

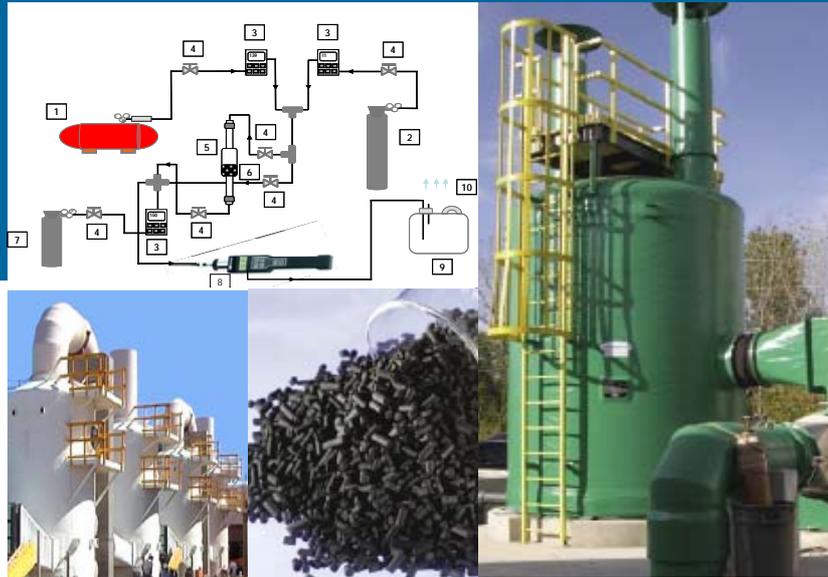


Universitat de Girona

**ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS CAUSANTES
DE OLORES MEDIANTE
ADSORBENTES/CATALIZADORES
OBTENIDOS A PARTIR DE LODOS DE
DEPURADORA**

Anna ROS SANS

ISBN: 978-84-690-6050-6
Dipòsit legal: GI-597-2007



Eliminación de compuestos causantes de olores mediante adsorbentes/ catalizadores obtenidos a partir de lodos de depuradora

Anna Ros Sans

Girona, Desembre 2006

Esta Tesis ha sido financiada por el Ministerio de Medio Ambiente (Proyecto “Obtención de materiales adsorbentes/ catalizadores a partir de lodos de depuradora y su aplicación en la eliminación de olores” (Ref. 136/2004/3 y 4.4-154/2005/2-b) y por la Universidad de Girona (beca pre-doctoral BR 02/02)

MARIA JOSÉ MARTÍN SÁNCHEZ, professora del Departament d'Enginyeria Química, Agrària i Tecnologia Agroalimentària de la Universitat de Girona

CERTIFICA

Que la llicenciada Anna Ros Sans ha dut a terme, sota la seva direcció, el treball que, amb el títol "Eliminación de compuestos causantes de olores mediante adsorbentes/ catalizadores obtenidos a partir de lodos de depuradora", presenta en aquesta memòria, la qual constitueix la seva Tesi per optar al Grau de Doctora en Medi Ambient per la Universitat de Girona.

I perquè en prengueu coneixement i tingui els efectes que correspongui, presento davant la Facultat de Ciències de la Universitat de Girona l'esmentada Tesi, signant aquesta certificació a

Girona, 14 de desembre de 2006

Maria José Martín Sánchez

AGRAÏMENTS/ AGRADECIMIENTOS

Han passat uns quants anys des de que vaig entrar a formar part del LEQUIA i ara fent memòria m'adono de les moltes coses que aquesta experiència m'ha aportat tant a nivell professional com en l'àmbit personal. Per aquest motiu en aquestes línies voldria donar el més sincer agraïment a totes aquelles persones que d'una manera o altra han format part d'aquesta tesi i del treball relacionat amb ella.

En primer lloc voldria agrair a tot el LEQUIA per haver-me acollit i donar-me l'oportunitat d'introduir-me al món de la recerca i en especial a la meva directora de Tesi a la Dra. Maria Martín pel seu suport incondicional durant tots aquets anys. Maria, gràcies per la teva ajuda, ànims i confiança dipositats en mi.

También me gustaría agradecer al Dr. Enrique Fuente y en especial al Dr. Miguel Montes su gran ayuda, su dedicación y su empeño en este trabajo y en hacer las cosas bien hechas. Miguel, me he sentido muy afortunada por contar con tus consejos y tu apoyo en todo momento. Os doy las gracias por haberme recibido tan bien en esa mini estancia en el INCAR y enseñarme tanto. ¡Ha sido un placer trabajar con vosotros!

Una parte importante del trabajo realizado en esta Tesis se ha desarrollado en el grupo de investigación de "Materiales Carbonosos y Medio Ambiente" de la Universidad de Alicante. Me gustaría agradecer de forma muy especial al Profesor Ángel Linares y al Profesor Diego Cazorla por haberme dado la oportunidad de trabajar con vosotros y de introducirme en el apasionante mundo de la activación. Gracias por vuestros consejos, sugerencias, ideas y vuestro entusiasmo al ver nuevos resultados. Me gustaría, también agradecer desde lo más hondo de mi corazón a la Dra. M. Ángeles Lillo. M. Ángeles, gracias por tu entusiasmo, tus ganas de trabajar, tus consejos y tu apoyo en todo momento. Has sido una gran compañera de trabajo y amiga. Me he sentido muy a gusto trabajando con todos vosotros.

No quiero olvidarme tampoco de agradecer a todos los compañeros del "racó grande" y del pequeño, por las horas compartidas en el laboratorio, por esas tardes de cine, por los partidos de fútbol, por hacerme reír,...y hacerme sentir como en casa. ...a todos...gracias de corazón, por vuestra amistad y los buenos momentos vividos dentro y fuera del laboratorio.

També vull agrair a tots els companys del Lequia, l'ajuda, l'estímul i sobretot, el companyarisme. Tots heu contribuït de forma important en la realització d'aquesta Tesi. Gràcies per la vostra ajuda i per totes les estones que hem compartit tant en els bons moments com en els no tan bons....Gràcies per fer que tot sigui més fàcil, per preguntar com van les coses, per ajudar i fer que no em sentís sola en el apassionant món del fangs... Vull donar les gràcies a tots aquells que mai han tingut un no per resposta, als que m'han ajudat a fer de "McGiver" i a tot el que ha fet falta. Vull agrair també als que m'han ensenyat a moure'm pel laboratori i que m'han escoltat tantes vegades. Gràcies per les hores compartides de "tàpers" i per les xerrades...A les noves generacions els vull donar les gràcies per l'alegria i el bon humor, per ajudar-me tant, sobretot en aquells moments en que més ho he necessitat. Gràcies a tots per les hores passades, pels viatges que hem fet junts i per aguantar els meus nervis. Dóna gust treballar amb gent que sempre està al peu del canó disposat a fer el que faci falta!

En un altre terreny que no es el professional, també hi ha molta gent que ha fet molt per mi i a qui voldria donar el meu agraïment. Vull donar les gràcies a tots els amics de la "colla", per l'interés i suport que han mostrat sempre per tot el que he fet i per les bones estones que hem passat junts i per les que segurament passarem. Tots plegats hem rigut molt!

Vull mostrar el més sincer agraïment a la meva família. Als meus pares per estar sempre allà, per la vostra ajuda i comprensió. Al meu germà per haver-me animat i donat suport en tot allò que m'he proposat. Ja podeu estar ben segurs que sense vosaltres no ho hagués aconseguit. Gràcies també a la Petita, que sempre em fa riure encara que no en tingui ganes.

I finalment, només em resta agrair a la persona amb la qual he compartit tots aquests moments de tensió, nervis i alegria, el seu suport i recolzament. Gràcies Albert, per escoltar-me, per la teva comprensió i l'ajuda en aquesta "nostra Tesi". Gràcies per confiar en mi.

De tot cor, gràcies a tots!

A la meva família

A l'Albert

ÍNDICE TABLAS

Tabla 2-1 Composición química típica de los lodos procedentes del tratamiento primario y lodos activos.....	15
Tabla 2-2 Niveles de sequedad de los distintos tratamientos de deshidratación de los lodos	19
Tabla 2-3 Principales parámetros y su efecto en la etapa de carbonización.....	32
Tabla 2-4 Reacciones que tienen lugar entre la fracciones carbonosa y el agente activante durante la activación física de materiales carbonosos	33
Tabla 2-5 Principales reacciones que tienen lugar entre la fracción carbonosa y el agente activante durante la activación química con hidróxidos de materiales carbonosos.....	38
Tabla 2-6 Referencias bibliográficas sobre la carbonización y activación física y química de lodos de depuradora. La Tabla aporta: Método de obtención, tipo de lodo utilizado, condiciones experimentales, área superficial (S_{BET}), técnicas de caracterización empleadas y la referencia bibliográfica.....	42
Tabla 2-7 Principales actividades generadoras de malos olores y límites de emisión	46
Tabla 2-8 Sustancias más comúnmente asociadas a los malos olores generados en las EDARs.....	47
Tabla 2-9 Principales efectos del H_2S sobre las personas	48
Tabla 2-10 Principales fuentes de emisión del H_2S , NH_3 y otros contaminantes así como sus concentraciones típicas en una EDAR.....	50
Tabla 2-11 Principales características de las tecnologías de eliminación de olores más utilizadas	52
Tabla 2-12 Capacidades de eliminación del H_2S obtenidas mediante diferentes tipos de carbones activados	60
Tabla 2-13 Datos de adsorción de H_2S a diferentes concentraciones recogidos en la bibliografía. La tabla aporta: la referencia del artículo, el tipo de carbón activado o material utilizado, la concentración de trabajo, el flujo de H_2S utilizado, el valor de capacidad de eliminación y las especies adsorbidas a la superficie del sólido una vez saturado	64
Tabla 2-14 Datos de adsorción de NH_3 a diferentes concentraciones recogidos en la bibliografía, la tabla aporta: la referencia bibliográfica del artículo en cuestión, los materiales adsorbentes empleados, el peso de muestra utilizado, el diámetro y altura de la columna, el flujo, la concentración de trabajo, el valor de capacidad de eliminación y las principales (S_{BET} , pH de los materiales).....	68

Tabla 3-1 Composición del agua sintética utilizada para alimentar la planta pilotos SBR.....	87
Tabla 3-2 Propiedades químicas más relevantes de los lodos utilizados como precursores	87
Tabla 3-3 Propiedades químicas más destacadas de los carbones activados de referencia	93
Tabla 3-4 Constituyentes y valores de área superficial S_{BET} de cada uno de los materiales Sorbalit® empleados	94
Tabla 3-5 Resumen de las condiciones de operación del TRACE TM GC 2000	97
Tabla 4-1 Operaciones básicas de la línea de lodos de las tres estaciones depuradoras estudiadas .	128
Tabla 4-2 Propiedades químicas de los lodos secos y los adsorbentes derivados de lodos gasificados	129
Tabla 4-3 Pruebas de lixiviación realizadas según la norma DIN 38414-S4 sobre las muestras SC, SB y SL y las mismas tras la gasificación	133
Tabla 4-4 Propiedades físicas más relevantes de los adsorbentes obtenidos por gasificación de los lodos de diferentes orígenes (SC, SB, SL) a 700 °C	134
Tabla 4-5 Valores específicos de capacidad de eliminación de H ₂ S (x/M, mg H ₂ S por g ⁻¹ de adsorbente)	136
Tabla 5-1 Propiedades químicas y texturales más relevantes de los sólidos obtenidos a partir de SL por pirólisis o gasificación a distintas temperaturas	155
Tabla 5-2 Valores de x/M determinados en los materiales Sorbalit bajo las mismas condiciones experimentales.....	164
Tabla 6-1 Propiedades químicas de los precursores empleados: (SB, SB-P y SB-PA) y (SL, SL-P y SL-PA)	179
Tabla 6-2 Caracterización de la porosidad (N ₂ y CO ₂ a 77K y 273K respectivamente) de los adsorbentes obtenidos a partir de SB, SB-P y SB-PA por activación física con CO ₂ y química con H ₃ PO ₄ y NaOH	181
Tabla 6-3 Caracterización de la porosidad (N ₂ y CO ₂ a 77K y 273K respectivamente) de los adsorbentes obtenidos a partir de SB, SB-P y SB-PA por activación física con CO ₂ y química con H ₃ PO ₄ y NaOH	183

Tabla 7-1 Caracterización de la porosidad por N ₂ y CO ₂ a 77K y 273K, respectivamente, de los adsorbentes resultantes de la activación química de SB-P y SL-P mediante el método de mezcla MFt a diferentes relaciones hidróxido: precursor y a distintos flujos de N ₂	195
Tabla 7-2 Composición elemental y contenido en cenizas de los precursores y los adsorbentes/ catalizadores obtenidos tras la activación con NaOH o bien KOH en proporción 1:1 y flujo de N ₂ 500 ml min ⁻¹	198
Tabla 7-3 Propiedades texturales de los adsorbentes obtenidos mediante activación con KOH de precursores obtenidos a partir de lodo BIO	201
Tabla 8-1 Composición elemental y contenido en cenizas de los lodos y los materiales derivados de lodos bajo estudio (a los resultados ya presentados en el <i>capítulo 7</i> se han añadido las muestras activadas por impregnación	215
Tabla 8-2 Propiedades texturales y valores de pH de los adsorbentes/ catalizadores bajo estudio. Las dos últimas columnas corresponden a las capacidades de eliminación calculadas en los experimentos llevados a cabo con los materiales puros (ads/cat) y los mezclados con NaOH en una proporción 1:1	216
Tabla 8-3 Capacidades de eliminación (mg NH ₃ g ⁻¹ de adsorbente) obtenidas con los adsorbentes/ catalizadores derivados de lodos SB* y SL*	228

ÍNDICE FIGURAS

Figura 2-1 Dibujo esquemático de las operaciones unitarias en una EDAR	14
Figura 2-2 Evolución del número de estaciones depuradoras en servicio (izquierda) y de la cantidad de lodos generados por las mismas (derecha) en Cataluña entre el año 1998- 2003	16
Figura 2-3 Esquema del proceso de tratamiento de lodos, clasificados según tratamientos en origen y tratamientos externos.....	17
Figura 2-4 Balance de materia: agua-sólido en un lodo de EDAR durante el tratamiento de espesamiento, deshidratación, acondicionamiento y secado	18
Figura 2-5 Situación en la Unión Europea por lo que se refiere a la estabilización de lodos	20
Figura 2-6 Disposición de los lodos en la comunidad Europea hasta el año 2005	24
Figura 2-7 Disposición de los lodos en Cataluña desde 1998- 2003	25
Figura 2-8 Materiales más usados en la producción de carbón activado.....	30
Figura 2-9 Diagrama de especiación del H ₂ S en función del pH.....	49
Figura 2-10 Diagrama de especiación del NH ₃ en función del pH	49
Figura 2-11 Esquema de los diversos sistemas de tratamiento/ eliminación de malos olores: métodos biológicos (verde) y métodos químicos (naranja).....	51
Figura 2-12 Esquema del funcionamiento de los sistemas de oxidación térmica regenerativos	53
Figura 2-13 Fotografías de dos absorbedores situados en diferentes EDARS	54
Figura 2-14 Fotografía de un bioabsorbedor.....	55
Figura 2-15 Esquema de un biofiltro horizontal (izquierda) y un biofiltro empaquetado (derecha).....	56
Figura 2-16 Esquema de un biofiltro percolador	57
Figura 2-17 Columna de adsorción con carbón activado situado en Colummbus, (Ohio, USA)	57
Figura 2-18 Esquema de las posibles vías de regeneración/ reutilización de materiales carbonosos no modificados saturados con H ₂ S	61
Figura 2-19 Esquema de las posibles vías de regeneración/ reutilización de carbones activados impregnados con cáusticos y saturados con H ₂ S	62
Figura 3-1 Diagrama de flujo de la estación depuradora de Cassà de la Selva	84
Figura 3-2 Diagrama de flujo de la estación depuradora de Banyoles-Terri	85
Figura 3-3 Diagrama de flujo de la estación depuradora de Lloret de Mar	86

Figura 3-4 Esquema del proceso de obtención y aplicación de los adsorbentes/ catalizadores derivados de lodos y carbones comerciales empleados	88
Figura 3-5 Esquema de los procedimientos aplicados para la obtención de materiales adsorbentes/ catalizadores a partir de lodos de depuradora	89
Figura 3-6 Esquema del dispositivo experimental utilizado para determinar la x/M a alta concentración.....	96
Figura 3-7 Detalle de la válvula de apertura y cierre de la jeringa de gases utilizada en los ensayos ..	98
Figura 3-8 Esquema de la jeringa SGE Jumbo utilizada para preparar los patrones	98
Figura 3-9 Ejemplo de una curva de ruptura obtenida en el sistema experimental	99
Figura 3-10 Esquema del diseño experimental utilizado para determinar la x/M a baja concentración	101
Figura 3-11 Esquema del funcionamiento del detector de fotoionización utilizado	102
Figura 3-12 Fotografía del sensor electroquímico empleado para la monitorización del NH ₃	103
Figura 3-13 Esquema del funcionamiento del sensor electroquímico para la detección del NH ₃	104
Figura 3-14 Clasificación de las isothermas de fisisorción de gases según la IUPAC	106
Figura 3-15 Fotografía del equipo Autosorb-6 empleado para la obtención de las isothermas de adsorción	108
Figura 3-16 Fotografía del dispositivo de DRX Siemens 5000 empleado	112
Figura 3-17 Esquema de la fuente de plasma acoplada por inducción	114
Figura 3-18 Fotografía del dispositivo de ICP-AES empleado en el estudio	114
Figura 3-19 Fotografía del digestor de microondas utilizado en la digestión ácida de las muestras	115
Figura 3-20 Fotografía del FT-IR utilizado en los experimentos.....	117
Figura 3-21 Fotografía del microscopio electrónico de barrido utilizado	118
Figura 3-22 Fotografía del equipo de LTA empleado para la realización de los experimentos	119
Figura 3-23 Fotografía del cromatógrafo iónico utilizado para la determinación de los sulfatos	121
Figura 4-1 Patrones de difracción DRX de las muestras bajo estudio; A) serie SC; B) serie SB; c) serie SL.....	131
Figura 4-2 Fotografías de SEM A) SC-G, B) SB-G y C) SL-G.....	135
Figura 4-3 Curvas de ruptura (izquierda) y de eficiencia de eliminación (derecha) obtenidas mediante los ensayos de eliminación en continuo de H ₂ S de los lodos originales (SC, SB y SL) humidificando previamente el lecho (líneas grises), derivados de lodos (SC-G, SB-G y SL-G) (líneas discontinuas) y los mismos sin humidificación previa del lecho (líneas continuas). A, D) serie SC; B, E) serie SB y C, F) serie SL	136

Figura 4-4 Curvas de ruptura (izquierda) y curvas de eficiencia de eliminación (derecha) obtenidas para el carbón activado comercial Centaur.....	139
Figura 4-5 Balance y especiación de azufre de las muestras saturadas (SC-GE, SB-GE y SL-GE), previamente humidificadas (expresado en mg de S por g ⁻¹ de adsorbente).....	140
Figura 4-6 Balance de las especies de azufre que se ha llevado a cabo con los adsorbentes/ catalizadores derivados de lodos y los carbones comerciales estudiados una vez saturados	141
Figura 4-7 Patrones de DRX de las muestras SC-GE, SB-GE y SL-GE. Los picos señalados con un asterisco (*) corresponden a las principales reflexiones de azufre elemental.....	142
Figura 4-8 Fotografías de SEM de las muestras pre-H saturadas: A) SC-GE, B) SB-GE, C) SL-GE y D) Centaur-E.....	142
Figura 4-9 Distribución de poros de los materiales derivados de lodos (líneas continuas) y los mismos saturados previamente humidificados (líneas discontinuas). A) Aplicación del método DFT, adsorción de N ₂ a-196 °C, B) Intrusión de Hg.....	144
Figura 4-10 Balance y especiación de azufre determinados en el carbón comercial Centaur (expresado en mg por g ⁻¹ de adsorbente).....	146
Figura 5-1 Área superficial (S _{BET}) y volumen total (Vt) en función de la temperatura para SL-P* y SL-G*	156
Figura 5-2 Evolución del porcentaje de carbono y del rendimiento en función de la temperatura para SL-P* y SL-G*	157
Figura 5-3 Patrones de DRX de las muestras SL-P*	159
Figura 5-4 Patrones de difracción de las muestras SL-G*	161
Figura 5-5 Curvas de ruptura obtenidas a partir de los adsorbentes/ catalizadores SL-P*E y SL-G*E. La concentración de H ₂ S a la entrada de la columna es de 1000 ppm. El flujo total es de 150 ml min ⁻¹	162
Figura 5-6 Relación entre la temperatura y la capacidad de eliminación del H ₂ S en las muestras derivadas de lodos SL-P* y SL-G*	163
Figura 5-7 Relación entre el Vt de poros y el valor de x/M de las muestras SL-P* y SL-G*	164
Figura 5-8 Balances de azufre en la columna y especiación del azufre (en mg de S por g ⁻¹ de adsorbente) tras la saturación de las muestras SL-G*E y SL-P*E.....	166
Figura 5-9 Representación gráfica del porcentaje de sulfatos presente en las muestras SL-P*E y SL-G*E en relación con la temperatura	167

Figura 6-1 Cuadro esquemático de la activación física con CO ₂ y de la activación química con H ₃ PO ₄	174
Figura 6-2 Cuadro esquemático de los diferentes métodos de mezcla que se han llevado a cabo con NaOH y KOH.....	174
Figura 6-3 patrones de DRX de los precursores empleados: A) lodos EDAR de Banyoles-Terri (SB, SB-P, SB-PA) y B) lodos EDAR de Lloret de Mar (SL, SL-P, SL-PA)	176
Figura 6-4 Espectros de IR de los precursores utilizados en este capítulo: El lodo seco (SB), el pirolizado (SL-P), el pirolizado con un posterior lavado con ácido (SB-PA) (izquierda) y el lodo seco (SL), el pirolizado (SL-P) y el pirolizado lavado con HCl (SL-PA) (derecha)	177
Figura 6-5 Relación entre la S _{BET} corregida y el porcentaje de activación, para la activación con CO ₂ de los precursores SB-P y SB-PA	184
Figura 7-1 Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77K de los materiales obtenidos por activación química mediante mezcla física triturada. A) NaOH, B) KOH	196
Figura 7-2 Imágenes de SEM de los materiales obtenidos por activación con KOH de SB-P en una proporción 1:1 (izquierda) y 2:1(derecha)	199
Figura 7-3 Imagen de SEM de la fracción mineral de SB-P-AMFtK1-A LTA obtenida mediante plasma a baja temperatura	199
Figura 7-4 Isotermas de adsorción de N ₂ a 77K de SB-P-AMFtK1-a y SB-P-AMFtK1-A LTA.....	200
Figura 7-5 Isotermas de N ₂ a 77K de los adsorbentes preparados a partir de los distintos precursores	202
Figura 7-6 Relación entre el ratio de hidróxido alcalino añadido por gramo de materia orgánica en el precursor y el área superficial desarrollada tras la activación, expresada por gramo de materia orgánica. La línea discontinua se refiere al uso de KOH como agente activante y la línea continua a NaOH.....	204
Figura 7-7 Patrones de difracción de SB-P, SB-P-AMFtK3-NL y SB-P-AMFtK-A	206
Figura 8-1 Curvas de ruptura obtenidas experimentalmente. Serie SB, A y C y serie SL, B y D	217
Figura 8-2 Patrones de DRX de los adsorbentes/ catalizadores *-P, *-P-AIN1-NL, *-P-AIN1-A y -P*-AMFtN1-A. (A) Series SB y (B) series SL	219
Figura 8-3 Balances de sulfuro y especiación (expresado en mg de S por g-1 de adsorbente) después de la saturación de las muestras *-P, *-P-AIN1-NL, *-PA y *-P-AIN1-A. Parte superior sólidos puros, parte inferior mezclas con NaOH proporción 1:1	221

Figura 8-4 Variación de la capacidad de retención del adsorbente/ catalizador SI-PA: NaOH mezclado físicamente usando diferentes proporciones	222
Figura 8-5 Micrografías de SEM. A) NaOH puro y B) SL-PA: NaOH 1:1 mezclado físicamente, ambos saturados	224
Figura 8-6 Espectro de EDX correspondientes a las muestras agotadas de; a) NaOH; b) SL-PA; NaOH 1:1 (mezcla física); c) espectro asignado a partículas de NaOH que no han reaccionado, determinadas en la muestra agotada SL-PA: NaOH (1:1 mezcla física).....	224
Figura 8-7 Capacidades de retención versus volumen total de poros para los adsorbentes/ catalizadores bajo estudio. Símbolos negros: Experimentos llevados a cabo con sólidos puros; Símbolos blancos: experimentos llevados a cabo con NaOH en una proporción 1:1	225
Figura 8-8 Curvas de ruptura de NH ₃ obtenidas a partir de los ensayos realizados en el laboratorio de los adsorbentes/ catalizadores estudiados: A) derivados de SB, B) derivados de SL	227
Figura 8-9 Curvas de ruptura de NH ₃ obtenidas a partir de los carbones comerciales utilizados como referencia	229
Figura 8-10 Representación de V _t con respecto a la x/M de las muestras derivadas de SB-P* y SL-P*	229

ÍNDICE GENERAL

1 PRESENTACIÓN Y OBJETIVOS	3
1.1 ESTRUCTURA DE LA TESIS	4
1.2 BIBLIOGRAFIA.....	10
2 INTRODUCCIÓN.....	13
2.1 LODOS DE DEPURADORA: PRODUCCIÓN, TRATAMIENTO Y GESTIÓN	14
2.1.1 Producción de los lodos.....	14
2.1.2 Tratamiento de los lodos	16
2.1.2.1 Deshidratación	19
2.1.2.2 Estabilización de la materia orgánica.....	19
2.1.3 Gestión de los lodos	22
2.1.3.1 Aplicación como fertilizante o enmienda.....	22
2.1.3.2 Disposición en vertederos.....	23
2.1.3.3 Incineración.....	24
2.1.4 Alternativas de gestión de los lodos	25
2.1.4.1 Obtención de productos a partir de lodos	26
2.1.4.2 Obtención de energía.....	26
2.2 MATERIALES PARA LA OBTENCIÓN DE CARBONES ACTIVADOS Y ADSORBENTES	29
2.2.1 Materiales para la obtención de carbones activados	29
2.2.2 Materiales para la obtención de adsorbentes carbonosos	30
2.2.3 Métodos de obtención de adsorbentes carbonosos	31
2.2.3.1 Activación Física	31
2.2.3.2 Activación Química	35
2.2.4 Lodos de depuradora como precursores de materiales adsorbentes/ catalizadores.....	39
2.3 MALOS OLORES: ORIGEN Y TÉCNICAS DE ELIMINACIÓN	45
2.3.1 Generación de malos olores en las EDARs.....	46
2.3.2 Técnicas de tratamiento de malos olores	51
2.3.2.1 Oxidación térmica y catalítica	52
2.3.2.2 Absorbedores.....	53
2.3.2.3 Bioabsorbedores	54
2.3.2.4 Biofiltración.....	55

2.3.3 Adsorción	57
2.3.3.1 Materiales adsorbentes para tratamiento de olores en EDARS.....	58
2.3.3.2 Opciones de regeneración o disposición de los carbones saturados	61
2.3.3.3 Eliminación del H ₂ S y NH ₃ por adsorción en carbones activados y materiales adsorbentes ..	62
2.4 BIBLIOGRAFIA.....	69

