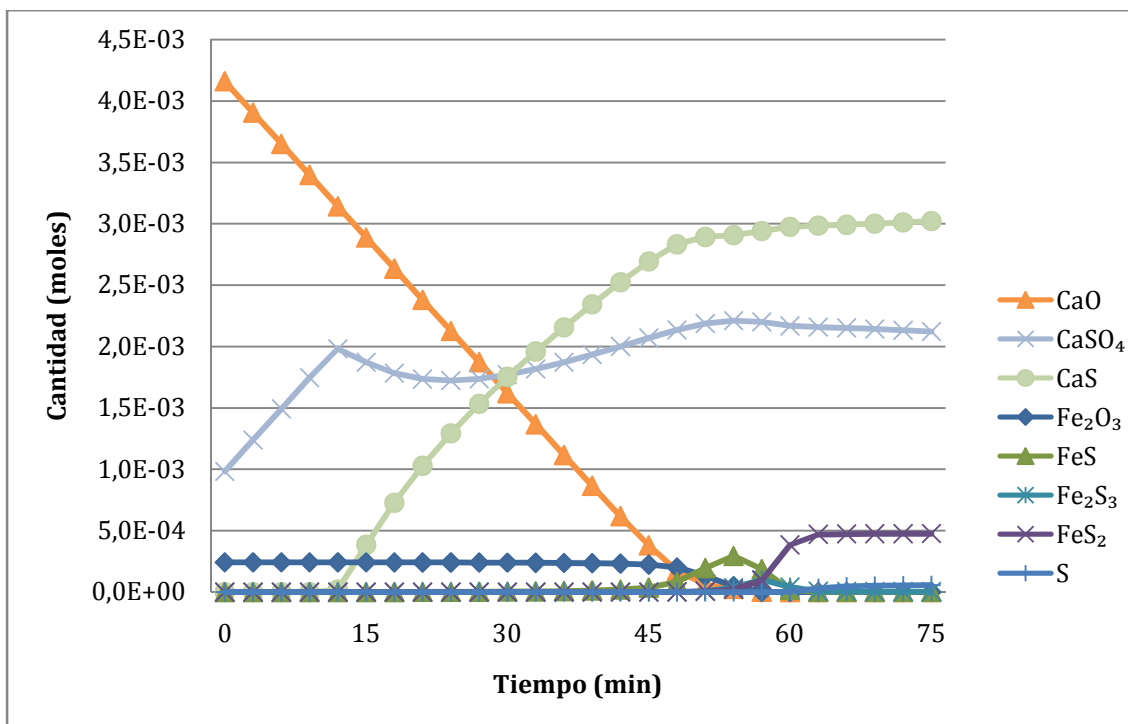


Figura 27. Variación de la cantidad de los sólidos con el tiempo a 200 °C en el caso del purín.

En la **Figura 27**, se aprecia que al mismo tiempo que desaparece el Fe_2O_3 se forma el FeS , y a la vez que desaparece este último, se forma FeS_2 . Con respecto al calcio, se forma el sulfuro y sulfato al mismo tiempo que desaparece el óxido.