3 MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES83

3.1 PREPARACIÓN Y OBTENCIÓN DE MATERIALES ADSORBENTES A PARTIR DE LODOS Y MATERIALES DE REFERENCIA.....	84
3.1.1 Origen y características de los lodos de partida	84
3.1.2 Obtención de los sólidos adsorbentes/ catalizadores	88
3.1.2.1 Adsorbentes/ catalizadores obtenidos por gasificación.....	89
3.1.2.2 Adsorbentes/ catalizadores obtenidos por gasificación o bien pirólisis a diferentes temperaturas.....	90
3.1.2.3 Estudio de la activación química y física	90
3.1.2.4 Activación física con CO ₂	91
3.1.2.5 Activación química con H ₃ PO ₄	91
3.1.2.6 Activación química con KOH/ NaOH	91
3.1.3 Carbones activados y materiales adsorbentes comerciales de referencia.....	92
3.2 APLICACIÓN DE LOS MATERIALES ADSORBENTES/ CATALIZADORES A LA ELIMINACIÓN DEL H ₂ S Y NH ₃	95
3.2.1 Dispositivos experimentales para la retención del H ₂ S y NH ₃	95
3.2.1.1 Dispositivo experimental de adsorción/ eliminación de H ₂ S a alta concentración (1% v/v de H ₂ S)	96
3.2.1.2 Dispositivo experimental de adsorción/ eliminación de H ₂ S a baja concentración (1% v/v de H ₂ S)	100
3.2.1.3 Dispositivo experimental para la adsorción/ eliminación de NH ₃	103
3.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN.....	105
3.3.1 Adsorción física de gases (N ₂ y CO ₂ a -196 ° C y 0 ° C, respectivamente)	105
3.3.2 Difracción de rayos X (DRX).....	109
3.3.3 Espectrometría de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES)	113
3.3.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)	115
3.3.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	117
3.3.6 Determinación del contenido en cenizas	118
3.3.7 Método LTA (Low Temperature Ashing).....	118
3.3.8 Determinación del pH	119

3.3.9	Densidad aparente.....	119
3.3.10	Ensayo de lixiviación.....	119
3.3.11	Especiación de los adsorbentes/ catalizadores saturados con H ₂ S.....	120
3.4	BIBLIOGRAFÍA	122
4	MATERIALES ADSORBENTES/ CATALIZADORES OBTENIDOS POR GASIFICACIÓN A PARTIR DE LODOS DE DISTINTOS ORÍGENES	127
4.1	INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	127
4.2	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	127
4.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	129
4.3.1	Caracterización química de los adsorbentes	129
4.3.2	Caracterización textural de los adsorbentes	134
4.3.3	Determinación de la capacidad de eliminación	136
4.3.4	Balance de las especies de azufre en los adsorbentes/ catalizadores saturados	140
4.4	CONCLUSIONES.....	147
4.5	BIBLIOGRAFÍA	148
5	MATERIALES ADSORBENTES/ CATALIZADORES OBTENIDOS POR GASIFICACIÓN Y PIRÓLISIS A DISTINTAS TEMPERATURAS: APLICACIÓN A LA ELIMINACIÓN DEL H₂S	153
5.1	INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	153
5.2	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	153
5.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	154
5.3.1	Caracterización química y textural de los adsorbentes / catalizadores.....	154
5.3.2	Determinación de la capacidad de eliminación del H ₂ S.....	162
5.4	CONCLUSIONES.....	168
5.5	BIBLIOGRAFÍA	169
6	PREPARACIÓN DE MATERIALES ADSORBENTES A PARTIR DE LODOS DE DEPURADORA POR ACTIVACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA.....	173
6.1	INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	173
6.2	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	173
6.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	175
6.3.1	Caracterización de los precursores empleados	175
6.3.2	Activación física con CO ₂	181
6.3.3	Activación química con H ₃ PO ₄	184
6.3.4	Activación química con hidróxidos alcalinos	185

6.4 CONCLUSIONES.....	187
6.5 BIBLIOGRAFÍA.....	188
7 ESTUDIO DE LA ACTIVACIÓN DE LODOS DE DEPURADORA CON HIDRÓXIDOS ALCALINOS	193
7.1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	193
7.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	193
7.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	194
7.3.1 Activación química de los diferentes precursores derivados de lodos.....	194
7.3.2 Composición de los adsorbentes derivados de lodos.....	197
7.3.3 Cambios químicos producidos durante la activación química de los adsorbentes derivados de lodos.....	204
7.4 CONCLUSIONES.....	207
7.5 BIBLIOGRAFÍA.....	208
8 APLICACIÓN DE MATERIALES ADSORBENTES/ CATALIZADORES OBTENIDOS POR ACTIVACIÓN A LA ELIMINACIÓN DEL H₂S Y NH₃	213
8.1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	213
8.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	213
8.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	214
8.3.1 Caracterización química y textural de los materiales de partida.....	214
8.3.2 Capacidad de eliminación del H ₂ S mediante materiales derivados de lodos/ NaOH ..	222
8.3.3 Efecto de la porosidad en la capacidad de eliminación del H ₂ S	224
8.3.4 Aplicación de materiales activados a la eliminación de NH ₃	226
8.4 CONCLUSIONES.....	230
8.5 BIBLIOGRAFÍA.....	231
9 CONCLUSIONES GENERALES.....	235
9.1 TRABAJO FUTURO	238
9.2 BIBLIOGRAFÍA.....	239
10 ANEXO.....	243
10.1 ANEXO I: INFORMACIÓN ADICIONAL DE LAS EDARS DE LOS PRECURSORES	243
10.1.1 Edar de Lloret de Mar (SL)	243
10.1.2 Edar de Banyoles-Terri (SB).....	245
10.1.3 Edar de Cassà de la Selva (SC).....	245

10.2 ANEXO II: INFORMACIÓN ADICIONAL DE CARBONES COMERCIALES UTILIZADOS COMO REFERENCIA	247
10.2.1 Centaur ® HSV	247
10.2.2 Westvaco A1100 10x25	249
10.2.3 Sorbalit ®	249
10.3 ANEXO III: RECTAS DE CALIBRADO.....	251
10.3.1 Recta de calibrado del H ₂ S a altas concentraciones	251
10.3.2 Recta de calibrado del SO ₂	251
10.3.3 Recta de calibrado del SO ₄ ²⁻	252
10.3.4 Recta de calibrado del método de azul de metileno (S ²⁻)	252
10.4 ANEXO IV: CURVAS DE RUPTURA DE LOS ADSORBENTES/ CATALIZADORES EMPLEADOS	256
10.4.1 Datos experimentales de las curvas de ruptura a altas concentraciones de H ₂ S.....	256
10.4.2 Curvas de eliminación del H ₂ S a bajas concentraciones	259
10.4.3 Curvas de eliminación de NH ₃	268
10.5 ANEXO V: ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE N ₂ DE LOS DISTINTOS ADSORBENTES/ CATALIZADORES ESTUDIADOS	274

NOMENCLATURA Y ABREVIACIONES

Las muestras que se presentan a lo largo de la Tesis se han denominando siguiendo el orden de los tratamientos térmicos y posteriores lavados a los que han sido sometidos:



a

A	Activación
A.A.	Agente Activante
-A	Muestra sometida al lavado con ácido HCl 5M
-AI*	Muestra Activada químicamente con NaOH o KOH *(N o K) mediante el método de Impregnación
-AMF*	Muestra Activada químicamente con NaOH o KOH *(N o K) mediante el método de Mezcla Física
-AMFt*	Muestra Activada químicamente con NaOH o KOH *(N o K) mediante el método de Mezcla Física triturada
Au	Austenita, CaZn [(OH)/(AsO ₄)]

b

B	Brushita, CaPO ₃ (OH).2H ₂ O
BET	Teoría de Brunauer, Emmet y Teller
BIO	Lodo Biológico extraído de una planta piloto tratada con agua sintética

c

C	Carbono
----------	---------

Ca	Calcita, CaCO_3
CG	Cromatografía de Gases
Cn	Ferrocianuro de hierro, $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$
Co	Óxido de calcio, CaO_2
COVs	Compuestos Orgánicos Volátiles
Cr	Cristobalita, SiO_2
Cs	Aluminosilicato de Calcio y Aluminio

d

D	Ferrita dicálcica (Fe^{3+}), $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
D₂	Ferrita dicálcica (Fe^{2+}), CaFeO_4
DFT	Teoría de la Densidad Funcional
DR	Ecuación de Dubinin-Radushkevich
DRX	Difracción de Rayos X

e

EDAR	Estación depuradora de Aguas Residuales
-------------	---

f

Fe	Carbonato mixto de hierro y calcio hidratado, $\text{Fe}_x \text{Ca}_y (\text{CO}_3)_z$
Fe⁰	Hierro elemental, Fe^0
F-Na,Ca	Albita, Anortita $(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})_3\text{O}_8$
Fp	Fosfato hidratado de potasio y hierro, $\text{KFeP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
FPD	Detector fotométrico de llama
Fs	Sulfato de hidróxido de hierro, $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$

g

g	Gramos
-G	Gasificación a 700 °C

-G-* Gasificación a (600-1100)* °C

Ge Gelhenita, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$

h

H Hidrógeno

H_a Halita, $\text{K}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{Cl}$

i

I Illita, $(\text{KH}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$

Ic Impregnación método convencional

ICP-AES Espectroscopia de emisión atómica por acoplamiento inductivo

IR-FT Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier

K

K Caolinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Ka Aluminosilicato de potasio

Kc Carbonato de potasio, K_2CO_3

Kg Kilogramo

Ko Óxido de potasio, K_2O

Ks Silicato de potasio y hierro $\text{K}_x\text{Fe}_y(\text{SiO}_4)_z$

l

L Óxido de calcio, CaO

l Litro

m

M Montmorillonita, $\text{Na}_{0.3}(\text{AlMg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

MF Mezcla física

MFt Mezcla física triturada

mg	Miligramo
min	Minutos
ml	Mililitro
MORE	Masa de Olor de Referencia Europea

n

N	Nitrógeno
NE	No Especificado
NL	No Lavado

o

o	Óxido de hierro y potasio, Fe _x K _y O _z
O	Oxígeno

p

P	Portlandita, Ca(OH) ₂ .
-P	Pirólisis a 700 °C
-P-*	Pirólisis a (600-1100)* °C
-P_{H2O}	Muestra pirolizada a 700 °C posteriormente lavada con H ₂ O deionizada
pH	-log [H ⁺]
Pre-H	Humidificación previa

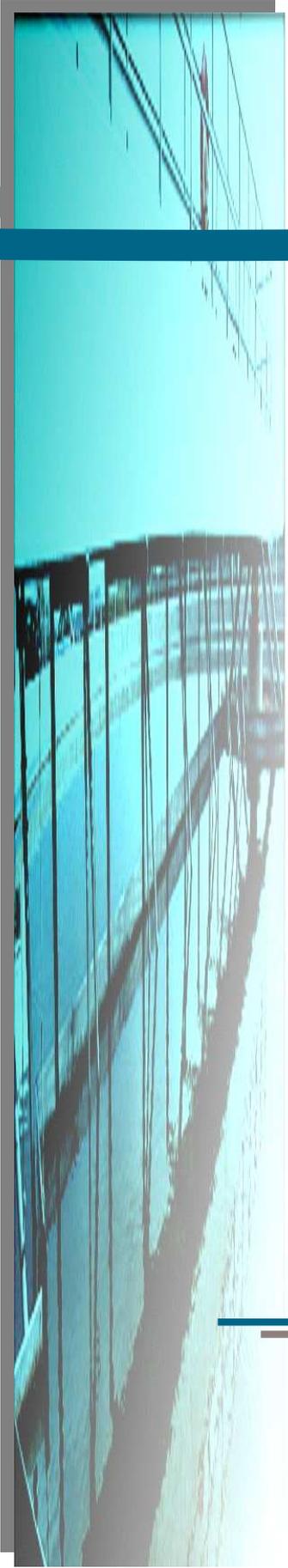
q

Q	Cuarzo, SiO ₂
----------	--------------------------

s

S	Sílica, (óxido de silicio) SiO ₂
SB	Lodo de Banyoles-Terri
S_{BET}	Área superficial aparente determinada por el método de BET
SC	Lodo de Cassà de la Selva

SEM	Microscopía electrónica de barrido
SL	Lodo de Lloret de Mar
ST	Sólidos Totales
†	
<hr/>	
T	Temperatura (°C)
t	Tiempo (min ó h)
TCD	Detector de Conductividad Térmica
U	
<hr/>	
UO_E	Unidad de Olor Europea
V	
<hr/>	
V_{DR N₂}	Volumen de microporos totales calculado mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich a los datos de adsorción de N ₂
V_{DR CO₂}	Volumen de microporos estrechos calculado mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich a los datos de adsorción de CO ₂
W	
<hr/>	
W	Whitlockita, Ca ₁₈ Mg ₂ H ₂ (PO ₄) ₁₄
X	
<hr/>	
x/M	Capacidad de eliminación (mg g ⁻¹)



CAPÍTULO 1

Presentación y Objetivos

1 PRESENTACIÓN Y OBJETIVOS

La puesta en marcha del Plan de Saneamiento y Depuración de las Aguas Residuales antes de 2006, ha supuesto un paso importante en cuanto a la protección de la calidad del agua y los recursos hídricos de nuestro país. En este sentido, hay que destacar que el avance que supone la depuración de las aguas residuales en la tan necesaria protección de los recursos hídricos plantea un problema de residuos (lodos) de los que hay que disponer e impactos más locales, como los problemas de olores.

Esta Tesis, incidiendo en ambos aspectos, tiene por objeto investigar la valorización de los lodos como materiales precursores de adsorbentes/ catalizadores en la eliminación de olores en el entorno de las EDARs. Este objetivo general se divide en dos más concretos:

- Nuestro primer objetivo es estudiar la preparación de materiales adsorbentes/ catalizadores a partir de lodos de depuradora para la retención de H_2S y en menor medida NH_3 . Estos materiales presentan unas propiedades determinadas, por lo que son muy apropiados para la adsorción de H_2S y NH_3 entre otros. En este sentido, nuestra investigación trata de maximizar las propiedades adsorbentes de los materiales derivados de lodos mediante la aplicación de tratamientos térmicos de gasificación, pirólisis o bien pirólisis seguidos de activación física con CO_2 o química con H_3PO_4 , $NaOH$ y KOH y conseguir que estos posean, además de la mayor área superficial posible, las propiedades más apropiadas para la eliminación de H_2S y NH_3 . Adicionalmente, se estudiará el comportamiento de otros carbones activados comerciales (Centaur, WV-A1100 y AA) y materiales de base carbonosa (Sorbalit) como materiales de referencia.

- Nuestro segundo objetivo es evaluar la calidad de estos adsorbentes/ catalizadores obtenidos en función de la capacidad de eliminación del H_2S y NH_3 , comparar los resultados obtenidos con carbones comerciales y con los resultados de la bibliografía. Al mismo tiempo se estudiará qué especies se han adsorbido en la superficie del sólido adsorbente con el fin de establecer el mecanismo de acción de dichos adsorbentes/ catalizadores.

Así pues, la presente Tesis se centra en dos problemáticas medioambientales, la de la gestión de los lodos (valorización de los lodos mediante la aplicación de tratamientos térmicos de gasificación / pirólisis para la obtención de materiales adsorbentes) y la de los malos olores generados en las EDARs (eliminación del H_2S y NH_3 mediante los adsorbentes/ catalizadores obtenidos a partir de

lodos). En este sentido, esta Tesis continúa el trabajo que nuestro grupo de investigación Laboratorio de Ingeniería Química y Ambiental (LEQUIA) de la Universidad de Girona está llevando a cabo en los últimos años con estudios relacionados con aspectos medioambientales (eliminación de metales pesados y colorantes a partir de materiales adsorbentes derivados de lodos) [1-9].

Esta investigación se ha desarrollado en el Departamento de Ingeniería Química Ambiental y Agroalimentaria (EQATA) de la Universidad de Girona, en particular en el Laboratorio de Ingeniería Química y Ambiental (LEQUIA) y se ha completado en centros de investigación nacionales mediante la colaboración del Instituto Nacional del Carbón (INCAR) y posteriormente del grupo de Materiales Carbonosos y Medioambiente (MCMA) de la Universidad de Alicante y durante estancias realizadas en dichos grupos de investigación.

La presente Memoria se enmarca en el Proyecto del Ministerio de Medio Ambiente que lleva por título: "Obtención de materiales adsorbentes/ catalizadores a partir de lodos de depuradora y su aplicación en la eliminación de olores" (Ref. 136/2004/3 y 4.4-154/2005/2-b).

1.1 ESTRUCTURA DE LA TESIS

La presente Tesis se divide en 9 capítulos y tiene la siguiente estructura: el *capítulo 1* presenta una breve presentación general y los objetivos de esta Tesis. El *capítulo 2* recoge la introducción y el estado de la técnica. El *capítulo 3* incluye una descripción de las técnicas experimentales de obtención y caracterización de los materiales adsorbentes. El *capítulo 4* describe la gasificación como técnica para la obtención de adsorbentes/ catalizadores derivados de lodos así como su aplicación a la eliminación del H₂S. El *capítulo 5* se centra en el estudio de la temperatura sobre el tratamiento térmico de gasificación y pirólisis. El *capítulo 6* se centra en la activación física con CO₂ y química con H₃PO₄, NaOH y KOH. El *capítulo 7* profundiza en el papel de la materia inorgánica durante el proceso de activación química con hidróxidos. El *capítulo 8* presenta los resultados de los experimentos de adsorción de H₂S y NH₃ sobre los adsorbentes/ catalizadores obtenidos por activación. El *capítulo 9* reúne las principales conclusiones de la presente Tesis y un breve inciso sobre el trabajo futuro. Y finalmente, en el *Anexo I* se adjunta información adicional de los precursores estudiados, en el *Anexo II* se adjunta información adicional de los carbones comerciales utilizados de referencia, en el *Anexo III* se presentan las rectas de calibración y en el *Anexo VI* se presentan las curvas de ruptura de todas las muestras bajo estudio.

A continuación se describen brevemente los capítulos que forman parte de la presente Tesis.

CAPÍTULO 1. Presentación y objetivos

Es el presente capítulo, en el cual se encuentra una breve descripción de los objetivos de la presente Tesis Doctoral y la estructura de la misma.

CAPÍTULO 2. Introducción

Este capítulo se divide básicamente en tres bloques. El primero de ellos describe la **situación actual de los lodos**, la cantidad de lodos generados en las EDARs, las técnicas de gestión tradicionales y las técnicas alternativas a la gestión. El segundo bloque se centra en los **métodos de obtención de materiales adsorbentes/ catalizadores** a partir de residuos y en particular de lodos. En el tercer bloque se describe otra problemática importante de las EDARs; **malos olores en las EDARs**. Se apuntan los principales causantes de los malos olores en las EDARs (H_2S y NH_3), las fuentes generadoras de estos malos olores y se describen las principales técnicas que permiten la reducción/ eliminación de estos contaminantes, incidiendo más en la técnica de adsorción por ser objeto de esta Tesis. Finalmente se incluyen los datos de los resultados de adsorción más relevantes de la bibliografía para el caso del NH_3 y especialmente para el H_2S y se analiza el comportamiento de distintos tipos de adsorbentes.

CAPÍTULO 3. Materiales y Técnicas Experimentales

Este capítulo también se ha dividido en tres apartados ampliamente diferenciados.

- **Preparación y obtención de materiales adsorbentes a partir de lodos y carbones activados de referencia.** En este apartado se describen las materias primas utilizadas para la preparación de los adsorbentes/ catalizadores y los métodos de transformación aplicados (gasificación, pirólisis o bien pirólisis seguido de activación). Adicionalmente, se hace referencia a los carbones y materiales de base carbonosa que se han utilizado de referencia a lo largo de la Tesis.
- **Aplicación de estos materiales a la eliminación de malos olores.** En este apartado se describen los dos sistemas continuos de lecho fijo utilizados para determinar la capacidad de eliminación de estos materiales adsorbentes/ catalizadores derivados de lodos y de carbones

comerciales utilizados de referencia, uno a altas concentraciones de H₂S (1 % v/v) y otro a bajas (0.1 % v/v).

▪ Finalmente el **apartado de caracterización de los adsorbentes**. En este apartado se describen una gran variedad de técnicas experimentales empleadas, que proporcionan resultados valiosos desde el punto de vista de la caracterización de adsorbentes. Así, se comentan las isotermas de adsorción de gases (N₂ y CO₂ a -196 y 0°C, respectivamente), difracción de rayos X, espectrometría de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, microscopia electrónica y las técnicas de especiación de las muestras agotadas para la realización de los balances de azufre, junto a la determinación del contenido en cenizas, la medida pH y los ensayos de lixiviación.

CAPÍTULO 4. Materiales adsorbentes/ catalizadores obtenidos por gasificación a partir de lodos de distintos orígenes

El Capítulo 4 se centra en el estudio de tres lodos procedentes de diferentes EDARs, que difieren en el tratamiento de los mismos, como precursores para la obtención de adsorbentes/ catalizadores. El proceso de transformación aplicado es el proceso de gasificación (700 °C). Los adsorbentes/ catalizadores han sido caracterizados para establecer sus propiedades texturales y de composición química. Las muestras se han aplicado a la eliminación del H₂S a altas concentraciones. Los resultados indican que tras la gasificación se produce un incremento de la capacidad de eliminación del H₂S en los tres lodos.

Para estos adsorbentes, el estudio de las especies de azufre sobre las muestras agotadas ha determinado como mecanismo de eliminación la conversión catalítica del H₂S a azufre elemental y sulfatos. Adicionalmente se ha visto que los materiales que presentan calcio/ hierro en proporciones más elevadas (SL) son los que presentan una capacidad de eliminación mayor, justificada por la formación de especies catalíticamente activas, mientras que para los otros dos lodos (SC, SB) la capacidad de oxidación del H₂S tiene que ver con sus propiedades texturales.

Los resultados de este capítulo han sido objeto de un artículo publicado en la revista *Environmental Science & Technology*:

- **A. Ros, M. A. Montes-Morán, E. Fuente, D. N. Nevskaja, M. J. Martín.** (2006). Dried Sludges and Sludge-Based Chars for H₂S Removal at Low Temperature: Influence of Sewage Sludge. *Environ. Sci. & Technol.* 40, 302-309.

CAPÍTULO 5. Materiales adsorbentes/ catalizadores obtenidos por gasificación y pirólisis a diferentes temperaturas

En este capítulo, y atendiendo a los resultados obtenidos en el capítulo anterior, se decidió hacer un estudio intensivo del efecto de la temperatura sobre la pirólisis y la gasificación de uno de los lodos. Se han preparado un total de 12 muestras, 6 de ellas gasificadas y 6 pirolizadas a diferentes temperaturas (600- 1100 °C). Todos los adsorbentes/ catalizadores obtenidos han sido caracterizados por DRX. Los patrones de difracción de rayos X revelan la presencia de especies catalíticamente activas que evolucionan con la temperatura y en función del tratamiento térmico aplicado. Todos los adsorbentes/ catalizadores obtenidos se han evaluado en función de su capacidad de eliminación. Los resultados indican que las muestras SL-P* dan mejores resultados de eliminación del H₂S que las SL-G*, hecho que se atribuye al mayor desarrollo de porosidad y a la presencia de especies catalíticas activas (8D y D₂). Si bien, para ambos tipos de muestras la especie predominante tras los ensayos de eliminación es el S-S_{el}.

Los resultados de este capítulo han sido objeto de un artículo publicado en la revista *Water Practice & Technology* y otro que se encuentra en fase de escritura:

- **A. Ros, C. Canals-Batlle, M.A. Lillo-Ródenas, E. Fuente, M. A. Montes-Morán, M. J. Martín, A. Linares-Solano.** (2006). Sewage sludge as a precursor of adsorbents/ catalyst for environmental applications. En prensa; *Water Practice & Technology*.

CAPÍTULO 6. Preparación de materiales adsorbentes / catalizadores a partir de lodos de depuradora por activación física y química

Es objetivo de este capítulo evaluar la preparación de materiales adsorbentes a partir de lodos de depuradora y comparar entre los distintos procesos de activación evaluados. Para ello, se pretende

estudiar en profundidad la activación física con CO₂ y diferentes procesos de activación química con H₃PO₄, NaOH y KOH.

En este capítulo se han activado muestras derivadas de dos lodos (SB y SL) mediante activación física con CO₂ y química con H₃PO₄, basándonos en las condiciones experimentales descritas en la bibliografía. Los resultados obtenidos en ambas activaciones son indicativos de que en las condiciones estudiadas estos agentes activantes no son efectivos para el desarrollo de la porosidad para este tipo de precursores. No obstante, la activación de estos materiales con hidróxidos alcalinos (NaOH, KOH) da lugar a materiales adsorbentes con elevadas áreas superficiales. La activación con hidróxidos se ha llevado a cabo mediante 3 métodos distintos de mezcla, demostrando que el método de mezcla empleado influencia fuertemente la eficiencia del proceso de activación en este tipo de materiales. Los valores de S_{BET} obtenidos mediante el método de mezcla MfT (mezcla física triturada) doblan en muchos casos los valores de S_{BET} obtenidos mediante los otros dos procedimientos de mezcla empleados.

Los resultados de este capítulo han sido objeto de un artículo publicado en la revista *Chemosphere*:

- A. Ros, M. A., Lillo-Ródenas, E. Fuente, M. A. Montes-Morán, M. J. Martín, A. Linares-Solano. (2006). High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors. *Chemosphere* 65, 132- 140.

CAPÍTULO 7. Estudio de la activación química de lodos de depuradora con hidróxidos alcalinos

El capítulo 7 pretende profundizar en el estudio de la caracterización de distintos adsorbentes derivados de lodos obtenidos mediante activación con hidróxidos para entender mejor como se produce la activación y al mismo tiempo, poder optimizar el desarrollo de la porosidad.

Los resultados indican que los materiales adsorbentes/ catalizadores obtenidos tras la activación presentan un alto desarrollo de porosidad, hecho que resulta singular atendiendo a la composición química, dado que contienen un porcentaje de cenizas en torno al 50 %. El interés de estos materiales se centra en la fracción inorgánica y con este propósito se han combinado distintas técnicas experimentales, para elucidar el papel de la materia mineral en las propiedades texturales de los materiales activados y el desarrollo de la porosidad durante el proceso de activación.

La incidencia de la materia mineral en el propio proceso ha sido estudiada mediante ensayos de activación con hidróxidos en un lodo biológico, eliminándose de este modo la contribución de compuestos inorgánicos presentes en los lodos de EDAR.

Los resultados de este capítulo han sido objeto de un artículo que se encuentra en fase de escritura:

-A. Ros, M. A., Lillo-Ródenas, E. Fuente, M. A. Montes-Morán, M. J. Martín, A. Linares-Solano. (2007).
Further insights on the activation process of sewage sludge-based precursors.

CAPÍTULO 8. Aplicación de los materiales adsorbentes/ catalizadores obtenidos por activación a la eliminación del H₂S y NH₃

El presente capítulo pretende evaluar la capacidad de retención (H₂S y NH₃) de los adsorbentes/ catalizadores obtenidos por activación de los lodos con hidróxidos alcalinos mediante diferentes métodos de mezcla.

Primeramente se han caracterizado los adsorbentes/ catalizadores combinando diferentes técnicas experimentales tales como, determinación de las cenizas, medida del pH, difracción de rayos X, adsorción física de gases, análisis elemental y espectrometría de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES), para determinar sus propiedades químicas y su composición. Una vez caracterizados, con el propósito de evaluar la capacidad de retención de estos materiales se han llevado los ensayos de adsorción de H₂S. Es bien sabido que la composición química, la porosidad y el pH, son los tres factores que más influyen en la capacidad de eliminación de un adsorbente. Con el objetivo de dilucidar el efecto del pH en los adsorbentes se han realizado ensayos de eliminación mezclando físicamente el adsorbente con NaOH triturado y se ha estudiado su comportamiento.

Adicionalmente, con algunos de los adsorbentes se han realizado ensayos de eliminación de NH₃, con el fin de ampliar el campo de aplicabilidad de estos adsorbentes a otros compuestos causantes de malos olores.

Los resultados de este capítulo han sido objeto de un artículo enviado a la revista *Environmental Science & Technology* y otro que se encuentra en fase de preparación:

- **A. Ros, M. A., Lillo-Ródenas, C. Canals-Battle, E. Fuente, M. A. Montes-Morán, M. J. Martín, A. Linares-Solano. (2006).** A new generation of sludge-based adsorbents for H₂S abatement at room temperature. *Environmental Science & Technology (bajo revisión)*.

CAPÍTULO 9. Conclusiones generales y trabajo futuro

Este capítulo recoge tal y como se ha mencionado anteriormente las principales conclusiones que derivan de la presente Tesis Doctoral y adicionalmente un pequeño resumen del trabajo futuro.

1.2 BIBLIOGRAFIA

- [1] Martín, M. J., Serra, E., Ros, A., Balaguer, M. D. y Rigola, M. (2004). Carbonaceous adsorbents from sewage sludge and their application in a combined activated sludge-powdered activated carbon (AS-PAC) treatment. *Carbon* 42, 1389-1394.
- [2] Serra, E., Ros, A., Martín, M., Balaguer, M. D. y Rigola, M. (2003). Microwave treated sludge as a mesoporous carbonaceous adsorbent for dye removal. Spanish Carbon Group. An International Conference on Carbon. *Carbon* 03. ISBN-84-607-8305-7.
- [3] Serra, E. (1999). Obtenció d'un adsorbent de baix cost a partir de fangs biològics. *Treball de Recerca, Universitat de Girona*.
- [4] Serra, E., Molinas, S., Martín, M. J., Balaguer, M. D. y Rigola, M. (2001). Combining microwaves and chemical treatment for the production of adsorbents from surplus sludge. Proceedings of the CIWEM/ Aqua Enviro Consultancy Services 6th European Biosolids and Organic Residual Conference. *Eb.y Lowe P. and Hudson JA*, (2) paper 50.
- [5] Serra, E. (2003). Adsorbents a partir de fangs biològics excedents de depuradora mitjançant l'aplicació de microones: estudi d'obtenció, caracterització i aplicació en fase líquida. *Tesi Doctoral*.
- [6] Martín, M.J., Balaguer, M.D. y Rigola, M. (1996). Feasibility of activated carbon production from biological sludge by chemical activation with ZnCl₂ and H₂SO₄. *Environmental Technology*, 17(6): 667-672.
- [7] Martín, M.J. (1998). Valorització de fangs biològics excedents de depuradora per transformació en carbó actiu. Estudi d'obtenció, caracterització i aplicació. *Tesi Doctoral, Universitat de Girona*.
- [8] Martín, M.J., Artola, A., Balaguer, M.D. y Rigola, M. (2003). Activated carbon developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 94(3): 231-239.
- [9] Martín, M.J., Artola, A., Balaguer, M.D. y Rigola, M. (2002). Enhancement of the activated sludge process by activated carbon produced from surplus biological sludge. *Biotechnology Letters* 24; 163-168.

Introducción



2 INTRODUCCIÓN

La construcción de nuevas estaciones depuradoras de aguas residuales está aumentando rápidamente atendiendo a la recomendación de la Directiva 91/271 de la UE sobre saneamiento de las aguas residuales de las poblaciones de más de 2.000 habitantes equivalentes antes del 2006. Este hecho significa una clara mejora en la calidad ambiental de los recursos hídricos, pero conlleva un incremento del volumen de lodo generado durante el tratamiento de aguas y un problema inherente de (malos) olores que hay que solventar.

El aumento de la cantidad de lodos y las dificultades relacionadas con su aplicación agrícola y/o disposición en vertederos, hace necesario encontrar nuevas alternativas para su gestión. A nivel europeo, hoy en día se tiende hacia la aplicación de tratamientos térmicos (incineración, pirólisis y gasificación) que permiten una valoración energética de los lodos, si bien generan un residuo sólido que sigue siendo necesario gestionar.

El problema medioambiental provocado por (malos) olores resulta difícil de abordar de una manera genérica, teniendo en consideración la propia naturaleza del olor y sus posibles causas. Los olores en las EDARs son provocados básicamente por la degradación de la materia orgánica en condiciones anaeróbicas y se detectan en todas las operaciones unitarias en diferentes niveles de concentración.

La actual política medioambiental está dirigida hacia un desarrollo sostenible, desplazando la antigua filosofía de tratamiento de las corrientes residuales a posteriori por una nueva visión preventiva e integradora que busca la máxima utilización de los recursos y el mínimo impacto ambiental. Esta nueva gestión ambiental sustituye la tendencia existente de trasladar los problemas medioambientales de un medio a otro y en este aspecto incide la Directiva 96/61/CE de la UE relativa a la Prevención y el Control Integrados de la Contaminación.

El presente capítulo se ha estructurado en tres apartados: *Lodos de depuradora: producción, tratamiento y gestión*; *Materiales para la obtención de carbones activados y adsorbentes* y finalmente el apartado de *Malos olores: origen y métodos de eliminación*.

2.1 LODOS DE DEPURADORA: PRODUCCIÓN, TRATAMIENTO Y GESTIÓN

2.1.1 Producción de los lodos

Los lodos de depuradora se producen durante el tratamiento de las aguas residuales (Figura 2-1) siendo, en volumen, el subproducto generado más importante de este proceso.

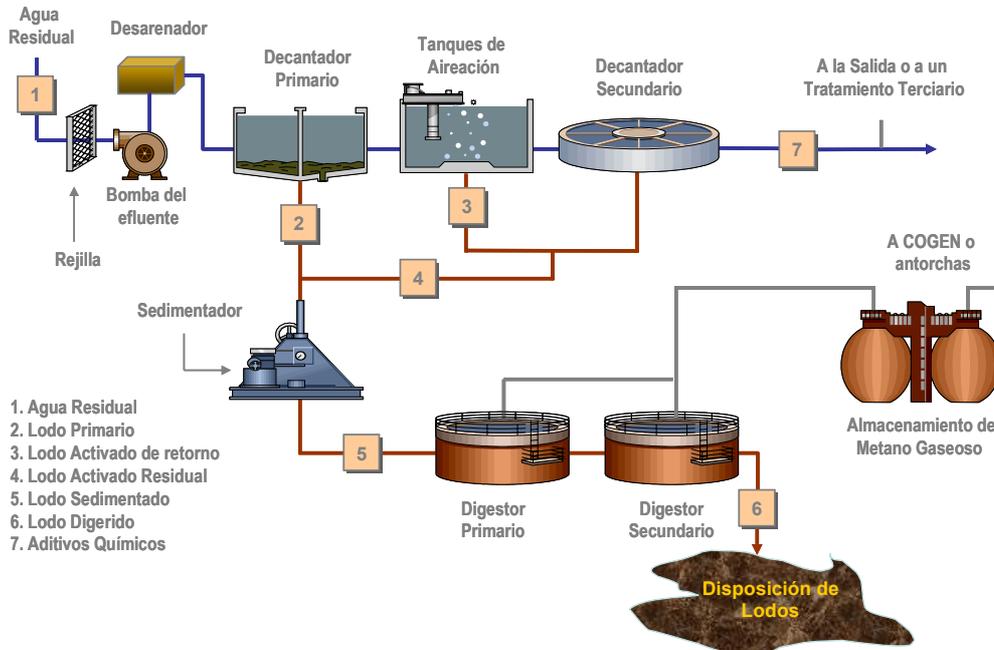


Figura 2-1. Dibujo esquemático de las operaciones unitarias en una EDAR.

Los lodos se encuentran normalmente en forma de una suspensión muy diluida (corrientes 2 y 4 de la Figura 2-1), la cual generalmente contiene entre 0.25-12 % de sólidos en función del tipo de proceso empleado en el tratamiento de las aguas residuales [1]. En la Tabla 2-1 se presenta la composición típica de los lodos de depuradora obtenidos en el tratamiento primario y en procesos de lodos activos [2].

Debido a los procesos físicos y químicos a los que se someten los lodos, estos tienden a concentrar gran cantidad de sustancias responsables de las características ofensivas (olores), patógenas y tóxicas procedentes del agua residual a tratar [1,3].

Por las características que presentan los lodos, antes de evacuarlos de la estación depuradora es necesario tratarlos para reducir su volumen, estabilizarlos y en función del destino final, eliminar los patógenos. Como consecuencia de esto, el tratamiento y la eliminación de los lodos es seguramente uno de los problemas ambientales más complejos asociados al tratamiento de las aguas residuales.

Tabla 2-1. Composición química típica de lodos procedentes del tratamiento primario y lodos activos [2].

PARÁMETROS	LODO PRIMARIO	LODO ACTIVO
Sólidos Totales (ST) (% en peso)	2.0- 8.0	0.83- 1.16
Sólidos volátiles (% respecto ST)	60- 80	59-88
Grasas (% respecto ST)	6- 30	-
Proteínas (% respecto ST)	20- 30	32- 41
Nitrógeno (% respecto ST)	1.5- 4	2.4- 5
Fósforo (P ₂ O ₅) (% respecto ST)	0.8- 28	2.8- 11
Potasio (K ₂ O) (% respecto ST)	0- 1	0.5- 0.7
Celulosa (% respecto ST)	8- 15	-
Hierro (% respecto ST)	2- 4	-
Sílice (SiO ₂) (% respecto ST)	15- 20	-
pH	5- 8	6.5- 8
Alcalinidad (mg CaCO ₃ . l ⁻¹)	500- 1500	580- 1100
Ácidos Orgánicos (mg Ach. l ⁻¹)	200- 2000	1100- 1700
Poder Calorífico MJ. Kg ⁻¹	23- 30	19- 23

ST: Sólidos Totales
Ach: Ácido Acético

El incremento en el número de EDARs atendiendo a la recomendación de la Directiva 91/271 de la UE sobre el saneamiento de las aguas residuales conlleva un incremento del volumen de lodos generado durante el tratamiento de las aguas residuales. Se estima que la producción de lodos en la Unión Europea se situará entre 8,4 y 10,1 millones de toneladas de materia seca/año en 2005, lo que supone un incremento de entre un 22-23 % en un período de 10 años [4].

La situación en Cataluña es parecida a la de la Comunidad Europea. En la Figura 2-2 se muestra el incremento del número de estaciones depuradoras en servicio en Cataluña, así como la evolución de la cantidad de lodos generados entre 1998-2003 [5]. Según el PSARU, Programa de Saneamiento de las Aguas Residuales Urbanas, Cataluña tiene que disponer de más de 700 EDARs en funcionamiento antes de 2015. Tal y como se puede observar en la Figura 2-2, a lo largo de los años se ha ido incrementando el número de estaciones depuradoras al mismo tiempo que se ha aumentado la cantidad de lodos producida.

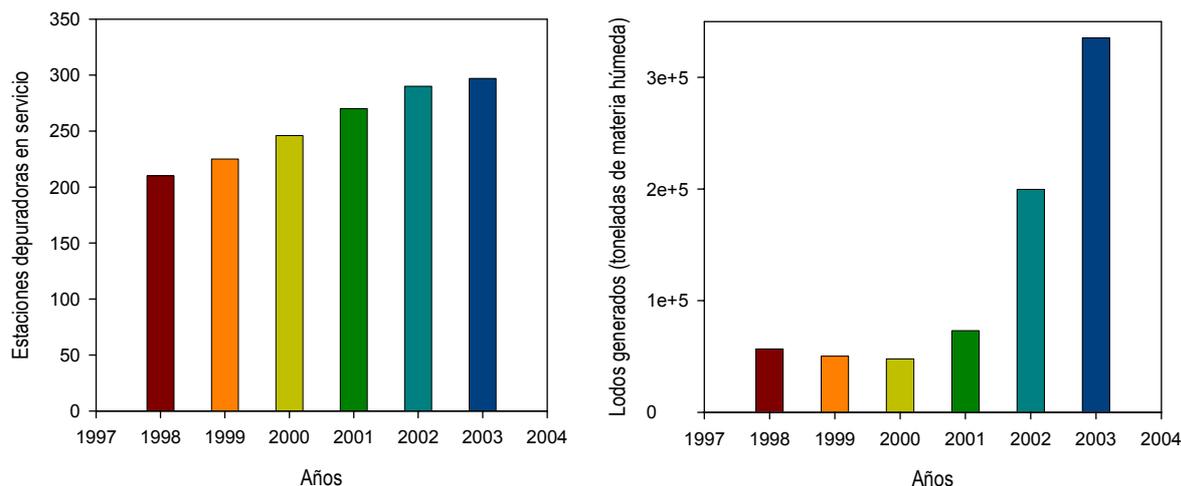


Figura 2-2. Evolución del número de estaciones depuradoras en servicio (izquierda) y de la cantidad de lodos generados por las mismas (derecha) en Cataluña entre el año 1998- 2003.

El incremento de la cantidad de lodos viene determinado por el aumento del número de vecindarios conectados a la red de tratamiento de aguas, por el incremento en el control de los límites de contaminación de los efluentes que pueden descargar en zonas sensibles, así como al hecho de disponer de tecnologías que permitan conseguir unas mejores eficiencias en el tratamiento de las aguas residuales. Por otro lado, debido al incremento de los costes de transporte y eliminación se han destinado muchos esfuerzos para disminuir la cantidad de lodos a eliminar, reduciendo el contenido en agua presente en el lodo a gestionar.

A continuación, se describen algunos de los procesos de tratamiento de lodos más utilizados hoy en día, procesos que se suelen llevar a cabo en la misma estación depuradora antes de enviar los lodos a su destino final.

2.1.2 Tratamiento de los lodos

Los lodos de depuradora se caracterizan por su elevado contenido en agua, que les confiere por un lado un volumen importante y por otro les proporciona unas características mecánicas reducidas, que hacen más difícil su manejabilidad y disposición final.

La Directiva 86/278/EEC regula la disposición de los lodos y define el tratamiento/s que se pueden hacer a los lodos de la siguiente manera: "...cualquier tratamiento biológico, químico o térmico, almacenamiento durante un largo período de tiempo o cualquier otro proceso que permita reducir significativamente la fermentabilidad y los riesgos para la salud resultantes de su uso...".

Existen una gran cantidad de procesos de tratamiento de lodos (Figura 2-3), la elección de un proceso u otro dependerá de las características intrínsecas del lodo, de los costes de inversión y sobre todo de la medida de la instalación y la localización [6].

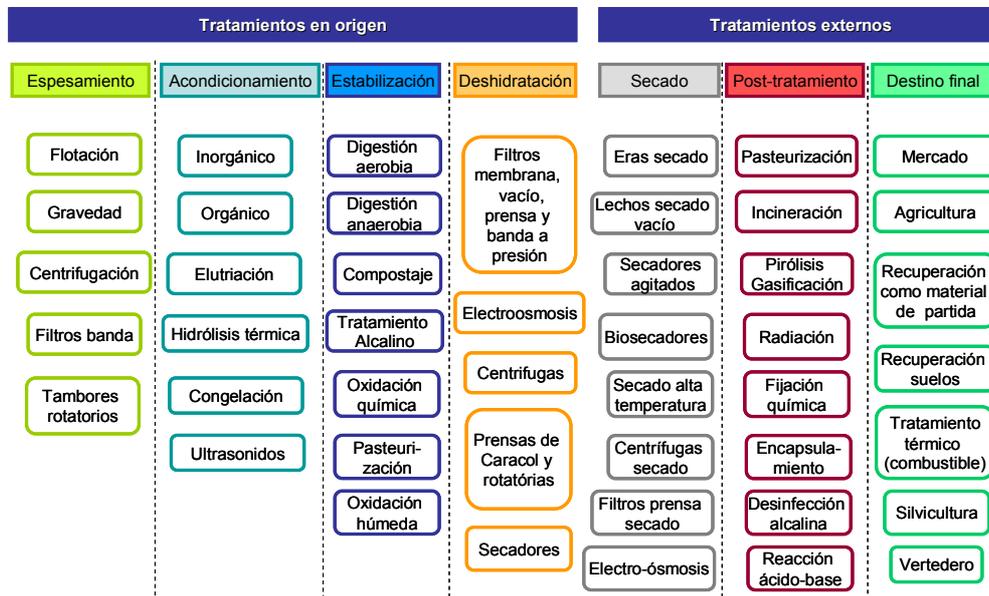


Figura 2-3. Esquema del proceso de tratamiento de lodos, clasificados según tratamientos en origen y tratamientos externos.

En particular, los parámetros intrínsecos de los lodos que pueden influenciar la elección de un proceso u otro suelen estar relacionados con el destino final: contenido en sólidos totales, contenido en patógenos, concentración de compuestos orgánicos peligrosos, concentración de metales y en caso de que la disposición sea la agricultura, otro parámetro crítico será la disponibilidad del suelo para eliminar los lodos.

Los tratamientos descritos en la Figura 2-3 se han clasificado en *tratamientos en origen*, es decir aquellos que se aplican en la misma estación depuradora y *tratamientos externos*, que se realizan en estaciones depuradoras o plantas de tratamiento de lodos totalmente independientes a la propia estación depuradora. No obstante, el objetivo principal de los métodos de tratamiento de los lodos es la reducción del contenido en agua presente en los mismos ($\approx 95\%$) con la consecuente disminución del volumen de lodos a ser eliminados y la estabilización de la materia orgánica.

El contenido en agua presente en los lodos se encuentra en cuatro formas distintas [7]. La podemos encontrar en forma de *agua libre* (se puede eliminar por gravedad), *agua enlazada* (se elimina por deshidratación mecánica), en forma de *agua adsorbida* (la eliminación también por deshidratación

mecánica previo acondicionamiento de los lodos) o bien en forma de *agua intracelular* (que puede eliminarse mediante el compostaje, o secado térmico de los lodos).

De forma general el contenido de agua asociado a los lodos se encuentra en un 70- 75 % en forma de agua libre, entre un 20-25 % en forma de agua adsorbida y en torno al 1 % de agua capilar y agua intracelular. En la Figura 2-4 se muestra el balance del contenido en agua presente en el lodo tras ser sometido a espesamiento, acondicionamiento, deshidratación mecánica y secado [1].

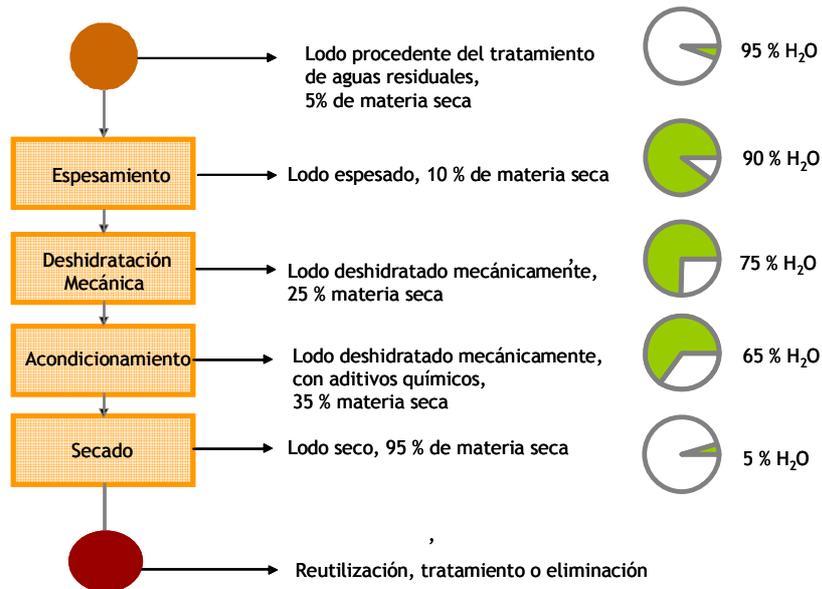


Figura 2-4. Balance de materia: agua –sólido de un lodo de EDAR durante el tratamiento de espesamiento, deshidratación, acondicionamiento y secado.

El *espesamiento* permite una reducción significativa del contenido en agua, sin embargo es necesaria la *deshidratación mecánica* para reducir un porcentaje más importante de agua. Para mejorar las propiedades de deshidratación, los lodos pueden *acondicionarse* utilizando reactivos químicos o tratamientos térmicos. La cantidad de reactivos químicos necesarios es pequeña (8-10 mg Kg⁻¹ de materia deshidratada) y no afecta a la cantidad de lodos producida [1].

Generalmente, los reactivos químicos utilizados para el acondicionamiento de los lodos son: cloruro férrico, sulfato de aluminio y polímeros orgánicos. No obstante, se pueden utilizar productos alternativos como las cenizas de lodo incinerado, o bien partículas finas de lodos o de carbón [1].

Los procesos de deshidratación y estabilización de la materia orgánica permiten eliminar los patógenos y por tanto son unos procesos imprescindibles antes de realizar cualquier tratamiento, manipulación o transporte de los lodos a su destino final.

2.1.2.1 *Deshidratación*

La deshidratación de los lodos, antes de poderlos gestionar en su destino final, es un proceso crítico en el tratamiento de dichos lodos. Si bien, los métodos más comúnmente utilizados en la deshidratación son la centrifugación, la filtración a vacío y la filtración a presión mediante filtros prensa y filtros banda, estos sistemas suelen requerir una etapa previa de acondicionamiento de los lodos (Figura 2-3).

La elección del sistema de deshidratación vendrá definido entre otros parámetros, por el tamaño de la estación depuradora. Por ello, en estaciones depuradoras grandes es importante conseguir unos niveles de sequedad de los lodos altos y al mismo tiempo con unos costes por tonelaje bajos. En las depuradoras pequeñas se requieren sistemas sencillos, de poca supervisión y fácil mantenimiento. Adicionalmente a estas premisas, para la correcta elección del sistema de deshidratación es necesario realizar estudios en planta piloto que permitan comparar los rendimientos de sequedad obtenidos con el lodo en cuestión y los distintos métodos de deshidratación disponibles.

En la Tabla 2-2 se presentan los niveles de sequedad que se consiguen utilizando estos sistemas de deshidratación [2].

Tabla 2-2. Niveles de sequedad de los distintos tratamientos de deshidratación de los lodos.

SISTEMA DE DESHIDRATACIÓN	MATERIA SECA (%)
Filtración a vacío	20- 30
Filtros prensa	> 35
Filtros banda	18- 25
Centrifugación	18- 37

Parece ser que el uso de la centrifugación como sistema de deshidratación permite conseguir los porcentajes de deshidratación más importantes. Sin embargo, con la combinación de más de uno de ellos se consiguen niveles de sequedad aun más elevados.

2.1.2.2 *Estabilización de la materia orgánica*

Tal y como se ha comentado anteriormente, otro parámetro crítico antes de gestionar los lodos en su destino final es la estabilización de la materia orgánica con el fin de reducir, inhibir o eliminar el potencial de putrefacción que presentan los lodos debido al contenido en materia orgánica.

Los métodos de estabilización más comúnmente utilizados son la digestión, la estabilización con alcalinos, el tratamiento térmico y el compostaje (Figura 2-3). Sin embargo, estos métodos pueden cambiar las características físicas y químicas de los lodos en cuestión y pueden tener un efecto muy importante, sobre todo en función del destino final de éstos.

De forma general, en la Figura 2-5 se presentan los tratamientos de estabilización más utilizados en la Unión Europea [8].

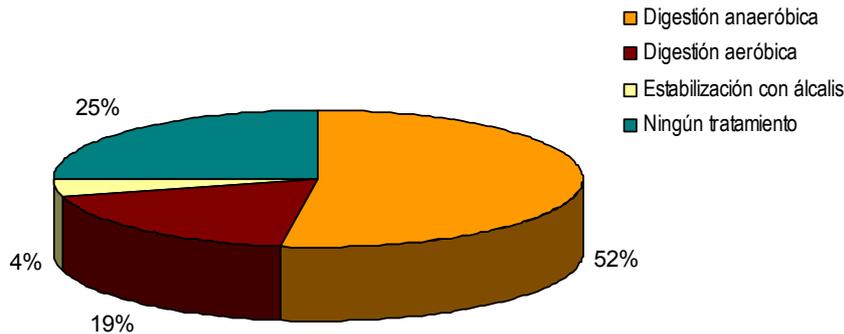


Figura 2-5. Situación en la Unión Europea por lo que se refiere a la estabilización de lodos.

El método de estabilización por digestión es el método más utilizado, puesto que permite una reducción importante de la cantidad de lodos y la eliminación de los patógenos.

No obstante, aún existen múltiples estaciones depuradoras que no utilizan ningún método de estabilización de los lodos. A continuación, se van a describir cada uno de los métodos de estabilización presentados anteriormente.

Digestión aeróbica y anaeróbica

El proceso de digestión consiste en la conversión parcial de la materia orgánica en un gas y un residuo estabilizado con la ayuda de bacterias. La digestión será aeróbica si se produce en presencia de oxígeno y anaeróbica si se produce en ausencia de éste.

La estabilización por digestión permite una disminución de la cantidad de lodos, tal y como se ha comentado anteriormente, debido a que parte de la materia orgánica es liberada en forma de CH₄ y CO₂. Esta transformación de la materia orgánica en gas produce una disminución del poder calorífico del lodo, que puede pasar de 17.5 MJ Kg⁻¹ de materia seca de un lodo sin tratar a 10.5 MJ Kg⁻¹ de materia seca del lodo digerido.

En el caso que el destino final de los lodos fuera la incineración, existe controversia sobre si este método de digestión es el correcto o no para esta aplicación final del lodo. Algunos autores [9-11] opinan que la disminución del poder calorífico en el lodo presenta ventajas que compensan esta disminución, tales como la reducción del volumen de los lodos en torno al 50 % y una sustancial mejora en las propiedades de deshidratación.

Estabilización con alcalinos

El proceso de estabilización y acondicionamiento con alcalinos y en particular con $\text{Ca}(\text{OH})_2$, consiste en la adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en una cantidad suficiente para conseguir un pH de 12 o más elevado. El elevado pH de los lodos proporciona un medio en el que los microorganismos no pueden vivir. Por ello, el lodo no se vuelve putrefacto, no produce malos olores y deja de representar un problema para la salud humana, siempre y cuando el pH se mantenga a ese nivel. No obstante, la estabilización con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ incrementa la cantidad de lodos producidos y al mismo tiempo disminuye el poder calorífico, restringiendo la aplicación final de los mismos.

Tratamiento térmico

El tratamiento térmico consiste en dos etapas: una etapa de calentamiento de los lodos, que tiene lugar entre 30- 75 °C y una segunda etapa que tiene lugar a una temperatura mucho más elevada (75- 190 °C) y a presión constante durante un período de tiempo corto.

El tratamiento térmico de los lodos produce la coagulación de los sólidos, rompe las estructuras celulares y reduce la afinidad de los lodos por el agua. Como resultado, el lodo es esterilizado, prácticamente no huele y se puede deshidratar fácilmente mediante filtros a vacío o filtros prensa hasta conseguir un 30- 40 % de materia seca sin la necesidad de añadir ningún reactivo químico.

Este tratamiento es aconsejable para estabilizar y acondicionar lodos biológicos que sean difíciles de tratar mediante otros métodos.

Compostaje

El sistema de estabilización mediante el compostaje de los lodos consiste en eliminar la materia orgánica por descomposición de la misma mediante la actividad aeróbica de los microorganismos. Durante este tratamiento, entre un 20 % y un 30 % de los sólidos volátiles son convertidos en CO_2 y H_2O . Adicionalmente, el calor liberado durante el proceso de degradación provoca un aumento de la temperatura produciendo un producto final prácticamente sin patógenos, por lo que el compost no

presenta problemas de carácter sanitario, no emite malos olores y presenta unas características similares al humus que permite utilizarlos como fertilizante en suelos.

Inicialmente, el compostaje fue considerado por la comunidad ambiental como una tecnología verde. Sin embargo, en la práctica el número de problemas que surgen en las instalaciones es importante. Los principales problemas están relacionados con el control de los malos olores, las zonas de almacenamiento y la propia maduración del compost.

2.1.3 Gestión de los lodos

Actualmente, existe una gran variedad de técnicas de gestión de lodos pero la mayoría de ellas han tenido o tienen como destino final la aplicación al suelo, la disposición en vertederos y la incineración [1, 6, 12].