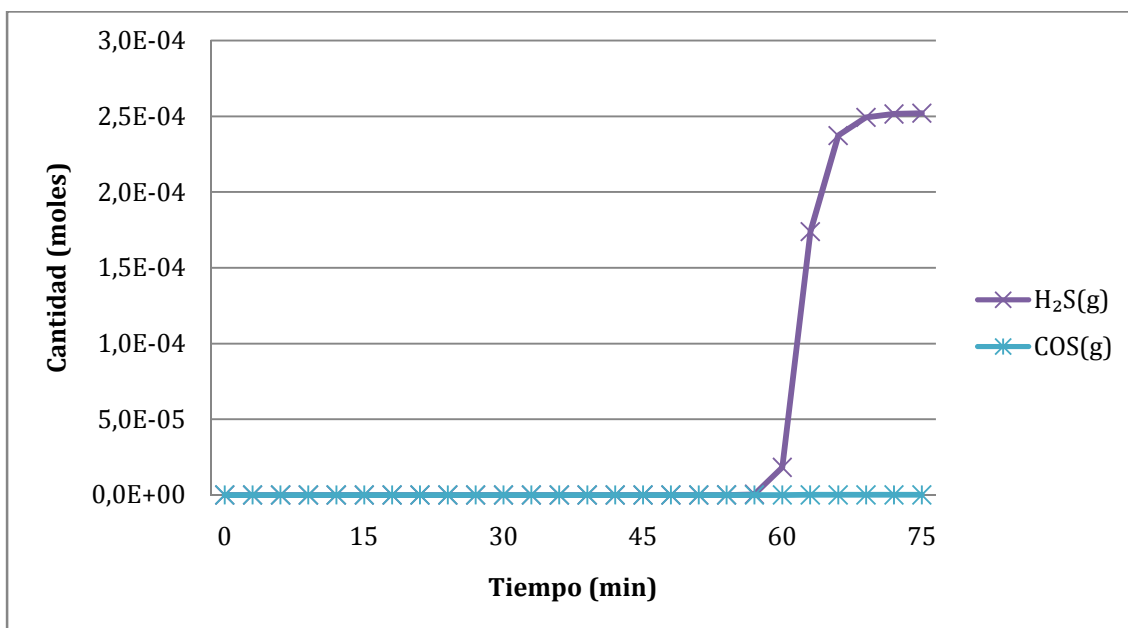


Figura 28. Variación de la cantidad de los compuestos gaseosos con el tiempo a 200 °C en el caso del purín.

En las **Figuras 29 y 30** se representa la evolución de la composición en moles de los compuestos sólidos y gaseosos, respectivamente, para temperatura ambiente y en el caso del purín.