Hasta el 1998, la disposición de los lodos directamente al mar se incluía dentro de las técnicas de gestión más utilizadas [1]. La gestión ineficaz en la eliminación de los residuos o en la recuperación de los mismos podría tener un impacto mucho más grande sobre el medio que la propia situación inicial (concentración de los lodos en la EDAR), puesto que el proceso de depuración implica que la concentración de los contaminantes presentes en el agua residual se traspasen directamente al lodo.

A continuación, se hará una breve descripción de las técnicas más clásicas de gestión de los lodos: aplicación al suelo como fertilizante o enmienda, disposición en vertederos e incineración.

2.1.3.1 Aplicación como fertilizante o enmienda

La política de residuos europea establece que se priorizará la minimización en origen de los residuos, su valorización (recuperación, reutilización y reciclado) incluyendo la recuperación energética y por último, los tratamientos de eliminación; la disposición en vertederos constituye la opción menos indicada y solo será aceptable cuando no existan otras alternativas viables. La minimización de los residuos generados es difícil si se quiere conseguir y mejorar los niveles de calidad de los efluentes, por lo que la opción más atractiva de gestión de los lodos es el reciclado y concretamente su aplicación como fertilizante o enmienda (alrededor del 50 % del fango producido) [13-15].

La Directiva 86/278/EEC de tratamiento y aplicación de los lodos, apoya la utilización de los lodos en la agricultura y regula su utilización con el fin de prevenir los riesgos asociados a esta práctica.

Actualmente se está desarrollando una nueva Directiva Europea mucho más restrictiva que la existente, con el fin de regular la utilización de los lodos en la agricultura, es decir asegurarse que esta actividad esté bien regulada y controlada. Sin embargo, esta aplicación muchas veces no es viable, puesto que existen limitaciones tales como [12]:

- la disponibilidad de terrenos aptos en zonas cercanas a la planta de tratamiento de aguas residuales, puesto que el transporte a largas distancias puede ocasionar un problema económico importante.
- la calidad del lodo, es decir, el elevado contenido en metales pesados que presentan a menudo los lodos y
- la complejidad de las tareas de gestión, control y seguimiento.

No cabe tampoco olvidar la “competencia” de otros residuos orgánicos, como pudieran ser la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos generada como consecuencia directa de las mayores tasas de separación/ recuperación.

2.1.3.2 Disposición en vertederos

La disposición de los lodos en vertederos ha sido considerada tradicionalmente como la opción más simple y barata para la eliminación de los mismos. Sin embargo, esta opción se comenzó a cuestionar entre los años 70 y 80 cuando empezó a ser problemática la construcción y situación de nuevos vertederos. Aun así, una fracción importante de los lodos de EDARs tiene como destino final el vertedero, opción que se ve seriamente comprometida por el establecimiento de políticas para promover el reciclado de residuos orgánicos, con el objeto de limitar a tiempo las emisiones de metano y la formación de lixiviados en dichas instalaciones. Como consecuencia, a medio plazo los lodos sólo podrán ser llevados a vertedero previa eliminación/ reducción de la materia orgánica que contienen, por ejemplo en forma de cenizas de incineración. Existen dos métodos de eliminación de los lodos en vertederos:

- *co-disposición*; los lodos pueden ser eliminados conjuntamente con otros residuos y
- *mono-disposición*; en la que el vertedero se utiliza única y exclusivamente para la disposición de los lodos.

Recientemente, se ha considerado que la disposición de los lodos en los vertederos es la peor de las alternativas puesto que es la única que no implica reutilización. Por ello, sólo se considerará una técnica de gestión adecuada si se potencia la recuperación del gas metano producido en el mismo vertedero y se utiliza como combustible.

2.1.3.3 Incineración

Entre 1969 y 1970 surge la alternativa de utilizar la incineración como técnica de eliminación de los lodos. La energía es barata y abundante, al mismo tiempo que presenta un gran número de ventajas que no presentan las otras técnicas de gestión de lodos. La incineración permite una reducción importante del volumen de lodos producido y la destrucción térmica de los compuestos orgánicos tóxicos presentes en el lodo. Adicionalmente, el residuo resultante de la incineración es una pequeña cantidad de cenizas estabilizadas (10 % en volumen). A pesar de las desventajas que presenta el proceso de incineración debido a la producción de furanos y dioxinas durante el tratamiento, el interés en la gestión de los lodos se dirige hacia el tratamiento térmico de los mismos, bien sea por incineración, pirólisis y/ o gasificación, con el objetivo último de reducir el volumen de residuos que deben ser gestionados y favorecer así su aprovechamiento energético [17].

Actualmente, en la Comunidad Europea el nivel de reutilización de los lodos se encuentra por encima del 40 % de la producción total [16]. En la Figura 2-6 se observa que en el año 2005, el reciclaje de los lodos en la agricultura ha representado el 45 % de los lodos producidos a la CEE, el 35 % de los lodos han sido incinerados y solo el 17 % de los lodos han sido tratados en vertederos.

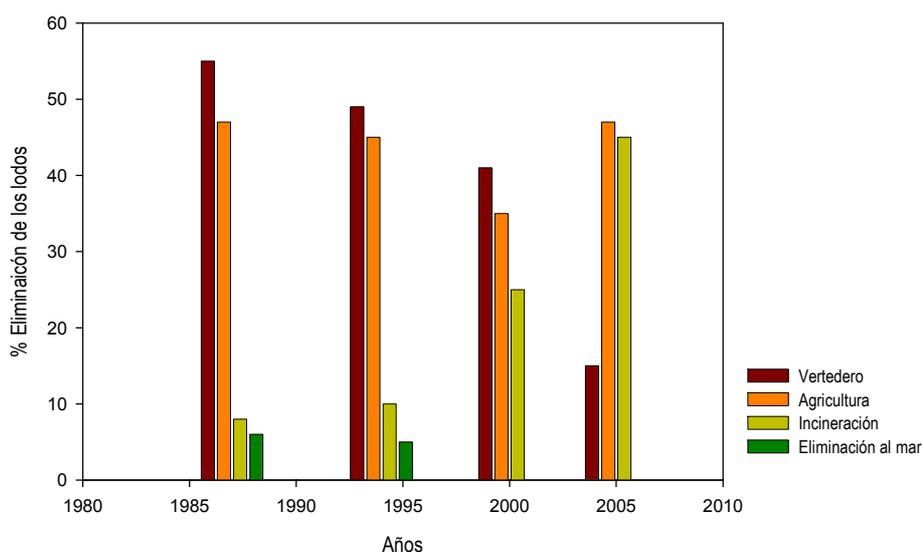


Figura 2-6. Disposición de los lodos en la Comunidad Europea hasta el año 2005.

La situación en Cataluña no difiere mucho de la situación en la Comunidad Europea (Figura 2-7). Observando la Figura 2-7 vemos que la disposición de los lodos en vertederos y como fertilizantes o enmiendas en la agricultura y jardinería son ampliamente utilizadas en detrimento de la restauración de canteras y su aprovechamiento como componentes en materiales de construcción (Ecobrick, entre otros, véase más adelante). Hasta el 2003, más de la mitad de los lodos generados eran gestionados como fertilizante en la agricultura [5].

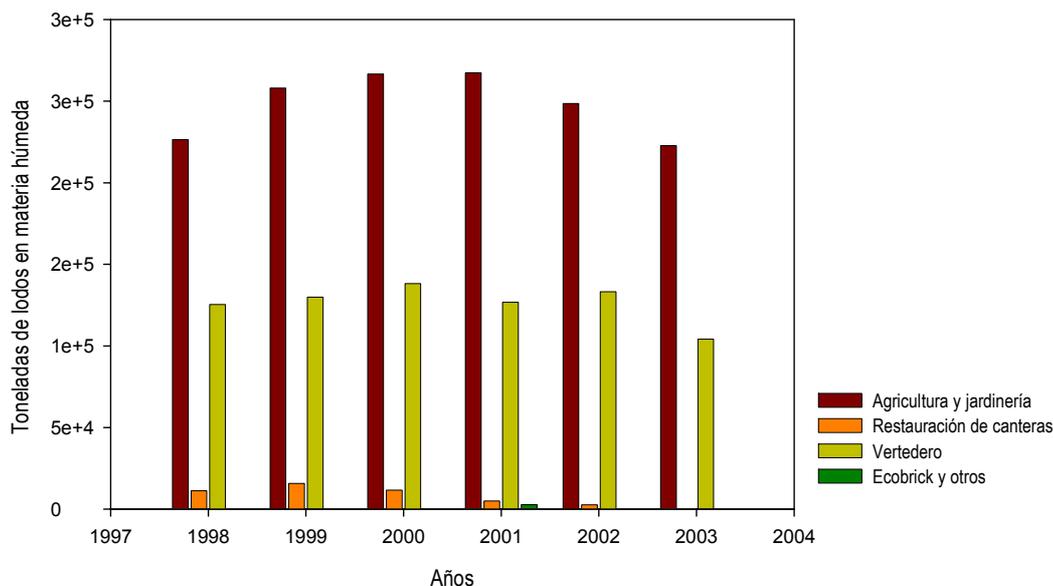


Figura 2-7. Disposición de los lodos en Cataluña desde 1998 al 2003.

No obstante, a pesar de la mejora cualitativa y cuantitativa que ha experimentado el saneamiento en nuestro país, la situación aun difiere significativamente de lo que sería deseable. La Directiva 2000/60/CE obliga a los estados miembros de la Unión Europea a conseguir el buen estado ecológico de las aguas antes de finales de 2015. Esto implica un número creciente del número de estaciones depuradoras, al mismo tiempo que un incremento importante en la cantidad de lodos generados que necesitaran ser gestionados.

2.1.4 Alternativas de gestión de los lodos

A grandes rasgos las aplicaciones alternativas se pueden agrupar en dos grandes bloques: obtención de productos a partir de lodos y obtención de energía.

2.1.4.1 Obtención de productos a partir de lodos

Una de las aplicaciones más estudiadas es la obtención de diferentes tipos de productos a partir de los lodos. Gran parte de los productos obtenidos a partir de lodos están relacionados con la construcción, hecho que implica una reducción importante del volumen de lodos a ser eliminados y al mismo tiempo un ahorro de energía, así como la disminución de sus costes de tratamiento. Un ejemplo claro es el “*Ecobrick*®”. Este material cerámico se obtiene a partir de la mezcla de barros y lodos de depuradora [18].

Otra aplicación importante es la obtención de *ladrillos* con los lodos que presentan un elevado contenido en metales pesados. Algunos autores proponen utilizar cenizas de incineración en lugar del barro para mezclarlo con los lodos y obtener ladrillos [19]. Este proceso mejora las propiedades cerámicas de los ladrillos y su resistencia. Adicionalmente, estos ladrillos no liberan metales ni durante la cocción ni en condiciones climatológicas adversas [20].

Otra aplicación también importante es el uso de las cenizas de incineración de los lodos mezcladas con lodos deshidratados para obtener *hormigón de bajo peso* para aplicaciones donde las propiedades del hormigón no tengan demasiada importancia [21]. Algunos autores indican que estos hormigones producidos a partir de lodos pueden utilizarse en paredes y pavimentos [22].

Otro producto que se ha obtenido a partir de lodos es el *material para el subsuelo de las carreteras* [23]. Este material se ha obtenido a partir de lodos deshidratados sometidos a un proceso de fijación química. Este proceso de fijación consiste en combinar el lodo con agentes estabilizantes que pueden ser silicatos de sodio, cemento o algún producto químico que permita encapsular las partículas de lodo [2]. Los residuos finales de la incineración y de otros procesos térmicos también se han utilizado como subbase en las carreteras o para la producción de agregados [24].

Otra aplicación, también a nivel de laboratorio, es el uso de los lodos para producir *acetato de calcio y magnesio*. Según algunos autores, el uso de esa tecnología podría suponer un ahorro del 68 % sobre los costes de eliminación de los lodos [25].

2.1.4.2 Obtención de energía

La *conversión térmica*, la *gasificación* y la *pirólisis* son tres de las técnicas que, aplicadas a la gestión de los lodos, centran el interés de muchos investigadores, puesto que permiten la obtención de la energía contenida en la biomasa.

Conversión térmica consiste en la utilización de un solvente para que la materia orgánica que contienen los lodos sea transformada en un aceite incinerable. Este proceso tiene lugar a presión atmosférica y a unas temperaturas de operación de entre 200- 300 °C [26]. Como alternativa, se propone el uso de altas presiones (10 MPa) combinado con altas temperaturas [27].

La *gasificación* es un proceso termoquímico que se produce en presencia de pequeñas cantidades de oxígeno suficientes para que el sistema funcione sin aporte externo de energía. Las temperaturas de aplicación se encuentran entre 600- 1500 °C y mediante este proceso los lodos deshidratados se convierten en aceite, material carbonizado, dióxido de carbono y agua residual [17]. El material carbonizado representa el 10 % del producto inicial y normalmente se manda al vertedero. El aceite producido tiene aproximadamente un 90 % del valor calorífico que tiene el gas-oil [12, 28].

Otra técnica de obtención de energía a partir de lodos es la *pirólisis*. Este proceso está basado en la descomposición de la materia orgánica utilizando calor en ausencia de oxígeno. Al contrario que la gasificación y la incineración, no es un proceso de oxidación (combustión) de la materia, sino que es un proceso únicamente de descomposición. Adicionalmente produce una reducción importante del volumen de gases generados. La descomposición térmica genera tres subproductos: un residuo carbonoso, gases compuestos principalmente por CH₄, CO, H₂ y CO₂ y aceites de pirólisis [17, 29, 30].

También se ha investigado la utilización de los lodos como combustibles [31], en particular como combustibles para la producción de cemento [32]. Las industrias implicadas en esta transformación consumen gran cantidad de energía que puede ser compensada por el bajo coste de los lodos. Adicionalmente, los lodos pueden ser inyectados en la cámara de gas para *eliminar las emisiones de NO_x*, combinando la energía térmica de los gases saturados calientes con el amoníaco que contienen los lodos para convertir el NO_x en N₂ [32].

Adicionalmente a los materiales descritos anteriormente, existen otros precursores que permiten la obtención de aceites a partir de la pirólisis de lodos digeridos, lodos secos o bien lípidos procedentes de lodos extraídos con tolueno [33].

De forma general, todas estas técnicas de conversión térmica pueden ofrecer un alto grado de versatilidad a las estrategias de gestión de los lodos, puesto que son técnicas independientes de la calidad de los lodos, al tiempo que proporcionan una solución a los problemas de estacionalidad

que presentan otras técnicas de gestión. Adicionalmente, el volumen de residuos resultante es mínimo y el producto obtenido es una fuente potencial de generación de ingresos.

Otra alternativa a la gestión de los lodos muy interesante desde el punto de vista medioambiental, a pesar de que se encuentra en fase de investigación, es la obtención de sólidos adsorbentes a partir de lodos y su posterior aplicación como adsorbentes/ catalizadores en fase gas o líquida. En esta premisa es en la que se centra la presente Tesis y se discutirá en más profundidad en el segundo bloque de este capítulo: Materiales para la obtención de carbones activados.

2.2 MATERIALES PARA LA OBTENCIÓN DE CARBONES ACTIVADOS Y ADSORBENTES

La capacidad de eliminación, es decir la cantidad de soluto adsorbida por peso de adsorbente, es sin duda la característica más importante de un adsorbente y, puesto que la adsorción es un proceso superficial, este requerimiento limita la condición de buenos adsorbentes a sólidos con una estructura porosa muy desarrollada. Dado el elevado coste de los adsorbentes, cuando las aplicaciones implican un elevado consumo y con el fin de que sean más viables económicamente, se requiere regenerar los adsorbentes, es decir aplicar tratamientos que permitan restaurar la capacidad de adsorción del adsorbente, si es posible. La dificultad de realizar este proceso dependerá de si se trata de un proceso de adsorción física o química. Algunos autores, [2, 34] opinan que la producción de adsorbentes a partir de residuos obviará la necesidad de regeneración.

Muchos minerales y compuestos inorgánicos han sido probados como adsorbentes, e incluso algunos de ellos, a pesar de ser pobres adsorbentes, han encontrado aplicaciones dado su bajo coste. Otros han demostrado ser excelentes adsorbentes. Entre los sólidos de naturaleza inorgánica que tienen aplicaciones a escala industrial se encuentran compuestos naturales procesados tales como la tierra de fuller y la bentonita, o sintéticos como alúmina activada, gel de sílice o carbón de huesos. Los compuestos de naturaleza orgánica aplicados industrialmente son el carbón activado (el más usado), la turba y las resinas poliméricas [35, 36].

2.2.1 Materiales para la obtención de carbones activados

El término carbón activado es empleado para nombrar un gran número de materiales carbonosos los cuales presentan un alto grado de porosidad y un área superficial interna extensa. Los carbones activados son ampliamente utilizados como adsorbentes, como medio de separación y soportes de catalizadores [37]. Normalmente, se obtienen por carbonización seguida de activación a altas temperaturas de precursores orgánicos tales como madera, carbón bituminoso o antracitas, breas procedentes de residuos de petróleo, turba o cáscaras de coco entre otros. Prácticamente todos los materiales con un elevado contenido en carbón pueden ser utilizados como materia prima para la obtención de carbón activado. Sin embargo, los carbones comerciales se producen principalmente a partir de combustibles fósiles, tales como la antracita, el lignito o la turba y materiales como la madera (Figura 2-8) [34].

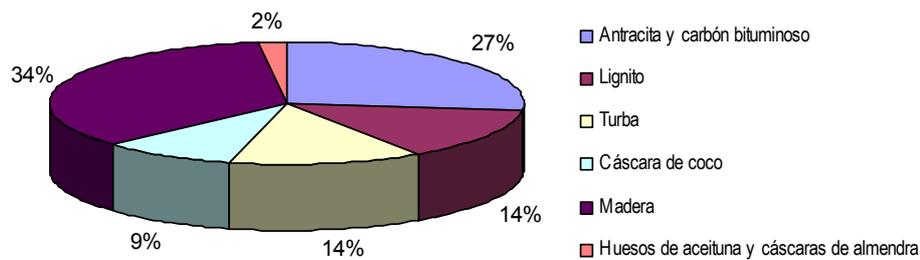


Figura 2-8. Materiales más usados en la producción de carbón activado [34].

En la actualidad, se preparan de manera global cada año alrededor de 40.000 toneladas de carbón activado que se producen principalmente en E.E.U.U., las cuales requieren aproximadamente un millón de toneladas de materia prima [38, 39].

Otros materiales que han demostrado ser muy efectivos para la obtención de carbones activados son los llamados genéricamente subproductos agrícolas o más concretamente materiales derivados del procesamiento de alimentos en la industria conservera (cáscaras y huesos de muchas frutas). Entre los que cabe destacar la cáscara de coco tanto por su aplicación consolidada como por la calidad de los carbones obtenidos a partir de ellos [40].

Las principales propiedades de los carbones activados dependen del tipo y las características de la materia prima utilizada. Para producir carbones activados con una elevada capacidad de adsorción y un gran volumen de microporos se utiliza la cáscara de coco. Los carbones utilizados para adsorción en fase líquida se producen básicamente a partir de madera, turba y carbón bituminoso [41, 42].

2.2.2 Materiales para la obtención de adsorbentes carbonosos

Los recursos limitados de las materias primas comentadas anteriormente y su elevado coste, en conjunción con la cada vez más extensa aplicación de estos sistemas en la eliminación de contaminantes gaseosos y líquidos, han promovido la investigación de nuevos materiales como precursores para la obtención de materiales adsorbentes [34].

Se han analizado residuos de diferentes tipos tales como: residuos de la industria del petróleo [34, 43-45], neumáticos [34, 46-49], residuos sólidos urbanos [50-52], residuos de la industria del papel [53-56] y residuos de poliuretano [57], a los que cabe añadir el uso de lodos biológicos procedentes de estaciones depuradoras.

El uso de los lodos directamente como adsorbentes ha sido estudiado por varios autores [58-74]. Los microorganismos pueden acumular en la pared celular, con gran eficiencia, compuestos que se encuentren en su medio externo. Esta acumulación es en general efectiva, tanto si la biomasa está viva o muerta. El proceso de biosorción, o separación de compuestos en disolución por parte de material biológico, es una alternativa a los procesos convencionales de adsorción y / o precipitación de los contaminantes. Sin embargo, también ha sido objeto de muchos autores estudiar la transformación de estos materiales en adsorbentes mediante distintos procesos de carbonización o bien activación química o física [65-69, 75-80].

Desde 1994 el Laboratorio de Ingeniería Química y Ambiental (LEQUIA) de la universidad de Girona centra parte de su investigación en la revalorización de los lodos transformándolos en materiales adsorbentes [69-72, 81, 82]. Se han desarrollado procesos de transformación de lodos mediante microondas [71, 72, 81], mediante activación química con H_2SO_4 [81] y con $ZnCl_2$ [82].

El uso de estos residuos como precursores para la obtención de materiales adsorbentes permite obtener beneficios a nivel medioambiental, valorizando estos subproductos y contribuyendo a la minimización y recuperación de estos residuos.

2.2.3 Métodos de obtención de adsorbentes carbonosos

Los métodos que se suelen emplear para la preparación de carbones activados son los conocidos como activación física o gasificación controlada del carbón y el método de activación química [37]. Las diferencias entre ambos métodos se centran, básicamente, en el procedimiento y el agente activante utilizado. A continuación se presenta la descripción de ambos métodos.

2.2.3.1 Activación Física

La activación física es un procedimiento de preparación de carbones activados muy estudiado en la bibliografía en el que se han empleado precursores muy diversos: materiales lignocelulósicos, carbones minerales, materiales de origen polimérico, breas, etc. [37]. Dependiendo del precursor empleado y de la aplicación final se selecciona el agente activante. El método, básicamente, consiste en dos etapas: *carbonización* de un precursor carbonoso y posteriormente *activación*, mediante un proceso de gasificación a altas temperaturas (800-1000 °C), en presencia de un agente activante como CO_2 , vapor de H_2O , O_2 o bien mezcla de ellos [83- 86].

A) Etapa carbonización

La etapa de carbonización tiene lugar a temperaturas de entre 500 y 800 °C en atmósfera inerte. Durante la carbonización el O₂ y el H₂ presentes en el material de partida se eliminan en forma gaseosa por descomposición pirolítica. Los átomos de carbono libres se agrupan formando anillos aromáticos que dan lugar a unidades estructurales básicas. También se forman productos de descomposición intermedios, de aspecto similar al alquitrán, que se depositan en los espacios intersticiales entre unidades adyacentes [87].

El producto resultante de la carbonización es un material con una estructura parcialmente ordenada, poco activo respecto a la capacidad de adsorción, con un alto contenido en carbono elemental y un bajo contenido en materia volátil.

Esta etapa juega un papel fundamental en el proceso de producción de carbones activados/adsorbentes, dado que en esta etapa es cuando se desarrolla la estructura porosa inicial básica como consecuencia de la evolución de la materia orgánica. La porosidad es, sin embargo, insuficiente para que el producto sea considerado activo respecto a la adsorción y es durante el curso de la activación, cuando el sistema de poros se desarrolla en toda su extensión partiendo de la estructura conseguida durante la etapa de carbonización [41]. No obstante, en algunos casos no es necesario llevar a cabo una etapa de carbonización previa tal y como se indica en estas referencias bibliográficas [85, 88, 89].

Los parámetros críticos durante la etapa de carbonización son básicamente cuatro: temperatura, tiempo de residencia, velocidad de calentamiento y atmósfera. La Tabla 2-3 resume los parámetros descritos y el efecto que causan sobre el producto final.

Tabla 2-3. Principales parámetros y su efecto en la etapa de carbonización [85, 87, 88].

PARÁMETRO	EFEECTO
Temperatura final	Necesidad de aportar a las moléculas cantidades de energía suficientes para romper los enlaces más débiles y permitir la migración de los productos de descomposición más estables.
Tiempo de Residencia	Tiene que ser suficientemente grande para permitir la descomposición de los componentes de la materia orgánica, pero no demasiado elevado para evitar la formación de cristales
Velocidad de calentamiento	Un aumento rápido de la temperatura favorece la formación de poros de gran tamaño por volatilización de gran cantidad de materia orgánica en poco tiempo.
Atmósfera	La eliminación rápida de los gases formados durante la pirólisis por introducción de un gas inerte provoca un aumento de la reactividad, dando lugar a una disminución de la cantidad de producto formado.

Tal y como se observa en la Tabla 2-3, cada uno de los parámetros tiene un efecto distinto sobre la porosidad del material en cuestión. La modificación de cada uno de los parámetros descritos en la Tabla 2-3 tendrá un efecto distinto sobre el precursor. Sin embargo, servirá para tener un cierto control sobre la porosidad del precursor en cuestión. Así, por ejemplo, un incremento de la temperatura de forma general, provoca la descomposición más fuerte de la materia orgánica y una velocidad de calentamiento rápida propicia la formación de más poros que una velocidad de calentamiento lenta.

B) Activación

El producto final obtenido de la carbonización, tal y como se ha comentado, es un producto con una estructura porosa muy poco desarrollada que, sin tratamiento adicional, no puede ser utilizado de manera efectiva como adsorbente. Durante la etapa de activación es cuando se desarrolla la superficie específica del producto carbonizado.

Generalmente la etapa de activación tiene lugar a temperaturas entre 800 °C y 1100 °C en presencia de O₂, vapor de H₂O, CO₂ o también cualquier combinación o mezcla de los tres compuestos mencionados. Mediante el procedimiento de activación física se produce una reacción sólido-gas con la consiguiente eliminación de compuestos intermedios que taponan los espacios entre cristales adyacentes y de los átomos de carbono más reactivos, produciéndose el desarrollo de la porosidad.

En la Tabla 2-4, se presentan las principales reacciones que tienen lugar entre los agentes activantes (O₂, vapor de H₂O y CO₂) y los átomos de carbono presentes en el material de partida.

Tabla 2-4. Reacciones que tienen lugar entre la fracción carbonosa y el agente activante durante la activación física de materiales carbonosos [41, 90].

AGENTE ACTIVANTE	REACCIÓN CON LA MATERIA ORGÁNICA	OBSERVACIONES
O ₂	$C + O_2 \rightarrow CO_2 \quad \Delta H = -387 \text{ KJ/mol}$ $2 C + O_2 \rightarrow 2 CO \quad \Delta H = -226 \text{ KJ/mol}$	Reacciones exotérmicas que tienen lugar simultáneamente.
Vapor de H ₂ O	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \quad \Delta H = 117 \text{ KJ/mol}$ $(1) CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \quad \Delta H = -42 \text{ KJ/mol}$	Reacción endotérmica que va precedida de (1). Es necesario un aporte de calor para mantener las condiciones isotérmicas.
CO ₂	$C + CO_2 \rightarrow 2CO \quad \Delta H = 159 \text{ KJ/mol}$	Reacción endotérmica. Es necesario un aporte de calor para mantener condiciones isotérmicas.

Tal y como se observa en la Tabla 2-4, en función de la reacción que tiene lugar es necesario el aporte o no de energía para mantener las condiciones isotérmicas.

El uso de O_2 como agente activante es menos frecuente que el vapor de H_2O o CO_2 , debido a la dificultad de mantener unas condiciones de operación estacionarias en el horno, ya que la reacción es extremadamente exotérmica y produce sobrecalentamientos locales que disminuyen la homogeneidad del carbón activado final (Tabla 2-4). Por otro lado, la acción del O_2 no se limita a la oxidación de los poros, sino que también produce una gran cantidad de óxidos sobre la superficie y una disminución del rendimiento del proceso, por lo que este tipo de atmósfera es raramente usada.

La activación con *vapor de H_2O* se lleva a cabo a temperaturas entre 850- 950 °C en ausencia de O_2 , puesto que su presencia provoca la disminución en el rendimiento del carbón, tal y como se ha mencionado anteriormente. La reacción del vapor de H_2O con el carbón está catalizada por óxidos y carbonatos de metales alcalinos, hierro y cobre entre otros. La reacción del material carbonizado con el vapor de agua tiene lugar mediante una reacción endotérmica y, paralelamente, el vapor de H_2O reacciona exotérmicamente con el CO formado mediante la reacción (1) ver Tabla 2-4. El hidrógeno formado se adsorbe en los centros activos de la superficie del carbón, reduciendo la activación del material, al mismo tiempo que disminuye la velocidad de reacción.

Finalmente, la activación con CO_2 requiere temperaturas superiores a las del vapor de H_2O (850- 1100 °C) puesto que la reacción que tiene lugar es menos energética (Tabla 2-4). Al ser el CO_2 una molécula de mayor tamaño que la del H_2O , la diferencia más importante en la activación utilizando estos agentes activantes se encuentra en el coeficiente de difusión. El coeficiente de difusión depende no solo del tamaño de la molécula sino también de la interacción entre las moléculas que se difunden y la superficie del sólido. En la literatura se ha determinado que el coeficiente de difusión del CO_2 sobre carbón es más alto que el del vapor de agua en el rango de temperaturas de 298- 333 K. Según esta información, las moléculas de CO_2 podrían entrar más fácilmente que el vapor de H_2O en los microporos dando lugar a un incremento de la porosidad (microporosidad). Por el contrario el vapor de H_2O actúa en la parte externa del carbón lo que dificulta su acceso a la microporosidad [205].

Aparte del agente activante, el otro parámetro importante en la etapa de carbonización es la temperatura, puesto que controla la velocidad de reacción entre el agente activante y el carbón activado / adsorbente. La temperatura variará, por tanto, dependiendo del gas utilizado durante la activación [41].

2.2.3.2 Activación Química

En contraste con la activación física, en la activación química no existen dos etapas diferenciadas sino que la carbonización y la activación se producen de forma simultánea [87]. El método de activación química consiste en poner en contacto el precursor carbonoso con un compuesto químico determinado, el conocido como *agente activante* y someterle a un tratamiento térmico (400-700°C) [37, 41, 91, 92], produciendo un cambio significativo en la estructura y un desarrollo de la porosidad muy importante. Normalmente, el material obtenido tras la activación es sometido a una etapa posterior de lavado para la eliminación del exceso de agente activante y parte de la materia inorgánica.

El material precursor se somete a una impregnación con el agente activante que degrada el material orgánico. En la *impregnación*, generalmente se utiliza una solución concentrada del agente activante que se mezcla con el material inicial y se deja actuar durante un tiempo (normalmente 2 horas) a una temperatura inferior a 100 °C. La mezcla del agente activante con el precursor también puede realizarse en seco con el agente activante en estado sólido. Este tipo de mezcla recibe el nombre de *Mezcla Física*. Transcurrido este período se aplica un proceso pirolítico donde la carbonización y la activación se dan a la vez en ausencia de aire. En esta etapa, la impregnación química con H_3PO_4 o $ZnCl_2$ deshidrata la materia prima y aromatiza el carbón creando una estructura porosa tridimensional rígida favorecida por el entrecruzamiento de la matriz de carbón activado. Tras el tratamiento térmico, el producto pirolizado se enfría en atmósfera inerte y se lava con ácido y agua para eliminar el exceso de agente activante.

Los agentes activantes por excelencia son: $ZnCl_2$, H_3PO_4 , KOH y NaOH aunque también se utiliza el K_2S , H_2SO_4 , M_2CO_3 (M= cualquier metal) y MCl_x (M= Ca, Mg, Fe). La mayoría de estos activantes tienen en común que son agentes deshidratantes que influyen en la descomposición que tiene lugar durante el proceso de pirólisis a la vez que inhiben la formación de alquitranes, ácido acético y metanol, entre otras especies, aumentando así la producción del carbón.

Se ha observado que la forma de los poros de los carbones activados químicamente es diferente a los obtenidos mediante activación física. En el primer caso, los poros tienen forma de cuello de botella, mientras que con la activación física, los poros son cónicos [37]. Los poros de cuello de botella se forman durante la activación química a temperaturas alrededor de 500 °C y se asocian al estado plástico que adopta el material carbonoso. Así pues, cuando los gases que se forman durante la descomposición térmica escapan de la estructura, crean huecos en el material plástico por donde escapan a través de pequeñas grietas. Por el contrario, durante la activación física con

vapor de H₂O a temperaturas entre 850-950 °C, se produce un gradiente de concentración entre la entrada y el centro de los poros. Por tanto, el proceso de oxidación que tiene lugar ocurre de manera más importante alrededor de la entrada del poro, donde se concentra la mayor cantidad de agente activante, en comparación con el centro de éste y, es más usual obtener poros cónicos con amplias entradas.

El método de activación química presenta ventajas importantes respecto del método de activación física [37, 41, 86, 92- 96]:

- Emplea temperaturas y tiempos de tratamiento menores.
- Se suele llevar a cabo en una sola etapa.
- Los rendimientos son mayores.
- Permite obtener carbones activados con áreas superficiales elevadas y, al mismo tiempo con porosidades estrechas, seleccionando las variables de proceso.
- Ha mostrado, en especial en el caso de los hidróxidos, que los materiales con un elevado contenido en materia mineral se activan mejor.

Sin embargo, la activación química presenta algunas desventajas. Así, dependiendo del tipo de agente activante empleado, puede incorporar impurezas que afectan a las propiedades del carbón activado [97]. Los agentes activantes utilizados suelen ser muy corrosivos [93] y es necesario emplear un proceso de lavado para eliminar el exceso de agente activante y/o los compuestos químicos derivados de éste.

Para cada par agente activante-precursor es necesario un estudio detallado del efecto de las variables de preparación en la textura porosa. Entre las variables experimentales que la bibliografía menciona como más importantes destacan: la relación agente activante/ carbón, la temperatura y el tiempo de pirólisis y la atmósfera durante el tratamiento térmico.

En el caso de la activación llevada a cabo con ZnCl₂ [37], la temperatura óptima está entre 600-700 °C, favoreciendo el desarrollo de la estructura porosa. El ZnCl₂ es un agente activante que se ha utilizado en numerosas ocasiones en la bibliografía, habiéndose empleado como precursores tanto carbones minerales [98] como materiales lignocelulósicos [99, 100]. La distribución de tamaño de poros del carbón activado final está fuertemente influenciada por el grado de impregnación. Generalmente,

al aumentar el grado de impregnación aumenta el diámetro de poro del carbón, hasta un valor a partir del cual este aumento se ralentiza. Debido a los problemas medioambientales que genera el uso de $ZnCl_2$, este agente activante cada vez se utiliza menos, en pro de otros como el H_3PO_4 y los hidróxidos alcalinos.

En la activación con H_3PO_4 , la temperatura de activación desciende a 350- 500 °C produciendo carbones con características similares a los anteriores. El H_3PO_4 es bastante utilizado como agente activante por la industria ^[101] y se emplea fundamentalmente con precursores lignocelulósicos ^[102-104], aunque también en ocasiones con carbones minerales ^[98]. En general, los carbones activados con áreas superficiales bajas son esencialmente microporosos, pero aquellos con áreas superficiales altas ($>1500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) ^[102] muestran un ensanchamiento de la porosidad, con aumentos considerables de la meso y macroporosidad. Por ejemplo, este agente activante es el más utilizado cuando el precursor es aserrín de madera. En este caso particular, el aserrín se seca y se mezcla con una solución concentrada de H_3PO_4 formando una pasta que se piroliza dentro del rango de temperaturas mencionado produciendo un carbón de granulometría muy pequeña. Este tipo de carbones activados con aspecto de polvo tienen una alta capacidad de adsorción y se utilizan para capturar moléculas de elevado peso molecular en procesos de decoloración.

El uso de hidróxidos alcalinos (KOH, NaOH) como agentes activantes en la preparación de carbones activados es similar a los anteriores. La bibliografía recoge un amplio número de trabajos relacionados con la activación química con hidróxidos (KOH y NaOH) ^[37, 92, 94, 95, 105-110].

Una de las formas de preparar este tipo de materiales es mediante la impregnación del material previamente carbonizado en un rango de temperaturas entre 300 °C y 450 °C durante más de 4 horas. Sin embargo, la forma más común de preparar este tipo de carbones activados es mediante un proceso de activación y pirólisis simultánea. La temperatura de proceso en este caso se sitúa en torno a 500- 750 °C y, posteriormente el material se enfría en una atmósfera inerte y se lava con ácido y agua destilada para eliminar el agente activante presente en exceso. De esta manera, se obtienen carbones altamente microporosos con áreas superficiales muy elevadas ^[37].

El efecto de los hidróxidos en la activación de materiales carbonosos se rige principalmente por la formación de sodio o potasio metálico, hidrógeno y carbonatos. Los mecanismos descritos en la literatura sobre la activación química mediante hidróxidos son equivalentes tanto para NaOH como para KOH ^[105-108].

En la Tabla 2-5 se presentan las principales reacciones que tienen lugar entre el hidróxido y los átomos de carbono presentes en el material de partida.

Tabla 2-5. Principales reacciones que tienen lugar entre la fracción carbonosa y el agente activante durante la activación química con hidróxidos de materiales carbonosos [105- 108].

REACCIÓN CON LA MATERIA ORGÁNICA	OBSERVACIONES
$6\text{NaOH} + 2\text{C} \rightarrow 2\text{Na} + 3\text{H}_2 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3$ (2)	Reacción principal. Tiene lugar a partir de 730 °C para reacciones con NaOH y a partir de 630 °C para KOH.
$2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ $\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$ (1) $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow 2\text{Na} + \text{CO}$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{C} \rightarrow 2\text{Na} + 3\text{CO}$	Posibles reacciones secundarias de descomposición del NaOH y reducción del carbón simultáneamente. (1) La formación de carbonatos es una reacción competitiva con la reacción principal (2), también se forman por la pirólisis previa del material.

Tal y como se muestra en la Tabla 2-5, la reacción principal entre la fracción carbonosa y el hidróxido se da a diferentes temperaturas en función de si el agente activante es NaOH o bien KOH. En algunos casos determinados, durante la activación con NaOH, la reacción principal (2) (Tabla 2-5) puede darse a temperaturas alrededor de 570 °C [105].

Cuando la temperatura supera los 750 °C tiene lugar la descomposición del Na_2CO_3 formado en la reacción (2) dando óxidos de carbono (CO y CO_2) que también son activantes y restos de Na metálico que, junto a la descomposición del Na_2O en presencia de C e H_2 (Tabla 2-5), explicaría la presencia de esta sustancia en la muestra carbonizada [106-108].

Las variables experimentales que más típicamente se han analizado en la bibliografía en relación con la activación de hidróxidos son [37, 94- 96, 109- 112]:

- *Relación agente activante/ precursor.* Definida como la cantidad en peso de agente activante con respecto a la cantidad también en peso de precursor. Las relaciones agente activante/ precursor más comúnmente utilizadas en la bibliografía se sitúan en torno 0.25-3/ 1. Sin embargo, también se han encontrado casos que trabajan en relaciones de hasta 8/ 1.
- *Tiempo de tratamiento térmico.* Se sitúa en torno a ½-3 h para la mayoría de materiales lignocelulósicos y carbonosos.

- *Temperatura máxima utilizada.* La temperatura a la que se realice la activación también es un parámetro muy importante. La mayoría de estudios trabajan a temperaturas que se encuentran entre 700-800 °C para cualquier tipo de material.
- *El método de mezcla.* Otro parámetro muy crítico y que también se ha estudiado en la literatura es el método de mezcla. Básicamente existen dos métodos de mezcla: impregnación y mezcla física. El método de *impregnación* consiste en mezclar por agitación el precursor con distintos volúmenes de la disolución de hidróxido (KOH, NaOH), en función de la relación agente activante a precursor que se desee utilizar. El método de *mezcla física* consiste en mezclar directamente distintas cantidades de lentejas de hidróxido con el precursor carbonoso a temperatura ambiente, en función también de la relación agente activante a precursor que se desee estudiar.
- *El flujo de gas empleado durante el tratamiento térmico.* El desarrollo de la porosidad presenta una fuerte dependencia con el flujo de gas, aumentando, por regla general, cuanto mayor es el flujo empleado.

La activación con hidróxidos, como se muestra en los trabajos previamente citados de la bibliografía, permite un desarrollo de porosidad variable dependiendo de las condiciones experimentales seleccionadas. De este modo se pueden obtener, cambiando las condiciones de preparación, carbones activados con un desarrollo de porosidad importante y esencialmente microporosos [109-110], siendo destacable que no se han encontrado en la bibliografía resultados comparables a éstos empleando como agentes activantes $ZnCl_2$ y H_3PO_4 .

2.2.4 Lodos de depuradora como precursores de materiales adsorbentes/ catalizadores

La preparación de materiales adsorbentes/ catalizadores a partir de lodos surgió como alternativa a la gestión de los lodos durante los años 70 del siglo pasado, precisamente a partir del interés por los métodos de tratamiento térmico de los mismos (gasificación o pirólisis). Así Kemmer y sus colaboradores [113] investigaron procesos de activación química y física con objeto de mejorar las prestaciones del sólido residual obtenido a partir de la pirólisis de los lodos para su posterior aplicación como adsorbente. Posteriormente, la atención se ha ido concentrando en los procesos de activación química de los lodos, es decir procesos de pirólisis en presencia de agentes activantes químicos, como H_2SO_4 , $ZnCl_2$ y en menor medida H_3PO_4 , debido al buen comportamiento de los materiales obtenidos en distintas aplicaciones de interés ambiental. A continuación, se van a detallar

los resultados más relevantes que han aparecido en la bibliografía con respecto a la obtención de adsorbentes a partir de lodos mediante carbonización directa y/o activación química o física (Tabla 2-6). La Tabla 2-6 se emplea como guía mostrando los resultados más interesantes de los experimentos publicados de obtención/ preparación de adsorbentes a partir de lodos.

En la Tabla 2-6 se observa que existen muchas referencias relacionadas con la activación de lodos de depuradora con $ZnCl_2$ [67, 68, 75- 80, 114, 115], a pesar de los problemas medioambientales que supone el uso de este agente activante. Sin embargo, también se emplean otros agentes activantes tales como H_2SO_4 [79, 80, 82, 116- 119] y en menor medida H_3PO_4 [79]. De las referencias citadas anteriormente, como conclusión general, se extrae que los lodos de depuradora pueden considerarse precursores modestos para la obtención de materiales adsorbentes con áreas superficiales moderadas. Observando la Tabla 2-6, vemos que la mayoría de autores caracterizan los adsorbentes/ catalizadores obtenidos mediante adsorción de gases (N_2 y CO_2), el contenido en cenizas y los elementos mayoritarios. Sin embargo, ninguno de ellos hace un estudio exhaustivo del material de partida. Si nos fijamos en el valor de S_{BET} obtenido a partir de los lodos activados con diferentes agentes químicos y físicos vemos que hasta el momento, los valores de área superficial (S_{BET}) obtenidos a partir de la activación directa de lodos de depuradora sin mezclarlos con ningún otro compuesto no superan los $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Los mejores valores de área superficial obtenidos por carbonización directa se encuentran en torno a los $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [120, 121]. Mediante activación química directa con $ZnCl_2$, los valores de S_{BET} obtenidos oscilan en torno a los $550 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [68, 76, 117] y, en un caso en particular, se han determinado valores de S_{BET} de hasta $650 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [115]. Por activación química con H_2SO_4 , las áreas superficiales son cercanas a los $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [79, 118], mientras que al emplear H_3PO_4 los valores de S_{BET} obtenidos no superan los $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [79]. Es importante destacar que sólo se ha encontrado una cita bibliográfica que haga referencia a la activación de lodos con dicho agente activante. Por otro lado, algunos autores han mejorado el desarrollo de la porosidad de estos materiales combinándolos con otros materiales carbonosos, por ejemplo mezclando los lodos de depuradora con polímeros orgánicos [122], con cáscaras de coco [76] o bien con carbones comerciales (WVB, CH, S207) [123]. Esta estrategia ha permitido obtener valores de área superficial S_{BET} en torno a los $900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ en los dos primeros casos [76, 122] y valores ligeramente superiores a los $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ al mezclarlos con carbones comerciales [123].

La activación física tiene lugar a temperaturas de entre $800- 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ y en presencia de O_2 , vapor de H_2O , o CO_2 . Esta alternativa aplicada al caso de los lodos ha sido objeto de investigación por parte de varios autores [43, 53, 65, 66, 74, 83- 86, 124].

La activación física con CO₂ nunca ha dado resultados muy buenos con este tipo de materiales. La primera referencia encontrada en la bibliografía es de 1996, cuando Lu ^[67] activó físicamente con CO₂ lodos de depuradora, y no observó cambios en el área superficial. Más recientemente, otros autores ^[125] han estudiado la activación de lodos y los resultados han sido más satisfactorios, alcanzando valores de área superficial de hasta 260 m² g⁻¹.

La activación física de lodos con O₂ tampoco ha dado muy buenos resultados. La primera referencia que se ha encontrado en la bibliografía es de 1971 ^[65] y el valor de S_{BET} obtenido no se especifica. Cuatro años más tarde Bosch y sus col. ^[66] probaron de nuevo la activación de lodos con O₂ y obtuvieron materiales con unas S_{BET} en torno a los 35 m² g⁻¹. Más recientemente, mediante activación de lodos digeridos aeróbica y anaeróbicamente, se han obtenido S_{BET} próximos a los 100 m² g⁻¹. Finalmente sólo se ha encontrado una referencia que haga mención a la activación física con vapor de H₂O de este tipo de materiales. Los valores de S_{BET} que se obtuvieron se sitúan alrededor de 155 m² g⁻¹ (Tabla 2-6). Destacar por último que, a pesar del interés suscitado por el uso de hidróxidos alcalinos (NaOH y KOH), como agentes activantes con innumerables materiales ^[92, 94, 95, 98, 109, 110, 112, 126, 127], hasta el momento no se ha encontrado ninguna referencia bibliográfica sobre activación de lodos con este tipo de agentes activantes.

Tabla 2-6. Referencias bibliográficas sobre carbonización y activación física y química de lodos de depuradora. La Tabla aporta: método de obtención, tipo de lodo utilizado, condiciones experimentales, área superficial (S_{BET}), técnicas de caracterización empleadas y la referencia bibliográfica.

TRATAMIENTO TÉRMICO/ A. A	TIPO DE LODO (EDAR de procedencia, tratamiento al que ha estado sometido, si se han mezclado con algún otro material)	CONDICIONES EXPERIMENTALES (Temperatura tratamiento térmico, rampa de calentamiento, tiempo mantenimiento, agente activante y condiciones experimentales de activación)	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	TÉCNICAS CARACTERIZACIÓN	REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA
PIRÓLISIS					
	Terrene (New York Organic Fertilizer Company, Bronx, NY).	P: 400-950°C, 10 °C min ⁻¹ , 1h (Horno horizontal).	< 122	pH, AE, BET, ICP	[120]
	Lodo deshidratado centrifugado y el mismo lodo tratado con Ca(OH) ₂ (Nantes-Tougas, Francia).	P: 400-1000 °C, 10 l min ⁻¹ N ₂ , 1h (Horno vertical).	< 100	pH, AE, BET, ICP, cenizas, M. Boehm	[121]
	Lodos deshidratados (Wards Island Water Pollution Control Plant, NY DEP). Mezclado con carbones comerciales S207, WVB, CH. Proporción de lodo 23 %.	P: 950°C, 10 °C min ⁻¹ , 1h (Horno horizontal).	< 1023	pH, BET, AE	[123]
	Lodos deshidratados (Wards Island Water Pollution Control Plant", NY DEP). Mezclados con polímeros orgánicos (poliestireno) en diferentes proporciones 10:90, 70:30, 70:30.	P: 950°C, 10 °C min ⁻¹ , 1h (Horno horizontal).	948	BET, SEM/ EDX, pH, AE	[122]
ACTIVACIÓN FÍSICA					
Pirólisis/ CO ₂	Lodos de EDAR con elevado contenido en cenizas.	P: 450- 900 °C. A: CO ₂ como oxidante	NE	BET	[67]
	Lodo deshidratado (Nantes-Tougas, Francia).	P: 700- 900 °C. A: Flujo CO ₂ 0,7- 2,9 l min ⁻¹ , tiempo 30- 120 min.	269	BET, cenizas, AE	[125]
Pirólisis/ O ₂	Lodos origen doméstico (Greenway pollution Control center, Londres).	P: 650 °C (Horno vertical). A: O ₂ 2 %.	NE		[65]
	Lodos primarios y secundarios de la EDAR Twente, Holanda. Lodos carbonizados a 700°C, 4 h.	P: 450-900 °C. A: O ₂	35	BET, adsorción TOC	[66]
	Lodos digeridos aeróbicamente y anaeróbicamente.	P: 450 °C, 10°C min ⁻¹ hasta 275 °C. A: Flujo O ₂ 5 l min ⁻¹ .	> 100	BET, pH, ICP, AA	[128]
Pirólisis/ Vapor H ₂ O	Lodos primarios y secundarios (EDAR Twente, Holanda). Lodos carbonizados a 700°C, 4 h.	P: 450-900 °C. A: vapor H ₂ O.	155	BET, adsorción TOC	[66]
ACTIVACIÓN QUÍMICA					
ZnCl ₂ / pirólisis	Lodos digeridos aeróbica y anaeróbicamente.	I: ZnCl ₂ [1-7M]. P: 400- 1000 °C. (½, 1, 2) h. L: HCl y H ₂ O.	585	BET, AE, ICP	[114]
	Lodos biológicos procedentes de la región de Girona.	I: ZnCl ₂ , H ₂ SO ₄ P: 700 °C L: HCl	NE	pH, BET, AE, cenizas	[68]
	Lodos (EDAR Kranji, Singapur).	I: ZnCl ₂ [1- 7M]. P: 440- 950°C, 200 ml min ⁻¹ N ₂ , tiempo ½ - 3h. L: NE	< 220	BET, cenizas, densidad	[80]

TRATAMIENTO TÉRMICO/ A. A	TIPO DE LODO (EDAR de procedencia, tratamiento al que ha estado sometido, si se han mezclado con algún otro material)	CONDICIONES EXPERIMENTALES (Temperatura tratamiento térmico, rampa de calentamiento, tiempo mantenimiento, agente activante y condiciones experimentales de activación)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	TÉCNICAS CARACTERIZACIÓN	REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA
ACTIVACIÓN QUÍMICA					
ZnCl ₂ / pirólisis	Lodos de EDAR con elevado contenido en cenizas.	I: ZnCl ₂ [1-7M]. P: 450- 900 °C L: NE	< 309	BET	[67]
	Terrene (New York Organic Fertilizer Company, Bronx, NY).	I: 10g lodo mezclado con 2 mL ZnCl ₂ (23,7%) P: 400-950 °C, 10 °C min ⁻¹ , 1h L: NE	225	pH, AE, BET	[75]
	Lodos digeridos anaeróbicamente (EDAR de Singapur) mezclados con cáscara de coco, en proporción 2:1	I: 25 mL ZnCl ₂ [3-7M]+ 10 g mezcla (lodo/cáscara). P: 500-600 °C, 400 ml min ⁻¹ N ₂ (Horno vertical) L: HCl 3M y H ₂ O	< 900	pH, BET, AE	[76]
	Lodos digeridos anaeróbicamente (EDAR de Singapur).	I: 25 mL ZnCl ₂ [3-7M]+ 10 g lodo. P: 650 °C, 400 ml min ⁻¹ N ₂ (Horno vertical). L: HCl [3M] y H ₂ O	< 541	pH, BET, AE, adsorción de fenol	[77]
	Lodos digeridos anaeróbicamente (EDAR Kranji, Singapur).	I: 10 g muestra+ 25 mL ZnCl ₂ [5M]. P: 500°C, 15°C min ⁻¹ . L: HCl [3M] y H ₂ O MQ	647	BET, AE, adsorción fenol, ICP	[115]
	Lodos (EDAR Changsha, China).	I: ZnCl ₂ , P: 850°C. L: HCl (15-18%)	550	BET, pH, cenizas	[78]
	Lodos (EDAR Nagoya, Japón).	I: 250 ml ZnCl ₂ [3M]. P: 650°C, 10 °C/ min , flujo N ₂ 300 ml min ⁻¹ , 1 h. L: NaOH [1M] y H ₂ O MQ	555	BET, pH, AE	[79]
	Lodos (EDAR Kranji, Singapur).	I: H ₂ SO ₄ [1- 7M]. P: 440- 950°C. Flujo N ₂ 200 ml min ⁻¹ . (½ - 3) h. L: NE	< 320	BET, cenizas, densidad	[80]
H ₂ SO ₄ / pirólisis	Lodos digeridos anaeróbicamente, lodos EDAR de industria agroalimentaria.	I: H ₂ SO ₄ (1:1). P: 625 °C. 15 °C min ⁻¹ . L: HCl y H ₂ O	390	BET	[118]
	Lodos centrifugados.	I: H ₂ SO ₄ . P: 700 °C, 15 °C min ⁻¹ , ½ h. L: HCl [2M] y H ₂ O MQ.	253	BET, COD, Adsorción fenol.	[82]
	Terrene (New York Organic Fertilizer Company, Bronx, NY).	I: 30 g lodo + 10 ml H ₂ SO ₄ . Agitar 24h a 300°C. P: 600-950 °C L: NE	200	pH, BET, AE	[119]

TRATAMIENTO TÉRMICO/ A. A	TIPO DE LODO (EDAR de procedencia, tratamiento al que ha estado sometido, si se han mezclado con algún otro material)	CONDICIONES EXPERIMENTALES (Temperatura tratamiento térmico, rampa de calentamiento, tiempo mantenimiento, agente activante y condiciones experimentales de activación)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	TÉCNICAS CARACTERIZACIÓN	REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA
ACTIVACIÓN QUÍMICA					
	Lodos EDAR Cassà de la Selva.	I: H ₂ SO ₄ [17,5M]. P: 700°C, 15 °C min ⁻¹ . L: HCl y H ₂ O	250	BET, Cenizas, AE	[116]
H ₂ SO ₄ / pirólisis	Lodo deshidratado (Nantes-Tougas, Francia).	I: H ₂ SO ₄ [1-3M]. P: 600- 800 °C, 2,5 l min ⁻¹ N ₂ . (1-3) h L: NE	350	pH, BET, Boehm, AE	[117]
	Lodos (EDAR de Nagoya, Japón).	I: 250 ml H ₂ SO ₄ [3M]. P: 650°C, 10 °C/ min, flujo N ₂ 300 ml min ⁻¹ 1 h. L: NaOH [1M] y H ₂ O MQ	400	BET, pH, AE	[79]
H ₃ PO ₄ / pirólisis	Lodos (EDAR de Nagoya, Japón).	I: 250 ml H ₂ SO ₄ [3M]. P: 650°C, 10 °C min ⁻¹ , 300 ml min ⁻¹ N ₂ , 1h. L: NaOH [1M] y H ₂ O MQ	289	BET, pH, AE	[79]

A.A: Agente activante

P: Pirólisis

A: Activación

I: Impregnación

L: Lavado

NE: No Especificado

2.3 MALOS OLORES: ORIGEN Y TÉCNICAS DE ELIMINACIÓN

Los olores molestos constituyen en la actualidad una problemática medioambiental de creciente preocupación a escala mundial, especialmente entre las poblaciones de las grandes urbes y áreas metropolitanas de países desarrollados. Esta temática se trata desde hace ya algunos años en varios países europeos (Francia, Reino Unido, Holanda, Bélgica, Alemania, etc..) y no europeos (E.E.U.U., Japón, Canadá, Australia, etc..), donde se dispone de normativas y legislación específica relacionadas con la medida de olores (Norma europea prEN 13275:1999, "Calidad del aire: determinación de la concentración de olor mediante la olfatometría dinámica"), su regulación y control.

En España no existe en la actualidad tal normativa ni legislación, aunque la entrada en vigor de diversas normativas europeas, así como el desarrollo legislativo medioambiental específico de determinadas comunidades autónomas, obligará a su incorporación en un corto espacio de tiempo.