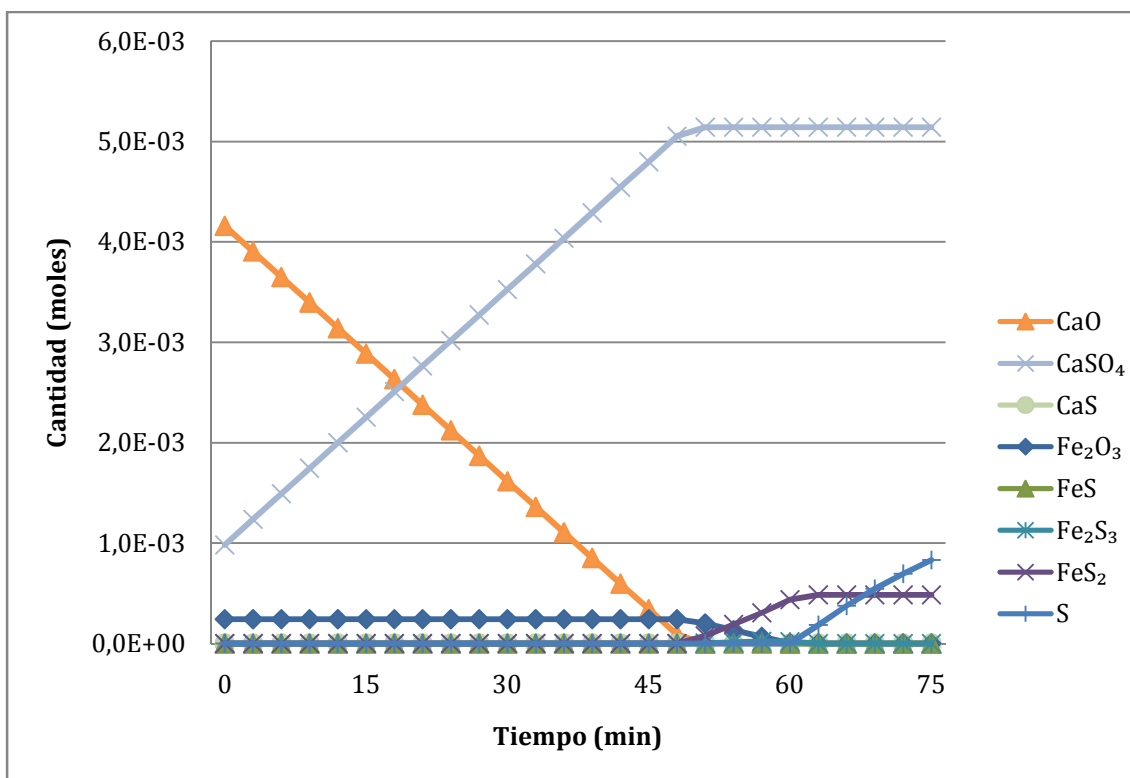


Figura 29. Variación de la cantidad de los sólidos con el tiempo a temperatura ambiente en el caso del purín.

De la misma manera que en las otras dos temperaturas, en el caso del purín, se forma mucha más cantidad de especies con calcio que con hierro. Predomina el sulfato de calcio.

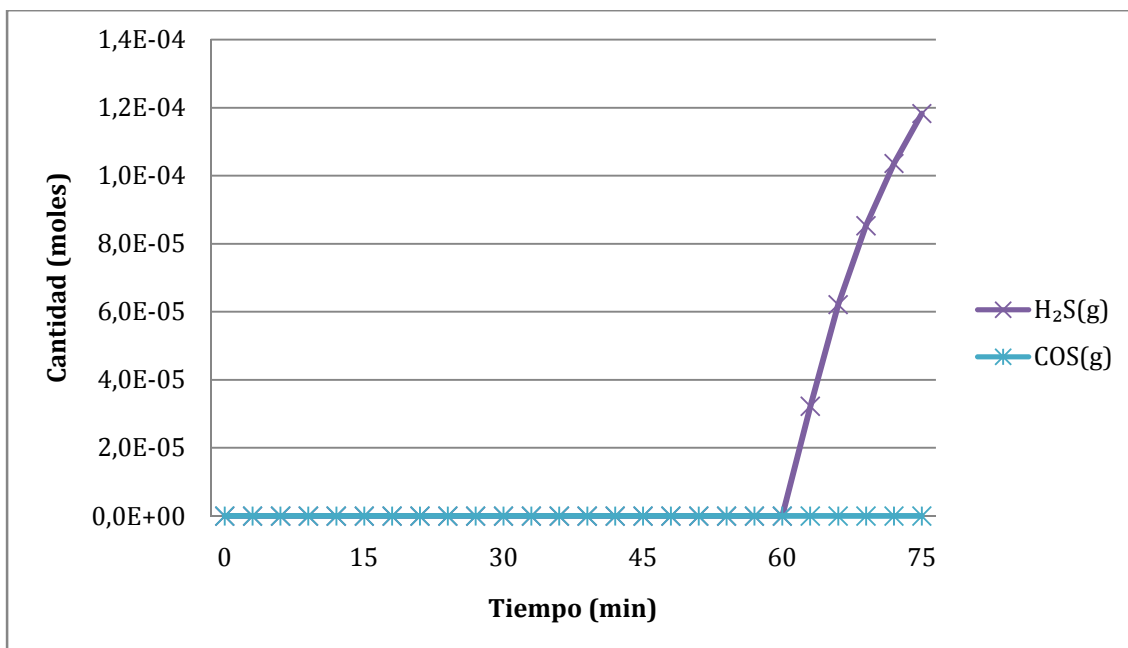


Figura 30. Variación de la cantidad de los compuestos gaseosos con el tiempo a temperatura ambiente en el caso del purín.

En las **Figuras 24, 26, 28 y 30** se aprecia que no se forma nada de COS. La formación de esta especie está favorecida a altas temperaturas. Hecho que se ha comprobado en los experimentos realizados a bajas temperaturas. Aunque termodinámicamente a bajas temperaturas se pueda llevar a cabo la retención de H₂S con estas cenizas, se ha visto que no están favorecidas cinéticamente.