Cataluña es la única de las comunidades autónomas que formuló una ley propia de protección del ambiente atmosférico, Ley 3/1998 ^[129]. Sin embargo, hasta hace poco no se había formulado ninguna norma con los límites específicos de la calidad del aire. En el 2005 se presentó un anteproyecto de ley contra la contaminación odorífera. En él se clasifican las actividades en función del grado máximo de emisión de olor que pueden generar.

Los olores procedentes de las distintas actividades pueden tener distintos orígenes, por lo que se utiliza como referencia de olor la *Unidad de Olor Europea* (UO_E), que se define como la cantidad de sustancias odoríferas que, cuando se evaporan en 1 m³ de un gas neutro en condiciones normales, originan una respuesta fisiológica en un *panel* equivalente a la que origina una *Masa de Olor de Referencia Europea* (MORE) evaporada en un metro cúbico de un gas en condiciones normales. La MORE se define como el valor de referencia utilizado como unidad de olor europea, equivalente a 123 µg de n-butanol que, evaporado en 1 m³ de gas neutro, da lugar a una concentración de 0.040 µmol mol⁻¹. El *panel* consiste en un grupo de personas cualificadas para juzgar muestras de gas olorosas que utilizan el método de olfatometría dinámica según la norma UNE-EN 13725.

En la Tabla 2-7 se establece un resumen de las actividades principales generadoras de malos olores y el valor objetivo de emisión de olores permitido para esas actividades en Cataluña. El valor objetivo de emisión se ha calculado como el percentil 98 de las medianas horarias a lo largo de un año.

En el caso de sobrepasar los límites establecidos por la normativa se tendrán que aplicar reformas tales como instalar sistemas de reducción de emisiones odoríferas o la evacuación a mayor altura para reducir los niveles de inmisión.

Tabla 2-7. Principales actividades generadoras de malos olores y límites de emisión ^[129].

ACTIVIDADES	VALOR OBJETIVO DE EMISIÓN
Gestores de residuos	
Aprovechamiento de subproductos de origen animal	
Destilación de productos de origen vegetal	3 UO _E (m ³) ⁻¹
Mataderos	
Fabricación de pasta de papel	
Sistemas de tratamiento de aguas residuales (EDARs)	
Procesamiento de la carne	
Ahumado de alimentos	5 UO _E (m ³) ⁻¹
Aprovechamiento de subproductos de origen vegetal	
Tratamiento de productos orgánicos	
Actividades ganaderas	
Instalaciones de tostado (café, cacao)	
Hornos de pan, pastelerías y galletas	
Cerveceras	7 UO _E (m ³) ⁻¹
Producción de aromas y fragancias	
Secado de productos vegetales	
Otras actividades	

2.3.1 Generación de malos olores en las EDARs

El problema medioambiental causado por malos olores resulta difícil de solucionar de forma genérica, teniendo en cuenta la naturaleza del olor emitido y sus posibles causas. Los olores son una consecuencia de la presencia en el ambiente de concentraciones suficientes (a veces del orden de ppm) de determinados gases y/o vapores. Si bien, existen problemas relacionados con el olor en vertidos industriales de algún compuesto químico específico, las fuentes de olor más comunes de las sociedades avanzadas se localizan en las acumulaciones de materia orgánica en forma de desechos (vertederos, granjas de explotación de animales intensivas y en particular en las plantas de tratamiento de aguas residuales, etc.) ^[130].

Las EDARs desde siempre se han asociado a la generación de malos olores. Adicionalmente a consecuencia del reciente incremento en el número de estaciones depuradoras se han replanteado las estrategias de control y prevención de malos olores en las EDARs. La creciente preocupación

medioambiental sobre la contaminación por malos olores ha provocado que los gobiernos reconsideren las normas odoríferas con el fin de intentar regular dichas emisiones en las plantas de tratamiento de aguas residuales [131].

Los malos olores en esas actividades se generan básicamente por la presencia de microorganismos que son capaces de transformar eficientemente dichos desechos para obtener energía, mediante procesos que conllevan la oxidación química, en presencia o defecto de O₂, de los distintos compuestos orgánicos que componen su sustrato alimentario. Mientras que las oxidaciones aeróbicas tienen por resultado la transformación de las moléculas orgánicas en CO₂ y H₂O, las condiciones anaeróbicas o anóxicas implican la participación de otros compuestos que aporten oxígeno durante el proceso, tales como nitratos, sulfatos o CO₂, que conducen a la formación de NH₃, H₂S y compuestos orgánicos volátiles (COVs, que incluyen las aminas, mercaptanos, ácidos orgánicos, aldehídos, cetonas, etc.,) todos ellos de fuerte olor [132].

Los compuestos sulfurados son, en general, las sustancias dominantes asociadas a los malos olores generados en las EDARs, siendo el H₂S el componente mayoritario. Sin embargo, existen otros compuestos no sulfurados que también se asocian a olores biogénicos que incluyen: compuestos nitrogenados, ácidos grasos, alcoholes y cetonas. En la Tabla 2-8 se presentan las sustancias más comúnmente asociadas a los malos olores de las EDARs [133].

Tabla 2-8. Sustancias más comúnmente asociadas a los malos olores generados en las EDARs [133].

FAMILIA	COMPUESTO	PERCEPCIÓN DE OLOR	LÍMITE DE DETECCIÓN (ppb)
Sulfurados	Sulfuro de hidrógeno	Huevos podridos	0.5
	Metilmercaptano	Putrefacto	0.0014-18
	Etilmercaptano	Calabaza podrida	0.02
	Dióxido de azufre	Irritante, penetrante	-
	Sulfuro de dimetilo	Vegetales podridos	0.12-0.4
	Disulfuro de dimetilo	Putrefacto	0.3-11
	Tiocresol	Secreción mofeta	-
Nitrogenados	Amoniaco	Irritante, amoniacal	130-15300
	Metilamina	Pescado podrido	0.9-53
	Etilamina	Amoniacal	2-400
	Dimetilamina	Pescado	23-80
	Piridinas	Irritante, desagradable	-
	Escatoles	Fecal, repulsivo	0.002- 0.06
	Indoles	Fecal, repulsivo	1.4
Ácidos	Acético	Vinagre	16
	Butírico	Rancio	0.09-20
	Valérico	Sudor	1.8-2630
Aldehídos y cetonas	Formaldehido	Sofocante	370
	Acetaldehido	Manzana	0.005-2
	Butiraldehido	Rancio	4.6
	Acetona	Fruta dulce	4-580
	Butanona	Manzana verde	270

A parte del H_2S , que es un contaminante primario extremadamente corrosivo, penetrante y tóxico (incluso a bajas concentraciones), en la Tabla 2-8 se observa que el NH_3 es otro de los compuestos que también se encuentran frecuentemente en las EDARs [134]. En particular, el NH_3 se detecta durante la manipulación de los biosólidos, en concreto los procedentes de lodos digeridos anaeróbicamente y los biosólidos que por tratamiento de estabilización con cal presenten pHs básicos. Ambos, H_2S y en menor medida NH_3 , van a ser objeto de estudio en esta Tesis.

El H_2S se asocia normalmente con la presencia de mercaptanos y ambos son peligrosos para la vida de los organismos, las plantas e incluso pueden llegar a producir efectos muy nocivos para la salud humana [134]. En la Tabla 2-9 se muestran los límites de concentración del H_2S y sus principales efectos [135].

Tabla 2-9. Principales efectos del H_2S sobre las personas.

CONCENTRACIÓN H_2S (PPMV)	EFFECTOS
0	Concentración normal en el aire
5	Olor moderada, fácilmente detectable
10	Irritación en los ojos
30	Fuerte olor
100	Tos, y pérdida del olfato en 2- 16 minutos
300-700	Inconsciencia y posibilidad de muerte en 30- 60 minutos

Tal y como se observa en la Tabla 2-9, la concentración del H_2S no tiene que ser muy elevada para tener efectos muy importantes sobre la salud humana. A partir de 100 ppmv de concentración, el H_2S produce pérdida del olfato y, a concentraciones entre 300- 700 ppmv, produce inconsciencia e incluso puede llegar a producir la muerte.

El H_2S se ioniza fácilmente en presencia de agua mostrándose en la Figura 2-9 la distribución de las especies iónicas en función del pH de la solución. Este gráfico muestra que a valores de pH inferiores a 7, la mayoría del sulfuro en solución esta en la forma no ionizable. Esta forma es la que puede volatilizarse y por tanto emitir malos olores. No obstante, a valores de pH superiores a 7, la mayoría del sulfuro se encuentra en la forma iónica, forma que no es volátil y por tanto no huele [136].

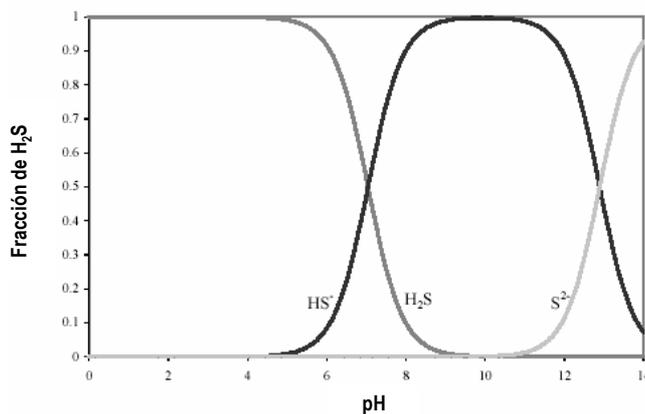


Figura 2-9. Diagrama de especiación del H₂S en función del pH

Por otro lado, el NH₃ es un gas sofocante y con un olor altamente irritante. Bajo presión atmosférica, su licuación tiene lugar a -33 °C y su solidificación a -77.8 °C [137]. La química del NH₃ no difiere mucho de la química del H₂S. Sin embargo, el comportamiento del NH₃ en función del pH es justamente contrario al comportamiento del H₂S. En la Figura 2-10 se muestra que en disoluciones con pH bajos (ácidos) la mayoría del amoníaco se encuentra en la forma no volátil, mientras que a pH básicos es cuando se volatiliza y por tanto emite olor [138].

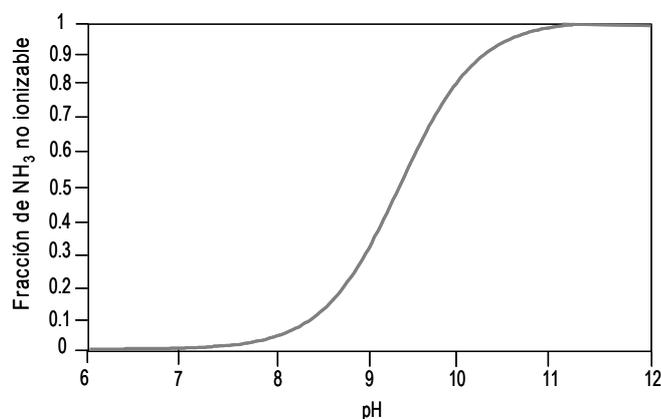


Figura 2-10. Diagrama de especiación del NH₃ en función del pH.

A continuación se hace una descripción de las principales fuentes de emisión de malos olores en las EDARs. Estas están principalmente localizadas en la estación de bombeo y durante el tratamiento de los lodos (espesadores y secadores) [134].

Tal y como se ha mencionado anteriormente, las fuentes de H₂S están a menudo relacionadas con las emisiones de mercaptanos (R-SH) y se generan en condiciones anaeróbicas. Por el contrario, el

NH₃ puede formarse tanto en condiciones aeróbicas como anaeróbicas, siendo su presencia indicativa de una baja relación entre C/N en el agua.

En la Tabla 2-10 se presentan las principales fuentes de emisión de H₂S, NH₃ y otros contaminantes, así como la composición y las concentraciones típicas que se han determinado. Tal y como se puede observar en la Tabla 2-10, la mayoría de operaciones unitarias de la EDARs son generadoras de H₂S. Sin embargo el NH₃ se detecta principalmente en los filtros percoladores y durante el secado de los biosólidos.

Por otro lado, a parte del H₂S y del NH₃, existen otros compuestos tales como el dimetil disulfóxido (DMDS) que son emitidos en varias de las operaciones unitarias de la EDAR y pueden llegar a ser igual de molestos.

Tabla 2-10. Principales fuentes de emisión del H₂S, NH₃ y otros contaminantes así como sus concentraciones típicas en una EDAR.

FUENTE	COMPOSICIÓN	CONCENTRACIÓN (PPMV)	REFERENCIA
Estación bombeo	H ₂ S	40- 140	[139, 140]
	Mercaptanos	0.00024	
	DMDS	0.000194	
Reja desbaste	H ₂ S	32	[141]
Desarenador	H ₂ S	6- 20	[141]
Clarificador primario	H ₂ S	77	[140, 142]
	Mercaptanos	3.10 ⁻⁶ - 9.10 ⁻⁶	
	DMDS	3.10 ⁻⁶	
Sedimentador primario	H ₂ S	4- 35	[143]
Tanques aireación	H ₂ S	10	[143]
Filtro percolador	NH ₃	0.25	[144]
	NH ₃	0.25-300	[145]
	Mercaptanos	1.10 ⁻⁵ -4.5.10 ⁻⁵	[140]
Digestor	H ₂ S	58- 80	[145]
Tanque espesamiento biosólidos	H ₂ S	50- 200 ppm com puntas de hasta 1000 ppm	[140]
Secado biosólidos	H ₂ S	34-42	[143, 145]
	NH ₃	0.33	
Almacenamiento biosólidos	H ₂ S	20- 300	[141]

Aunque el problema de la eliminación de olores puede abordarse desde diferentes perspectivas (p. ej., la prevención), el interés de esta Tesis se centra en el tratamiento de corrientes gaseosas que contienen concentraciones suficientes de un compuesto o mezcla de compuestos causantes de mal olor. A pesar de que dichas corrientes gaseosas se originan en diferentes ámbitos, al menos debe asumirse que todas ellas implican el confinamiento espacial de desechos orgánicos (naves o recipientes cerrados). En esas condiciones, la eliminación de olores se concibe como un proceso

previo y necesario antes de la emisión atmosférica de los gases del interior de dichos confinamientos.

En este sentido, hay que destacar que incluso en aquellos casos en los que se han aplicado medidas preventivas, hay situaciones de comportamiento anormal de las instalaciones que provocan episodios de impacto ambiental por olores. Un ejemplo de dicha situación se ha vivido recientemente durante la celebración del Forum de las culturas 2004 en Barcelona, donde los malos olores han sido una de las mayores preocupaciones que ha obligado a inversiones considerables para su tratamiento y gestión^[146].

2.3.2 Técnicas de tratamiento de malos olores

Dada la importancia de los efectos de las emisiones de NH_3 y en especial de H_2S en el medioambiente y en la salud de los seres vivos, ha crecido notablemente la investigación sobre la eliminación de estos compuestos. Por la variedad de las corrientes a tratar, líquidas o gaseosas, con mayor o menor concentración de H_2S y NH_3 , tecnológicamente hablando se han desarrollado diversas soluciones para la eliminación de malos olores en corrientes gaseosas^[136, 147- 153].

En la Figura 2-11 se presentan los distintos sistemas empleados para el control de los malos olores.

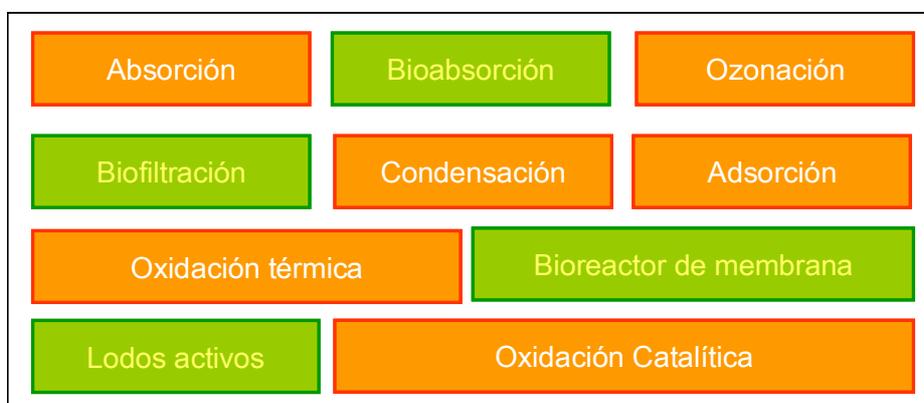


Figura 2-11. Esquema de los diversos sistemas de tratamiento/ eliminación de malos olores: métodos biológicos (verde) y métodos químicos (naranja).

De entre estos sistemas, los más empleados para el control de las emisiones gaseosas son: oxidación térmica o catalítica, absorción (*scrubbers*), bioabsorción, biofiltración y adsorción con carbón activado^[136, 150]. La selección del sistema de control depende del contaminante que se intenta retener/ eliminar, de la concentración del mismo, del flujo gaseoso, de la eficiencia deseada y finalmente de las características específicas de la instalación. En la Tabla 2-11 se muestra un

resumen de las principales tecnologías de eliminación de olores utilizadas en las estaciones depuradoras de aguas residuales y sus costes [136, 150].

Tabla 2-11. Principales características de las tecnologías de eliminación de olores más utilizadas [136, 150].

		VENTAJAS	INCONVENIENTES
OXIDACIÓN TÉRMICA			
Volumen típico (m ³ h ⁻¹)	2000-200000	Solución final	Unidades catalíticas caras
Costes fijos (€ m ⁻³)	12-20	Acepta variaciones de composición, concentración y flujo	
Costes operacionales	Medios-Altos	Dispersión excelente	
ABSORBEDORES			
Volumen típico (m ³ h ⁻¹)	1000-100000	Recogen gases y partículas	Se produce un efluente líquido
Costes fijos (€ m ⁻³)	7-18	Riesgo mínimo de explosión o incendio	Necesidad de etapas múltiples
Costes operacionales	Medios	Pueden trabajar con aire muy húmedo	Descarga de aire frío y húmedo
BIOABSORBEDORES			
Volumen típico (m ³ h ⁻¹)	200- 10000	Aceptan efluentes con concentración elevada	Baja eficiencia
Costes fijos (€ m ⁻³)	15-27	Pueden trabajar con aire muy húmedo	Efluentes líquidos ácidos
Costes operacionales	Medios		Descarga de aire frío y húmedo
BIOFILTROS			
Volumen típico (m ³ h ⁻¹)	200-10000	Duración del medio de 5 años	Instalaciones de gran superficie
Costes fijos (€ m ⁻³)	12-20		Causan olor
Costes operacionales	Muy bajos		Alimentación en continuo
			Sensible a cambios en la alimentación
ADSORBEDORES CARBÓN ACTIVADO			
Volumen típico (m ³ h ⁻¹)	500-50000	Adsorben la mayor parte de compuestos	Equipamiento de gran tamaño
Costes fijos (€ m ⁻³)	10-18		Problema potencial de gestión del carbón activado agotado
Costes operacionales	Altos		

A continuación se presenta una breve descripción de las técnicas más empleadas para el tratamiento de corrientes gaseosas con H₂S y NH₃ [136, 147- 156], si bien prestaremos mayor atención a la eliminación mediante adsorción empleando sólidos porosos por ser objetivo de este trabajo de Tesis Doctoral.

2.3.2.1 Oxidación térmica y catalítica

Las unidades de oxidación térmica son de las más usadas en el control de las emisiones atmosféricas [154- 156]. El dispositivo experimental consiste en un horno que convierte los compuestos hidrocarbonosos en agua y dióxido de carbono y los compuestos sulfurados y nitrogenados son oxidados a óxidos de azufre y nitrógeno, respectivamente. El proceso destruye por oxidación, aproximadamente a 800 °C, la materia orgánica por lo que se requiere mantener esa temperatura al menos medio segundo. En la Figura 2-12 se presenta un esquema del funcionamiento de una unidad de oxidación térmica. Las unidades tienen una eficiencia de eliminación alta (del orden del 99 %) [156].

Los sistemas de oxidación catalítica disponen de una cámara de combustión metálica aislada, equipada con un quemador con control de temperatura y una sección catalítica [148, 157]. Las unidades actualmente comercializadas pueden operar satisfactoriamente con una amplia gama de compuestos olorosos.

Bajo ciertas condiciones, un sistema catalítico, que en muchos casos opera con metales preciosos, puede oxidar los compuestos olorosos contenidos en las emisiones a temperaturas significativamente más bajas (entre 300 y 550 °C) que una unidad de oxidación térmica, lo que redundaría en menores requerimientos energéticos. En estos sistemas, la emisión contaminada es precalentada en un intercambiador de calor. Los equipos de oxidación catalítica también pueden eliminar los subproductos de la oxidación térmica. Algunos sistemas de oxidación catalítica permiten destruir hasta un 98% del CO contenido en las emisiones fruto de dicha oxidación. Los productos de oxidación del H₂S dependen de las condiciones del proceso aplicado (especialmente del pH) pudiendo ser azufre elemental, tiosulfato, sulfitos, o sulfatos. Tal y como se ha visto en la Tabla 2-11, el tratamiento de oxidación térmica presenta costes operacionales medios/ altos puesto que las unidades catalíticas son caras.

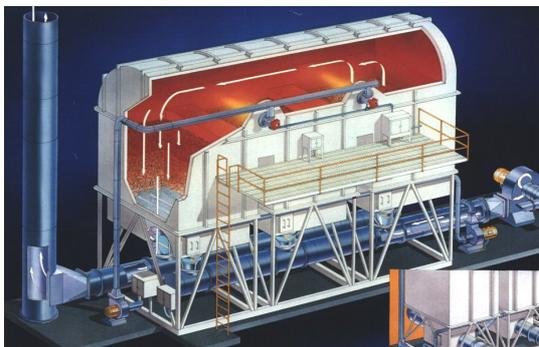


Figura 2-12. Esquema del funcionamiento de los sistemas de oxidación térmica regenerativos.

2.3.2.2 Absorbedores

La absorción es una operación en la cual uno o más componentes de una mezcla gaseosa son transferidos de forma selectiva a un líquido no volátil. La absorción de un componente gaseoso por un líquido sólo ocurrirá si el líquido contiene una concentración del compuesto gaseoso a extraer menor que la concentración de saturación. De esta manera, la diferencia entre la concentración real en el líquido y la concentración de equilibrio determina la capacidad de absorción. Este método se suele emplear para corrientes en las que los contaminantes son solubles o emulsionables en un

líquido o reaccionan químicamente en disolución. El agente oxidante más comúnmente utilizado para la eliminación del H_2S es el $NaOH$.



Figura 2-13. Fotografías de dos absorbedores situados en diferentes EDARs.

Se pueden utilizar dos tipos de mecanismos, un *único absorbedor*, donde la cantidad de oxidante que se necesita es grande para poder oxidar todo el H_2S y NH_3 , o bien varios *absorbedores en continuo conectados en serie*, que permitan el uso de diferentes agentes oxidantes y permitan ampliar el rango de aplicación, al mismo tiempo que posibiliten usar menos agentes químicos para obtener mejor eficiencia ^[136]. Los costes operacionales en este tipo de sistemas son medios. Sin embargo, se produce un efluente líquido que hay que gestionar (Tabla 2-11).

2.3.2.3 *Bioabsorbedores*

Este tipo de sistemas combinan un absorbedor y un biorreactor. Los componentes gaseosos se absorben en el líquido absorbente, que se transporta hacia el biorreactor donde tiene lugar la biodegradación de los contaminantes ^[158].

La eficiencia de eliminación es principalmente dependiente de la capacidad de eliminación del gas y suele ser baja (Tabla 2-11). La principal ventaja sobre los biofiltros es que no necesitan ningún sistema de soporte. Adicionalmente, parámetros tales como el pH, la temperatura, el balance de los nutrientes e incluso la actividad biológica, pueden ser controlados más fácilmente en fase líquida. Los bioabsorbedores son una de las pocas alternativas para el tratamiento de los gases anaeróbicos.

En la Figura 2-14 se esquematiza un sistema de bioabsorción, en el que el efluente del absorbedor es reciclado en el biorreactor.



Figura 2-14. Fotografía de un bioabsorbedor [159].

La mayoría de estos sistemas dependen de la solubilidad en agua de los compuestos que se quieren eliminar, resultando especialmente efectivos en el tratamiento de moléculas polares tales como el NH_3 y sobre todo el H_2S . Si bien este último compuesto es el que prevalece como principal causante del mal olor en muchas corrientes gaseosas, otros compuestos orgánicos volátiles pueden resultar igualmente molestos [132, 160, 161]. Debido al carácter hidrófobo de estas moléculas, su solubilidad en agua es limitada, con lo que su eliminación resulta un problema a la hora de utilizar este tipo de tecnología gas/ líquido.

2.3.2.4 Biofiltración

La biofiltración es uno de los métodos de tratamiento de H_2S y NH_3 más recientes y se basa en eliminar estos contaminantes por vía biológica [162, 163]. La degradación de los compuestos olorosos tiene lugar por su paso a través de un lecho natural de biomasa inmovilizado. Las bacterias se cultivan en un soporte inerte que permite un buen contacto con los compuestos contaminantes. Los biofiltros suelen estar compuestos por varios materiales, tales como abono, paja, madera, astillas, tierra, compost o bien lodos digeridos. En la Figura 2-15 se presentan dos tipos de biofiltros muy utilizados en la eliminación de contaminantes gaseosos.

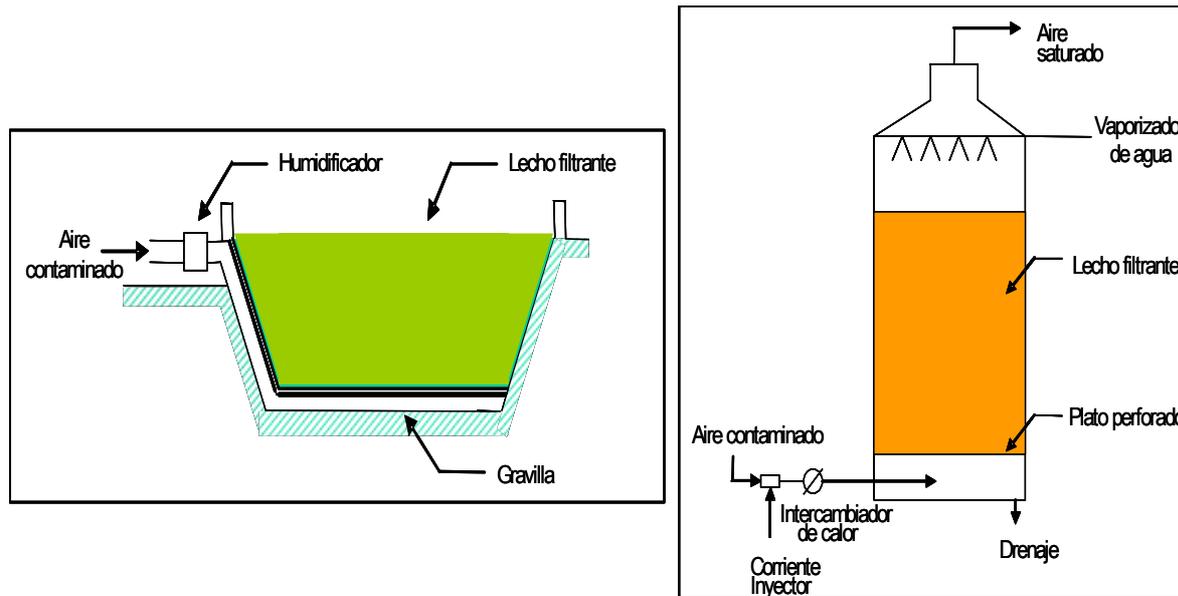


Figura 2-15. Esquema de un biofiltro horizontal (izquierda) y un biofiltro empacotado (derecha).

Los gases contaminantes son humidificados antes de entrar en el sistema de biofiltración en cuestión, lo cual permite una mejor eliminación de los compuestos poco solubles en agua.

El medio filtrante tiene que cambiarse cuando se vuelve demasiado ácido para el crecimiento de los microorganismos y antes de que la acumulación de toxinas tenga lugar. Aun así los costes operacionales son muy bajos (Tabla 2-11).

Cuando se trata una corriente gaseosa con relativamente altas concentraciones de H_2S (> 15 ppmv) tiene lugar una rápida acidificación del influente. Sin embargo, para bajas concentraciones de H_2S este sistema de biofiltros es apto. Si se quieren tratar grandes volúmenes de gas, también es un buen método para eliminar NH_3 [153].

Otro tipo de biofiltros muy empleados son los biofiltros percoladores. En estos sistemas los compuestos olorosos se disuelven en la fase líquida y se degradan biológicamente en el biofilm. El material de soporte puede tener distintos orígenes. Sin embargo, en este caso sólo debe tener unos cuantos centímetros de diámetro para que el agua se pueda distribuir uniformemente por toda la superficie del biofiltro percolador.

En la Figura 2-16 se presenta un esquema del funcionamiento de los biofiltros percoladores [164].

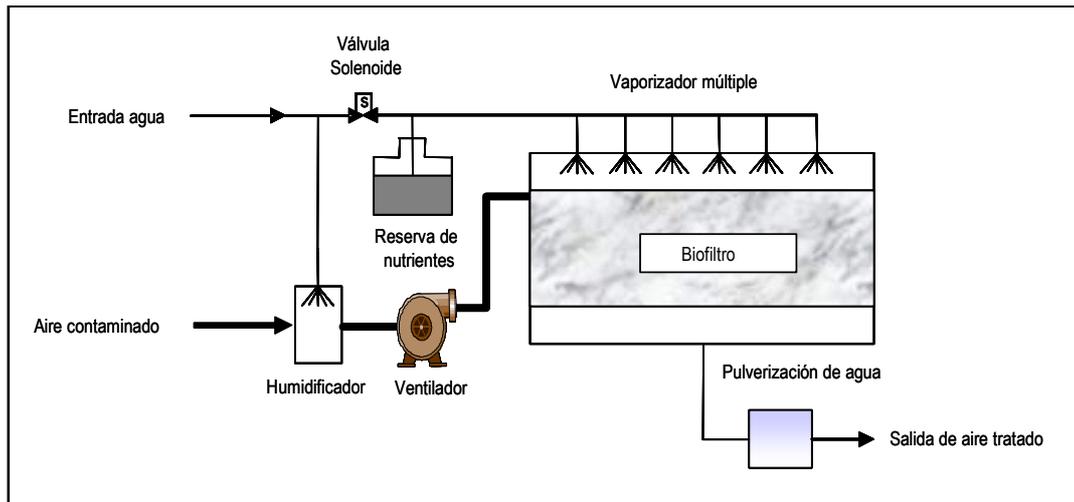


Figura 2-16. Esquema de un biofiltro percolador.

Si usamos un material que contenga calcio como soporte de la masa microbiológica, podemos reducir la acidificación del medio, hecho que permite trabajar con concentraciones de H_2S superiores a los 500 ppm.

2.3.3 Adsorción

En términos generales, la adsorción es un fenómeno superficial que se puede definir como la eliminación de uno o más componentes presentes en una fase líquida o gas mediante un sólido, es decir la concentración de una sustancia/ sustancias sobre la superficie del sólido. El *adsorbente* es la fase sólida que adsorbe y las sustancias a eliminar se denominan *adsorbatos* [165].



Figura 2-17. Columna de adsorción con carbón activado situada en Columbus, (Ohio, USA).

Los adsorbentes son ampliamente utilizados en el control de malos olores. Se emplean como medio para eliminar gases y vapores que contienen los malos olores por concentración y retención de los mismos, facilitando así su consiguiente disposición y/o conversión a otros compuestos menos olorosos. En la Figura 2-17 se muestra una fotografía de un sistema de adsorción de carbón activado.

Los compuestos olorosos adsorbidos en la superficie del sólido pueden:

Adsorberse físicamente: fenómeno fácilmente reversible, puesto que es el resultado de fuerzas intermoleculares de atracción o “fuerzas de van der Waals” entre las moléculas del sólido y la sustancia adsorbida. La sustancia adsorbida no penetra dentro de la red cristalina ni se disuelve en ella, sino que se mantiene totalmente sobre la superficie del sólido. El adsorbente simplemente retiene los contaminantes (este sería el caso de los compuestos orgánicos volátiles), confinándolos y permitiendo su gestión una vez que el carbón activado se haya agotado. O bien pueden:

Adsorberse químicamente: este tipo de adsorción es el resultado de la interacción química entre el sólido y la sustancia adsorbida. La fuerza de unión química puede variar considerablemente, aunque generalmente es más fuerte que la observada en la adsorción física. El calor de reacción liberado durante la adsorción química es normalmente elevado. El proceso frecuentemente es irreversible, dado que en el proceso de desorción se observa que una o varias de las sustancias originales han sufrido cambios químicos.

Es bien sabido que la superficie de los carbones activados puede catalizar varias reacciones químicas, especialmente la oxidación de especies en presencia de aire, así como interacciones entre los adsorbatos y las partículas de los materiales previamente impregnadas^[37]. Este efecto es causado por la presencia de microporos, la presencia de grupos funcionales o pequeñas impurezas de origen inorgánico, partículas que permitan que tenga lugar la transferencia de electrones y que se den estas transformaciones químicas^[166].

2.3.3.1 *Materiales adsorbentes para el tratamiento de olores en EDARs*

Los materiales utilizados como adsorbentes para la eliminación del H₂S tienen que presentar unas propiedades determinadas. Desde el punto de vista de la composición química, los adsorbentes pueden clasificarse en: materiales inorgánicos y materiales carbonosos (carbón activado). Algunos materiales inorgánicos tales como alúmina, sílice, zeolitas o varios óxidos inorgánicos se han probado como adsorbentes en la eliminación del H₂S de un corriente de gas residual de una EDAR.

Las capacidades de eliminación obtenidas mediante estos adsorbentes normalmente no superan la décima parte de los valores obtenidos a partir de carbones activados [167]. Otros materiales como el zirconio presentan una elevada conversión del H₂S pero solo llegan a la mitad de los valores conseguidos por carbones activados. Adicionalmente, algunos de estos materiales como la alúmina impregnada con permanganato de potasio, presentan una capacidad de eliminación altamente limitada por la adsorción física de los COV_s en presencia de aire húmedo, que hace impracticable el uso de estos materiales en efluentes de estaciones depuradoras.

El uso de materiales carbonosos y en particular de carbones activados solventa el problema del carácter hidrófobo de algunas de las moléculas y las limitaciones de su solubilidad en agua [151, 152]. Los carbones activados más efectivos y más utilizados en la eliminación de H₂S (malos olores) procedente de corrientes de gas residual son los **carbones activados impregnados** con cáusticos (NaOH y KOH). Tanto el NaOH como el KOH pueden reaccionar con el CO₂ atmosférico, formando los correspondientes carbonatos. Estos componentes básicos facilitan la eliminación del H₂S [168]. El carbón activado en presencia de O₂ atmosférico cataliza la oxidación del H₂S produciendo gran variedad de productos, incluyendo azufre elemental y otras especies oxidadas [169]. Otros carbones impregnados muy utilizados en la eliminación del H₂S son los carbones impregnados con sales de metales pesados tales como el sulfato de cobre o el acetato de plomo. Sin embargo, estos materiales una vez saturados son considerados materiales peligrosos por su alto contenido en metales.

No obstante, otro tipo de carbones cada vez más utilizados en la eliminación del H₂S son los **carbones activados no modificados** (no impregnados). Estos adsorbentes en función de su composición química intrínseca pueden dar lugar a reacciones de oxidación catalítica (sin la adición específica de ningún catalizador) o bien pueden dar lugar a adsorción física.

Los primeros ensayos de eliminación del H₂S mediante estos carbones siguiendo el método estándar propuesto por *ASTM D 6646-01* [170] (1 % H₂S, con aire húmedo) desestimó la capacidad de eliminación de estos materiales en comparación con los carbones catalíticos impregnados, puesto que la cinética de estos dos procesos era muy diferente. La oxidación del H₂S en los carbones impregnados es rápida mientras que la oxidación en los carbones no modificados viene limitada por la complejidad del proceso [168]. Si se disminuye la concentración del H₂S hasta valores de concentración similares a los de un efluente real en una EDAR y el tiempo de contacto en el lecho de reacción se hace mayor, parece ser que los dos procesos pueden compararse [171]. De este modo se demuestra que el método estándar propuesto por la ASTM para evaluar la capacidad

de eliminación de los carbones es solo efectivo cuando los mecanismos de reacción de los diferentes carbones activados son similares [172]. Tal y como se observa en la Tabla 2-12, las capacidades de eliminación obtenidas por carbones activados comerciales impregnados y no modificados son parecidas si se utiliza una metodología apropiada para estos carbones [172, 173].

Recientemente se ha introducido en el mercado un nuevo carbón activado catalítico llamado Centaur de la firma “Calgon Carbon Corporation”. Dicho carbón ha sido tratado con urea a bajas temperaturas seguido de una activación a 800 °C y se ha utilizado en la eliminación del H₂S en EDARs [174]. Este tratamiento introduce especies de nitrógeno básicas en la matriz de carbón, hecho que lo convierte en un buen adsorbente para eliminar dicho compuesto.

Tabla 2-12. Capacidades de eliminación del H₂S obtenidas mediante diferentes tipos de carbones activados [172, 173].

TIPO CARBÓN ACTIVADO	ASTM método estándar (cc g ⁻¹) ^a	CCNY método modificado (cc g ⁻¹) ^b
Carbones Impregnados		
7383C-B1	0.002	0.002
7383C-B2	0.093	0.080
Carbones no modificados		
7383F-B2	0.020	0.021
WV-A1100	0.014	0.079
Maxsorb	0.003	0.026
S208C	0.029	0.055
Centaur®	0.066	0.068

a: condiciones experimentales [168]

b: condiciones experimentales [170, 171]

Adicionalmente, el uso de estos materiales no modificados o vírgenes como adsorbentes presenta varias ventajas frente al uso de carbones activados impregnados [171, 172, 175]:

- Las capacidades de eliminación obtenidas no son bajas.
- La superficie de los carbones no modificados presenta heteroátomos que pueden actuar como catalizadores.
- La deposición de sales inorgánicas es limitada.
- Su coste es muy inferior al de los carbones impregnados o catalíticos patentados.

Hablando en términos económicos, la adsorción es el proceso más indicado para eliminar contaminantes presentes en bajas concentraciones y grandes volúmenes de efluentes gaseosos

(Tabla 2-11). El factor limitante de esta tecnología es el coste de la recarga del adsorbente o, en otras palabras, el coste del carbón activado (2-4 € Kg⁻¹) y el de su regeneración.

2.3.3.2 Opciones de regeneración o disposición de los carbones saturados

Las opciones de disposición o regeneración de los carbones saturados con H₂S no modificados y los carbones impregnados con cáusticos se presentan en la Figura 2-18 y Figura 2-19 [176].

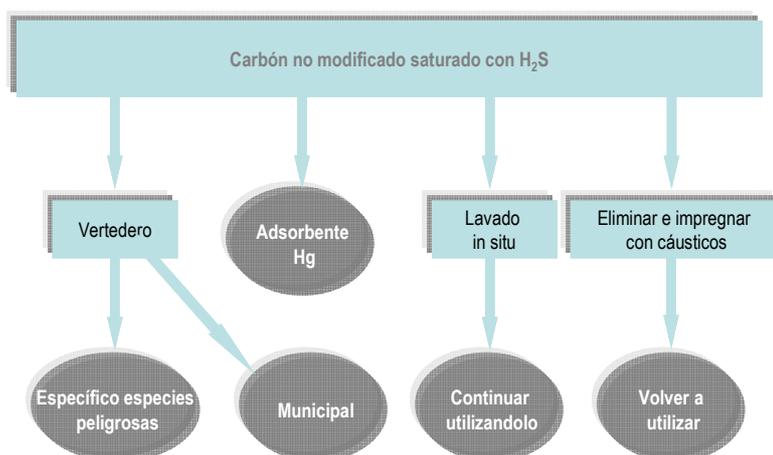


Figura 2-18. Esquema de las posibles vías de regeneración/ reutilización de materiales carbonosos no modificados saturados con H₂S.

Los carbones no modificados (no impregnados), que se utilizan para la eliminación del H₂S normalmente se clasifican como residuos no peligrosos y por tanto pueden ser depositados en vertederos municipales (Figura 2-18).

En el caso de reutilizarlos se tendrá que poner en un horno a 700-900 °C para desadsorberlos y que vuelvan a ser activos, si es que con el lavado con agua no es posible la regeneración de los mismos. En el caso de que presenten un elevado contenido en azufre, pueden utilizarse para la eliminación del Hg o bien se pueden impregnar con cáusticos y volver a reutilizar.

En el caso de los carbones impregnados con cáusticos (Figura 2-19), se pueden regenerar in situ, reutilizar con un corriente de amoníaco para eliminar el H₂S, se pueden volver a impregnar otra vez con cáusticos para probar su eficiencia o bien se pueden depositar en vertederos municipales o en zonas especializadas, si contienen metales tóxicos.

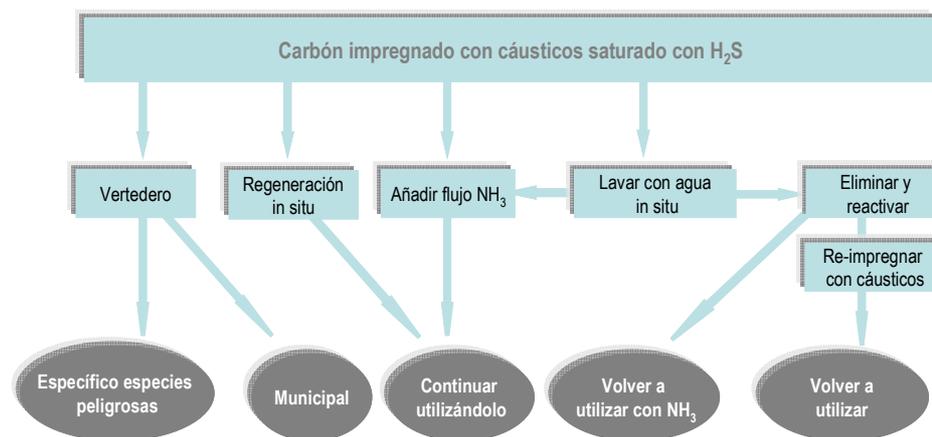


Figura 2-19. Esquema de las posibles vías de regeneración/ reutilización de carbones activados impregnados con cáusticos y saturados con H₂S.

En resumen, la viabilidad de la adsorción como método de tratamiento pasa por una correcta selección del adsorbente. Se considera que los atributos más importantes de un adsorbente son la capacidad de eliminación y las características cinéticas del sistema, pero también se tendrá que tener en cuenta su coste y el potencial de regeneración. Raramente un adsorbente será óptimo en todos estos aspectos ^[177].

En el siguiente apartado se ha realizado una búsqueda bibliográfica de los diferentes materiales utilizados para la eliminación del H₂S y del NH₃, objeto de interés de esta Tesis.

2.3.3.3 ***Eliminación del H₂S y NH₃ por adsorción en carbones activados y materiales adsorbentes***

La retención del H₂S y del NH₃ por adsorción suele llevarse a cabo con la finalidad de concentrar dichos volátiles, para después aplicarles otro tratamiento (que puede ser de recuperación o de eliminación de los mismos). No obstante, la presente Tesis Doctoral se centra únicamente en la etapa de adsorción sin estudiar los posteriores sistemas de tratamiento de estas corrientes.

A continuación se van a detallar los resultados más relevantes que han aparecido en la bibliografía respecto a nuestro tema de interés, es decir, sobre la retención de NH₃ y especialmente de H₂S en carbones y materiales adsorbentes, centrándonos básicamente en estudios en los que la concentración es relativamente alta, del orden de 10.000 partes por millón (ppmv) y los que trabajan a concentraciones más bajas del orden de 1000 ppmv en el caso del H₂S y a concentraciones relativamente bajas (300 ppmv) en el caso de NH₃.

En los distintos artículos publicados relacionados con la problemática de la adsorción de H₂S y NH₃ sobre carbones activados y materiales adsorbentes se observa sobre todo una gran variedad tanto en los adsorbentes estudiados como en las condiciones experimentales de los ensayos de adsorción. Así, las formas carbonosas más estudiadas son carbones comerciales granulares, en polvo y en menor medida fibras de carbono [178, 179]; o bien carbones preparados a partir de residuos (huesos de albaricoque, madera, cenizas volantes, lodos de depuradora, etc.) [75, 80, 171, 180, 181]. La mayor parte de los ensayos a los que se hace referencia en esta revisión bibliográfica se han llevado a cabo a 25 °C. Sin embargo, hay algunos ensayos que se han realizado a altas temperaturas 400-550 °C, haciendo referencia al tradicional proceso Claus [182] de recuperación de azufre de un corriente de gas residual ($2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$).

Los datos que a continuación se presentan indican de forma general los tipos de carbones/ materiales adsorbentes que se han empleado para la eliminación del H₂S (véase Tabla 2-13) y a continuación en la Tabla 2-14 se presentan los resultados de la eliminación del NH₃. Según la composición química, los adsorbentes pueden clasificarse en: adsorbentes carbonosos y adsorbentes inorgánicos. Los detalles a los que se hace referencia se encuentran recogidos en la Tabla 2-13 y Tabla 2-14 que se emplean como guía mostrando los resultados más interesantes de los experimentos publicados de adsorción de H₂S y NH₃.

Tabla 2-13. Datos de adsorción de H₂S a diferentes concentraciones recogidos en la bibliografía. La tabla aporta la referencia del artículo, el tipo de carbón activado o material utilizado, la concentración de trabajo, el flujo de H₂S utilizado, el valor de capacidad de eliminación y las especies adsorbidas a la superficie del sólido una vez saturado.

REFERENCIA	ADSORBENTES/ PROPIEDADES	P adsorbente (g)	A-D columna ^a (mm)	FLUJO (L.min ⁻¹)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	[H ₂ S] ppmv	x/M (mg g ⁻¹)	ESPECIACIÓN ^b
[80]	Lodos de depuradora activados con ZnCl ₂ y H ₂ SO ₄ .	0.01-0.015	NE	0.3	4.5	2.000 500 200	NE	NE
[180]	KAU (huesos albaricoque y melocotón). SCN (copolímero de divinilbenzeno y vinilpiridina). AA (antracita). AG-5 (Carbón).	NE	NE	0.05	NE	10.000	Muy bajas	S _{el} , SO _x
[179]	Carbón activado, fibras de carbón, zeolitas Tamices moleculares 13 X, Al ₂ O ₃ , MgO.	0.05	300-6	0.2	9-2400	5 35	NE	S _{el}
[178]	Fibras de carbono impregnadas con K ₂ CO ₃	1.5	NE	NE	NE	30	30	S _{el}
[171]	Carbon activo de madera.	NE	370-9	0.5	630-1400	3.000	104-298	S _{el} , SO _x
[183]	Carbón bituminoso activado físicamente con vapor de agua y con ZnCl ₂ .	5.5	55- 12	NE	130-600	10.000 *	NE	NE
[172]	Carbón con base de coco (Watelink Barnabey & Sutcliffe). Material con base de carbon (Watelink Barnabey & Sutcliffe). Los mismos impregnados con cáusticos.	NE	150-25	NE	720-1010 770-960 560-590	10.000	0.015 g cm ⁻³ 0.002 g cm ⁻³ 0.80 g cm ⁻³	S _{el} , M _x S donde M= K ⁺ , Na ⁺
[75]	Terrene (35 % SI, 60 % MO, 5 % H ₂ O) S208 (carbón activado de cáscara de coco subministrado por Watelink Barnabey & Sutcliffe). Alumina activada (Al ₂ O ₃).	NE	60-9	0.5	12-933	3.000	40-50 50-100 <5	S _{el} - polimérico S _{el} , H ₂ SO ₄
[194]	Materiales derivados de lodos de depuradora, lavados con ácido.	NE	370-9	0.5	NE	3.000	20-100	S _{el} , M _x S
[184]	Residuos con óxidos metálicos.	NE	NE- 250	NE	NE	200 *	150-220	M _x S donde M= Cu ⁺ , Zn ⁺ ,etc.

REFERENCIA	ADSORBENTES/ PROPIEDADES	P adsorbente (g)	A-D columna ^a (mm)	FLUJO (L.min-1)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	[H ₂ S] ppmv	x/M (mg g-1)	ESPECIACIÓN ^b
[185]	Caliza extraída de tres ríos de Kentucky.	0.0001	NE-25	0.5	7-8	11.000	NE	NE
[119]	Carbones activados comerciales y los mismos impregnados con NaOH.	NE	150-25	NE	102-2245	10.000	3.3-326	S _{el} , M _x SO ₄ , SO ₂ donde M= Na ⁺
[186]	Carbón impregnado con KOH.	NE	229-48	5	NE	10.000	0.14- 0.08 g cm ⁻³	S _{el} , H ₂ SO ₄ 30%
[152]	Carbones activados comerciales Westvaco, Norit Waterlink Barnabey & Sutcliffe.	NE	370-9	0.5	680-1400	3.000	5-295	S _{el} , H ₂ SO ₄
[187]	Carbón activado.	5-10	200-14	1	NE	20-200	NE	S _{el} cristales
[188]	Ferrita- soportada con carbón activado.	0.01	235-4	0.005	2-52	4.000 *	NE	FeS, FeS ₂ , M ₂ S
[189]	Norit RB2, RB4 fabricado a partir de turba impregnado con KOH, NaOH y/ o K ₂ CO ₃ .	NE	200-28	1-0.14	931-758	20-8.000	< 25	M ₂ S, MHS
[190]	Arena recubierta con ferridrato 0.27 % Fe. Goetita 0.63 % Fe. Hematita (0.70 % Fe).	NE	NE	NE	NE	200	NE	S _{el} , Fe _x S
[191]	Carbón bituminoso modificado con nitrógeno.	NE	370-9	0.5	62-847	3.000	NE	S _{polimérico}
[192]	Carbones activados impregnados.	NE	NE	1.65	NE	1.000 2.000 5.000	90-132 41-110 16-94	S _{el}
[122]	Lodos de depuradora, residuos papel y mezcla de los dos con Ca(OH) ₂ .	1-4	370-9	0.5	66-108	3.000	85-351	S _{el} , M _x S
[123]	Mezcla de lodos secos con otros carbones, pirolizados a 950 °C.	2.5-3.2	370-9	0.5	98-1470	3.000	6-80	S _{el} , H ₂ SO ₄
[181]	Cenizas volantes y carbón de madera.	NE	NE	NE	8-50	60, 500, 3.000	3-132	S _{el}
[193]	Ferrita cálcica.	0.01 ads. 0.04 sílice	235-4	NE	NE	4.000 *	12	NE

a: A, altura de la columna; D, diámetro de la columna

b: Especies de azufre determinadas tras la saturación

SI: Sólidos Inorgánicos

MO: Materia Orgánica

NE: No Especificado

* : Ensayos realizados entre 400-550 °C

Adsorción de H₂S

El H₂S es uno de los contaminantes gaseosos más estudiados en la bibliografía [75, 80, 119, 122, 123, 152, 171, 172, 178, 179, 183- 186, 188- 194]. En los estudios de adsorción con materiales carbonosos que se centran en la retención de H₂S destaca el uso de carbones comerciales activados impregnados con cáusticos [119, 172, 186], adsorbentes obtenidos a partir de residuos (lodos EDARs, pasta de papel, carbón de madera) [80, 122, 171, 180, 194] y fibras de carbón [178, 179], aunque también se han empleado otros tipos de materiales como cenizas volantes [181] y óxidos metálicos tales como Al₂O₃, MgO y compuestos de hierro [179, 190].

Para poner de relieve la importancia de una caracterización adecuada del adsorbente y de su dependencia con la concentración de H₂S, citamos como ejemplo los trabajos de Bagreev y Bandosz, 2002 [119] y Yan y col. 2002 [186]. En ambos casos trabajan a 10.000 ppmv de H₂S y emplean carbones comerciales impregnados con NaOH y KOH, respectivamente. En el caso del trabajo de Bagreev y Bandosz, 2002 [119], vemos que los carbones activados impregnados con cáusticos dan valores de capacidad de eliminación superiores a los mismos sin impregnar utilizando el método estándar de la ASTM [170]. También se observa que para carbones con la misma cantidad de NaOH, las capacidades específicas calculadas por unidad de área superficial son más o menos similares en todos los carbones. Se ha visto que se adsorben 3 moles de H₂S por cada mol de NaOH, hecho que indica el efecto catalítico del agente activante. En el trabajo de Yan y col. [186] vemos que las 5 muestras que se han utilizado presentan porosidades similares. No obstante composiciones químicas diferentes proporcionan capacidades de eliminación también diferentes.

El hecho de que en algunos casos los adsorbentes que presenten mayores capacidades de adsorción de H₂S no sean aquellos que tienen mayor área superficial parece una incongruencia. No obstante, cabe destacar que para este tipo de adsorción es muy importante determinar la composición química del adsorbente, puesto que juega un papel muy importante en la capacidad de eliminación de H₂S. En este sentido hay que destacar los estudios de Lu & Lau, y Bandosz y col. [75, 80, 122], que presentan trabajos con adsorbentes obtenidos a partir de lodos de depuradora, activados con ZnCl₂, H₂SO₄ y adsorbentes lavados con ácido y mezclados con Ca(OH)₂, respectivamente. En ambos casos se observa que para materiales con áreas superficiales poco o muy poco desarrolladas se obtienen capacidades de eliminación importantes (a 3.000 ppmv los valores varían entre 20-100 mg g⁻¹ para Bagreev y col [75] y 85- 351 mg g⁻¹ en el caso [122]) en las mismas condiciones experimentales. Destaca en el caso de Bagreev y col., 2001 [75], la importante

disminución de la capacidad de eliminación al lavar las muestras con ácido, debido a la solubilización parcial de la materia inorgánica.

A modo de resumen, y como comentario de los resultados mostrados en la Tabla 2-13, para la adsorción de H_2S , se observa que las capacidades de eliminación varían mucho en función del adsorbente utilizado, pero a grandes rasgos, vemos que a 10.000 ppmv se encuentran entre 3 y 608 mg de H_2S g^{-1} de adsorbente. A concentraciones más bajas, en torno a 2000- 3000 ppmv, las capacidades de eliminación se encuentran alrededor de 2- 351 mg H_2S g^{-1} adsorbente.

A la vista de las referencias anteriores es importante tener un conocimiento claro de los parámetros de porosidad y composición química de los adsorbentes, puesto que son los parámetros que más efecto tienen en la adsorción de H_2S .

Adsorción de NH_3

Si nos centramos en la adsorción de NH_3 , la bibliografía presenta muchas menos referencias que en el caso de H_2S . Adicionalmente también es importante destacar que solo se ha encontrado una referencia bibliográfica que trabajen a concentraciones tan bajas como las que hemos seleccionado nosotros ^[198] (300 ppm) y por tanto la comparación directa de los resultados obtenidos con el resto de los datos de la bibliografía no es factible.

En los estudios de adsorción con materiales carbonosos destaca el uso de carbones activados impregnados con diferentes agentes activantes ^[195- 198], de adsorbentes preparados a partir de residuos tales como huesos y cáscaras de palma ^[199-202], aunque también se han empleado otras formas de carbón como fibras ^[203].

De los ensayos de adsorción de NH_3 sobre adsorbentes carbonosos cabe resaltar, al igual que en el caso del H_2S , la poca sistemática y la falta de una adecuada caracterización de los adsorbentes en los artículos referidos a este tema (Tabla 2-14). Cabe citar el trabajo de Le Leuch y Bandosz, 2005 ^[198], quienes estudian la adsorción de NH_3 en carbones activados comerciales y los mismos impregnados con metales (Fe, Co, Cr). A pesar de disminuir el área superficial tras la impregnación con metales son los que han dado mejores resultados llegando hasta valores de eliminación de 17- 53 mg g^{-1} a una concentración de 100 ppmv de NH_3 .

Tal y como se muestra en la Tabla 2-14, la mayoría de las citas proceden de los mismos autores Jia Guo y col. ^[199-202, 204] y los experimentos se han realizado a concentraciones en torno a 1.000- 2.000

ppmv, presentando valores de eliminación que se encuentran entre 30- 140 mg g⁻¹ (en función de si se han impregnado o no).

Tabla 2-14. Datos de adsorción de NH₃ a diferentes concentraciones recogidos en la bibliografía. La tabla aporta, la referencia bibliográfica del artículo en cuestión, los materiales adsorbentes empleados, el peso de muestra utilizado, el diámetro y altura de la columna, el flujo, la concentración de trabajo, el valor de capacidad de eliminación y las principales propiedades (S_{BET}, pH de los materiales).

REFERENCIA	ADSORBENTE/ PROPIEDADES	P adsorbente (g)	A-D columna ^a (mm)	FLUJO (L.min ⁻¹)	[NH ₃] (ppmv)	x/M (mg g ⁻¹)	PROPIEDADES (BET, pH)
[195]	8 carbones activados bituminosos activados con KOH y H ₃ PO ₄	NE	NE	NE	1.000	50-150	580-1807, NE
[199]	Aceite de huesos de palma impregnados con H ₂ SO ₄ y KOH	20	Analizador termogravimétrico	NE	1.000	70- 80	1.56- 1562, NE
[196]	Carbón activado virgen, el mismo lavado con HCl y el mismo lavado con NaOH	NE	NE	NE	900	50-150 cc.g ⁻¹	NE, 2.96- 7.75- 9.95
[204]	Aceite de huesos de palma impregnados con ZnCl ₂ H ₃ PO ₄ y KOH y carbones activados	20	Analizador termogravimétrico	NE	1.000	50- 70 107- 132	1.6-1837-NE
[203]	Fibras de carbono impregnadas con H ₃ PO ₄ , NaOH, KI, Na ₂ CO ₃ , H ₂ SO ₄	NE	NE	3	NE	2-6- 103	NE-NE
[200]	Cáscara de palma activada con CO ₂	20	Analizador termogravimétrico	NE	1.000	30- 70	1.6-176, NE
[201]	Cáscara de palma activada con H ₃ PO ₄	20	Analizador termogravimétrico	NE	1.000	10- 70	1.6- 1135, NE
[197]	Carbones bituminosos con nano-poros	NE	NE	NE	1000	12-75	783-1807, NE
[198]	Carbones activados : BAX-1500, S208, RB3, V612 y los mismos impregnados con una solución de distintos metales (Fe, Co, Cr)	NE	230-25	0.927	100	0.45- 17.5	825-2175, 7-9
[202]	Cáscaras de palma impregnadas con H ₂ SO ₄ y activados con CO ₂	20	Analizador termogravimétrico	NE	2.000	40- 140	1.6-1014, NE

a: A, altura de la columna; D, diámetro de la columna
NE: No Especificado

De este modo, el punto de partida de esta Tesis se centra en el estudio de la adsorción de NH₃, y especialmente de H₂S sobre materiales adsorbentes obtenidos a partir de lodos de depuradora, siendo uno de los objetivos prioritarios obtener un adecuado conocimiento de cómo la porosidad y la química superficial de estos adsorbentes carbonosos afectan a la adsorción del NH₃ y de H₂S en diferentes rangos de concentración: (1000- 10000 ppmv para H₂S y 300 ppmv para NH₃). Unido a este objetivo, es propósito de esta Tesis preparar materiales adsorbentes carbonizados directamente en distintas condiciones y activados física y químicamente, para obtener la porosidad y

la química superficial adecuadas para conseguir las mayores capacidades de adsorción de H₂S y NH₃.

2.4 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Werhter, J. y Ogada, T. (1999). Sewage sludge combustion. *Progress in Energy and Combustion Science* 25, 55-116.
- [2] Metcalf & Eddy. (2003). *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*. McGraw-Hill Book Company: New York.
- [3] Englande, A. J. y Reimers R.S. (2001). Biosolids management-sustainable development status and future directions. *Water Science and Technology* 44 (10), 41-46.
- [4] <http://europa.eu.int/environment/sludge/index.htm>
- [5] Generalitat de Catalunya. (2006). <http://mediambient.gencat.net/cat/> . (Agost 2006)
- [6] Oleszkiewicz, J. A. y Mavinic D.S. (2002). Wastewater biosolids: an overview of processing, treatment, and management. *Journal of Environmental and Engineering Science* 1, 75-88.
- [7] Kiely, P. (1997). *Environmental Engineering*. McGraw-Hill, New Cork.
- [8] Davis, R.D. (1996). The impact of the EU and the UK environmental pressures on the future of the sludge treatment and disposal. *J.CIWEM*. 10, 65-69.
- [9] Boyles, F. y Groffmann. (2001). Sewage-sludge cake combustion. Proceedings of CIWEM/ Aqua Environmental Consultancy Services. 6th European Biosolids and Organic Residuals Conference. Ed. P.Lowe i J.A Hudson. 8, Paper 47.
- [10] Brown, M. y Jacobs, U. (2001). Thermal drying in the United Kingdom and Germany a shared future?. Proceedings of CIWEM/ Aqua Environmental Consultancy Services. 6th European Biosolids and Organic Residuals Conference. Ed. P.Lowe i J.A Hudson. 7, Paper 43.
- [11] Krebs, G. y Andritz, A.G. (2001). Experience with driers heated with solid materials. Proceedings of CIWEM/ Aqua Environmental Consultancy Services. 6th European Biosolids and Organic Residuals Conference. Ed. P.Lowe i J.A Hudson. 7, Paper 44.
- [12] Campbell, H.W. (2000). Sludge management- future issues and trends. *Water Science and Technology* 41(8), 1-8.
- [13] Andreasen, P., Mortensen, P.B., Stubsgaard, A. y Langdahl, B. (2000). Characterisation of production of organic rich top soil from sludge. *Water Science and Technology* 42 (9), 195-201.
- [14] Mamais, D., Kouzeli-Katsiri, A., Christoulas, D.G., Andreadakis, A. y Aftias, E. (2000). Evaluation of agricultural utilization of the sludge produced at Psyttalia WWTP. *Water Science and Technology* 42(9), 21-27.
- [15] Snyman, H.G., Terblanche, J.S. y Van der Westhuizen, J.L.J. (2000). Management of land disposal and agricultural reuse of sewage sludge within the framework of the current South African guidelines. *Water Science Technology* 42 (9), 13-20.
- [16] Hall, J.E. y Demirer G.N. (1994). Waste management-sewage sludge: survey of sludge production, treatment, quality and disposal in the EC. *EC Reference No: B4-3040/014156/92*. Report, nº 3646.
- [17] Juniper consultancy Services Ltd (2000). *Pyrolysis & Gasification of Waste. A worldwide technology and business review*. Vol. 2. Technologies & Processes. Juniper Consultancy Services Ltd.

- [18] Junta de Sanejament (1996). Programa de tractament de fangs de les depuradores d'aigües residuals urbanes. Generalitat de Catalunya, Departament de Medi Ambient, 1ª Edició, Barcelona.
- [19] Anderson, M., Skerrat, R.G., Thomas, J.P. y Clay, S.D. (1996). Case Study involving Fluidised Bed Incinerator Sludge Ash as a Partial Clay Substitute in Brick manufacture. *Water Science and Technology* 34 (3-4), 507-515.
- [20] Alleman, J.E., Bryan, E.H., Stumm, T.A., Marlow, W.W. y Hocevar, R.C. (1990). Sludge-amended brick production: Applicability for Metal Laden Residues. *Water Science and Technology* 22 (12), 309-317.
- [21] Tay, J. y Show, K. (1991). Properties of cement made from sludge. *Journal of Environmental Engineering*. 117, 236-246.
- [22] Lisk, D.J. (1989). Compressive strength of cement containing ash from municipal reuse or sewage sludge incinerators. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 42 (4), 540-543.
- [23] Aziz, M.A. y Koe, L.C.C. (1990) Potential Utilization of Sewage Sludge. *Water Science and Technology* 22 (12), 277-285.
- [24] Takeda, N., Hiraoka, M., Sakai, S., Kitai, K. y Tsunemi, T. (1989). Sewage sludge melting process by coke-bed furnace system development and application. *Water Science and Technology* 21 (8-9), 925-935.
- [25] Palasantzas, I.A. y Wise, D.L. (1994). Preliminary economic analysis for production of calcium magnesium acetate from organic residues. *Resource Conservation and Recycling* 11, 225-231.
- [26] Millot, N., Huyard, G.M., Faup, J.P. y Michel, J.P. (1989). Sludge Liquefaction by Conversion to Fuels. *Water Science and Technology* 21 (8-9), 917-923.
- [27] Itoh, S., Suzuki, A., Nakamura, T. y Yokoyama, S. (1994). Production of heavy oil from Sewage Sludge by direct thermochemical liquefaction. *Desalination* 98 (1-3), 127-133.
- [28] Hunn, T. (1998). Compact Solids to Oil Process Cuts Costs. *Water Environment and Technology*, 10 (3): 22-24.
- [29] Conesa, J.A., Marcilla, A., Prats, D. y Rodriguez-Pastor, M. (1997). Kinetic Study of the pyrolysis of sewage sludge. *Waste Management and Research* 15, 293-305.
- [30] Huau, M.C., Monnot, S., y Delagnes, J. (2001). The first sludge thermolysis unit in France. Proceedings of CIWEM/Aqua Enviro Consultancy Services. 6th European Biosolids and Organic Residuals Conference. *Ed. P.Lowe i J.A Hudson*. 2, Paper 49.
- [31] Leible, A. A., Seifert, H., Nieke, E. y Fűrnis, B. (2002). Processing of sewage sludge for energetic purposes- a challenge for process technology. *Bioprocessing of Solid Waste & Sludge* 2 (1), 19-29.
- [32] Kahn, R. y Hill, P. (1998). An uncommon use: County Sanitation Districts of Los Angeles County Sends Biosolids to a Cement Plant to reduce manufacturing emissions. *Water Environment and Technology* 10 (5), 44-49.
- [33] Abu-Orf, M.M. y Jamrah, A.I. (1995). Biosolids and sludge management. *Water Environment Research* 67 (4), 481-487.
- [34] Pollard, S.J.T., Fowler, G.D. y Sollars, C.J. (1992). Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review. *The Science of the Total Environment* 116, 31-52.
- [35] Ullmann's (1988). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Volume B3. Unit Operations. Weinheim: VCH.
- [36] Kirk-Othmer (1991). Enciclopedia of Chemical Technology. 4th edition. 1, 572-600. New York: John Wiley & Sons.

- [37] Bansal, R.C., Donnet, J.B. y Stoekli, H.F. (1988). *Active Carbon*. Marcel Dekker, Inc. New York.
- [38] Activated carbon compendium. A collection of papers from the journal carbon 1996-2000. 1ª ed, ed. H. Marsh. 2001, North Shields (UK): Elsevier.
- [39] Cooney, D.O., Adsorption design for wastewater treatment. 1999. Boca Ratón: Lewis publisher.
- [40] Waterlink Barnebey and Sutcliffe, firma comercial productora de carbón a partir de cáscara de coco. <http://www.sutcliffecarbons.co.uk>.
- [41] Jankowska, H., Swiatkowski, A. y Choma, J. (1991). *Active Carbon*. New York: Ellis Horwood.
- [42] Norit. (1995). Introduction to the porous structure of activated carbon. Norit technical Bulletin TB 73/08-05.
- [43] Fasoli, U. y Genon, G. (1976). Activated carbon by pyrolysis of organic sludges. *Water Research* 10, 545-547.
- [44] Chaparro, M., Acosta, I. y Berra, N. (1987). Carbón activo a partir de residuos de petróleo. *Ingeniería Química*, 147-153.
- [45] Gree, I.L., Sollars, C.J., Fowler, G., Ouki, S.K. y Perry, R. (1989). Use of a liquid chemical waste to produce a clay-carbon adsorbent. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 72, 329-338.
- [46] Paprowicz, J.T. (1990). Activated carbons for phenols removal from wastewaters. *Environmental Technology*, 11, 71-82.
- [47] Streat, M., Patrick, J.W. y Camporro Pérez, M.J. (1995). Sorption of phenol and p-clorophenol from water using conventional and novel activated carbons. *Water Research* 29 (2), 467-472.
- [48] San Miguel, G., Fowler, G.D. y Sollars, C.J., (2003). A study of the characteristics of activated carbons produced by steam and carbon dioxide activation of waste tyre rubber. *Carbon* 41, 1009-1016.
- [49] Mui, E.L.K., Ko, D.C.K. y McKay, G. (2004). Production of active carbons from waste tyres - a review. *Carbon* 42, 2789-2805.
- [50] Lewis, F.M. y Ablow, C.M. (1980). Thermodynamics of pyrolysis and activation of waste or biomass-derived activated carbon. Thermal conversion of solid wastes and biomass. Ed.J.L. Jones and S.B. Radding, ACS, *Symposium Series* nº 130, 301-314.
- [51] Mise, R.S. y Shanta, G.M. (1993). Adsorption studies of chromium (VI) from synthetic aqueous solution by activated carbon derived from bagasse. *Journal of Environmental Science and Health* 28 (10), 2263-2280.
- [52] Zhang, T., Walawender, W.P., Fan, L.T., Fan, M., Daugaard, D. y Brown, R.C., (2004). Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation. *Chemical Engineering Journal* 105, 53-59.
- [53] Khalili, N.R., Arastoopour, H. y Walhof, L.K. (2000). Synthesizing carbon from sludge. *United States Patent*. (US6030922).
- [54] Shimada, M., Hannabe, H., Lida, T., Kawarada, K., y Okayama, T. (1999). The properties of activated carbon made from waste newsprint paper. *Journal of Porous Materials* 6 (3), 191-196.
- [55] Ulmanu, M., Marañón, E., Fernández, Y., Castrillón, L., Anger, I. y Dumitriu D. (2003). Removal of copper and cadmium ions from diluted aqueous solutions by low cost and waste materials adsorbents. *Water, Air and Soil Pollution*, 142- 357-373.
- [56] Okada, K., Yamamoto, N., Kameshima, Y. y Yasumori, A. (2003). Porous properties of activated carbons from waste newspaper prepared by chemical and physical activation. *Journal of Colloid Interface Science* 262, 179-193.

- [57] Hayashi, J., Yamamoto, N., Horikawa, K. y Gomes, V. G. (2005). Preparation and characterization of high-specific-surface-area activated carbons from K_2CO_3 -treated waste polyurethane. *Journal of Colloid Interface Science* 281, 437-443.
- [58] Cheng, M.H., Patterson, J.W. y Minear, R.A. (1975). Heavy metals uptake by activated sludge. *Journal of Water Pollution Control Federation* 47, 362-376.
- [59] Gould, M.S. y Genetelli, E.J. (1978). The effect of methylation and hydrogen ion concentration on heavy metal binding by anaerobically digested sludges. *Water Research*, 12, 889-892.
- [60] Sarzanini, C.(1983). Evaluation of stability constants in the association between activated sludge and Cu(II), Zn(II) and Cr(III) ions. *Separation Science and Technology* 18 (1), 1-4.
- [61] Baron, J., Legret, M. y Astruc, M. (1990). Study of interactions between heavy metals and sewage sludge. Determination of stability constants and complexation capacities of complexes formed with Cu and Cd. *Environmental Technology* 11,151-162.
- [62] Artola, A., Balaguer, M.D. y Rigola, M. (1992). Selection of optimum biological sludge for zinc removal from wastewater by a biosorption process. *Biotechnology Letters* 14(12), 1199-1204.
- [63] Atkinson, B.W., Bux, F. y Kasan, H.C. (1996). Bioremediation of metal contaminated industrial effluents using waste sludge. *Water Science and Technology* 34(9), 9-15.
- [64] Haytöglu, B., Demirer, G.N. y Yetis, U. (2001). Effectiveness of anaerobic biomass in adsorbing heavy metals. *Water Science and Technology* 44(10), 245-252.
- [65] Beeckmans, J.M. y Ng, P.C. (1971). Pyrolyzed Sewage Sludge: Its Production and Possible Utility. *Environmental Science and Technology* 5 (1), 69-71.
- [66] Bosch, H., Kleerebezem, G.J. y Mars, P. (1976). Activated carbon from activated sludge. *Journal of Water Pollution Control Federation* 48(3), 551-561.
- [67] Lu, G.Q. (1996). Preparation and evaluation of adsorbents from waste carbonaceous materials for SO_x and NO_x removal. *Environmental Progress* 15(1), 12-18.
- [68] Martín, M.J., Balaguer, M.D. y Rigola, M. (1996). Feasibility of activated carbon production from biological sludge by chemical activation with ZnCl₂ and H₂SO₄. *Environmental Technology* 17(6), 667-672.
- [69] Martín, M.J. (1998). Valorització de fangs biològics excedents de depuradora per transformació en carbó actiu. Estudi d'obtenció, caracterització i aplicació. *Tesi Doctoral, Universitat de Girona*.
- [70] Martín, M.J., Artola, A., Balaguer, M.D. y Rigola, M. (2003). Activated carbon developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* 94(3), 231-239.
- [71] Serra, E. (1999). Obtenció d'un adsorbent de baix cost a partir de fangs biològics. *Treball de Recerca, Universitat de Girona*.
- [72] Serra, E., Molinas, S., Martín, M.J., Balaguer, M.D. y Rigola, M. (2001). Combining microwaves and chemical treatment for the production of adsorbents from surplus sludge. Proceedings of the CIWEM/Aqua Environ Consultancy Services 6th European Biosolids and Organic Residual Conference. *Ed by Lowe P and Hudson JA*, (2) paper 50.
- [73] Buekens, A. y Schofters, J. (1987). Production of oil and activated carbon by conversion of sewage sludge. *Zusätze naukowe politechniki Slaskiej, Energtyca* 97, 77-95.
- [74] Nickerson, R.D. y Messman, H.C. (1975). Making active carbon from sewage sludge. *United states Patent (US 3887461)*

- [75] Bagreev, A., Locke, D.C. y Bandosz, T.J. (2001)c. H₂S Adsorption/Oxidation on Adsorbents Obtained from Pyrolysis of Sewage-Sludge –Derived Fertilizer Using Zinc Chloride Activation. *Industrial Engineering and Chemical Research* 40, 3502-3510.
- [76] Tay, J.H, Chen, X.G., Jeyaseelan, S. y Graham, N. (2001). Optimizing the preparation of activated carbon from digested sewage sludge and coconut husk. *Chemosphere* 44,45-51.
- [77] Tay, J.H, Chen, X.G., Jeyaseelan. y Graham, N. (2001). A comparative study of anaerobically digested and undigested sewage sludge in preparation of active carbons. *Chemosphere* 44, 53-57.
- [78] Zhai, Y.B., Wei, X.X., Zeng, G.M., Zhang, D.J. y Chu, K.F. (2004). Study of adsorbent derived from sewage sludge for the removal of Cd²⁺, Ni²⁺ in aqueous solutions. *Separation Purification Technology* 38, 191-196.
- [79] Zhang, F.S., Nriagu, J.O. y Itoh, H. (2005). Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge. *Water Research* 39, 389-395.
- [80] Lu, G.Q.M. y Lau, D.D, (1996). Characteristics of sewage sludge – derived adsorbents for H₂S removal. Part 2: surface and pore structural evolution in chemical activation. *Gas Separation and Purification* 10 (2), 103- 11
- [81] Serra, E. (2003). Adsorbents a partir de fangs biològics excedents de depuradora mitjançant l'aplicació de microones: estudi d'obtenció, caracterització i aplicació en fase líquida. *Tesi Doctoral*.
- [82] Martín, M.J., Artola, A., Balaguer M.D. y Rigola, M. (2002). Enhancement of the activated sludge process by activated carbon produced from surplus biological sludge. *Biotechnology Letters* 24, 163-168.
- [83] López-González, J. de D., Martínez-Vilchez, F. y Rodríguez-Reinoso, F. (1980). Preparation and characterization of active carbons from olive stones. *Carbon* 18(6), 413-418.
- [84] Cazorla-Amorós, D., Ribes-Pérez, D., Román-Martínez, M. C. y Linares-Solano, A. (1996). Selective porosity development by calcium-catalyzed carbon gasification. *Carbon* 34(7), 869-878.
- [85] Gergova, K. y Eser, S. (1996). Effects of activation methods on the pore structure of activated carbons from apricot stones. *Carbon* 34(7), 879-888
- [86] Muñoz-Guillena, M. J., Illán-Gómez, M. J., Martín-Martínez, A. y Salinas-Martínez de Lecea, C., (1992). Activated carbons from Spanish coals 1. Two stage CO₂ activation. *Energy & Fuels* 6(1), 9-15.
- [87] Smisek, M. y Cerny, S. (1970). Activated carbon: Manufacture, properties and applications. *New York: Elsevier Publishing Co.*
- [88] Gergova, K., Eser, S., Schobert, H.H., (1993). Preparation and characterisation of activated carbons from anthracite. *Energy & Fuels* 7(5), 661-668.
- [89] Gergova, K., Eser, S., Schobert, H.H., Klimkiewicz, M. y Brown, P.W. (1995). Environmental scanning electron microscopy of activated carbon production from anthracite by one step pyrolysis activation. *Fuel* 74(7), 1042-1048.
- [90] Wigmans, T. (1989). Industrial aspects for the production and use of activated carbons. *Carbon* 27(1), 13-22.
- [91] Rouquerol, F., Rouquerol, J. y Sing, K. (1999). Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications. *London: Academia Press.*
- [92] Illán-Gómez, M.J., García-García, A., Salinas-Martínez, de Lecea C. y Linares-Solano A. (1996) Activated carbon from Spanish coals. 2. *Chemical activation. Energy & Fuels* 10(5), 1108-1114.
- [93] Teng, H. y Lin, H.C. (1998). Activated Carbon Production from Low Ash subbituminous Coal with CO₂ Activation. *AIChE Journal* 44(5), 1170-1177.

- [94] Ahmadpour A. y Do, D.D. (1996). The preparation of activated carbon from coal by chemical and physical activation. *Carbon* 34 (4), 471-479.
- [95] Ahmadpour A. y Do D.D. (1997). The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation. *Carbon* 35 (12), 1723-1732.
- [96] Lozano-Castelló, D., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A. y Quinn, D.F. (2002). Influence of pore size distribution on methane storage at relatively low pressure: preparation of activated carbon with optimum pore size. *Carbon* 40 (7), 989-1002.
- [97] Benaddi, H., Legras, D., Rouzaud, J.N. y Beguin, F. (1998). Influence of the atmosphere in the chemical activation of wood by phosphoric acid. *Carbon* 36 (3), 306-309.
- [98] Hsu, L. y Teng, H. (2000). Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal. *Fuel Processing Technology* 64 (1), 155-166.
- [99] Caturla, F., Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, F. (1991). Preparation of activated carbon by chemical activation with $ZnCl_2$. *Carbon* 29 (7), 727- 732.
- [100] Hu, Z., Srinivasan, MP., Ni Y. (2001). Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons. *Carbon* 39 (6), 877-886.
- [101] Roskill. The Economics of Activated Carbons. London. 1990.
- [102] Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, F., Caturla, F., Sellés, MJ. (1995). Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. *Carbon* 33 (8), 1105- 1113.
- [103] Benaddi, H., Legras, D., Rouzaud, JN., Béguin, F. (1998). Influence of the atmosphere in the chemical activation of wood by phosphoric acid. *Carbon* 36 (3), 306-309.
- [104] Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marín, F., López-Ramón MV., Alvarez-Merino, MA. (2001). Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons. *Carbon* 39 (9), 1415-1420.
- [105] Lillo-Ródenas, M.A., Cazorla-Amorós, D., y Linares-Solano, A. (2003). Understanding chemical reactions between carbons and NaOH y KOH. An insight into the chemical activation mechanisms. *Carbon* 41, 267-275.
- [106] Díaz-terán, J., Nevskaja, D.M., Fierro, J.L.G., et al., (2003). Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XDR. *Microporous and Mesoporous Materials* 60 (1-3), 173-181.
- [107] Park, S.-J y Jung W-Y. (2002). Preparation and structural characterization of activated carbons based on polymeric resin. *Journal of Colloid and Interface Science* 250 (1), 196-200.
- [108] Guo, Y.P., Qi, J.R, Yang, S.F, et al., (2002). Textural and chemical characterisation of adsorbent prepared from palm shell by potassium hydroxide impregnation at different stages. *Journal of Colloid and Interface Science* 254 (2), 227-233.
- [109] Lillo-Ródenas, M.A., Lozano-Castelló, D., Cazorla-Amorós, D. y Linares-Solano, A. (2001). Preparation of activated carbons from Spanish Anthracite: II Activation by NaOH. *Carbon* 39 (5), 751-759.
- [110] Lozano-Castelló, D., Lillo-Ródenas, M. A., Cazorla-Amorós, D. y Linares-Solano, A. (2001). Preparation of activated carbons from Spanish Anthracite: I Activation by KOH. *Carbon* 39 (5), 741-749.
- [111] Lillo-Ródenas, M.A. (2004). Tesis Doctoral. Retención de compuestos orgánicos volátiles a bajas concentraciones en carbones activados. Universidad de Alicante.
- [112] Teng, H. y Hsu, L.Y. (1999). High-porosity carbons prepared from bituminous coal with potassium hydroxide activation. *Industrial Engineering Chemical Research* 38 (8), 2947-2953.

- [113] Kemmer, F.N., Robertson, R.S. y Mattix, R.D. (1972). Sewage treatment process. *United States Patent* (US 3640820).
- [114] Chiang, P.C. y You, J.H. (1987). Use of sewage sludge for manufacturing adsorbents. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 65, 922-927.
- [115] Chen, X., Jeyaseelan, S. Y Graham., N. (2002). Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge. *Waste Management* 22, 755-760
- [116] Martín, M.J., Serra, E., Ros, A., Balaguer, M.D. y Rigola, M. (2004). Carbonaceous adsorbents from sewage sludge and their application in a combined activated sludge-powdered activated carbon (AS-PAC) treatment. *Carbon* 42, 1389-1394.
- [117] Rio, S., Faur-Brasquet, C., Le Coq, L., Courcoux, P. y Le Cloirec, P. (2005). Experimental design methodology for the preparation of carbonaceous sorbents from sewage sludge by chemical activation - application to air and water treatments. *Chemosphere* 58, 423-437.
- [118] Calvo, F.L., Otero, M., Morán, A. y García, A.I. (2001). Upgrading sewage sludge for adsorbent preparation by different treatments. *Bioresource Technology* 80, 143-148.
- [119] Bagreev A. y Bandoz T.J. (2002). H₂S Adsorption/Oxidation on Materials Obtained Using Sulfuric Acid Activation of Sewage Sludge- Derived fertilizer. *Journal of Colloid and Interface Science* 252(1), 188-194.
- [120] Bagreev, A., Bashkova, S., Locke, D.C. y Bandoz, T.J. (2001)b. Sewage sludge-derived materials as efficient adsorbents for removal of hydrogen sulfide. *Environmental Science & Technology* 35, 1537-1543.
- [121] Rio, S., Faur-Brasquet C., Lê Coq, L. y Le Cloirec P. (2005). Structure Characterization and adsorption properties of pyrolysed sewage sludge. *Environmental Science & Technology* 39, 4249- 4257.
- [122] Ansari, A., Bagreev, A. y Bandoz, T.J. (2005). Effect of adsorbent composition on H₂S removal on sewage sludge-based materials enriched with carbonaceous phase. *Carbon* 43, 1039-1048.
- [123] Sioukri, E. y Bandoz, T.J. (2005). Enhancement of the performance of activated carbons as municipal odour removal media by addition of sewage-sludge-derived phase. *Environmental Science & Technology* 39 (16), 6225- 6230.
- [124] Buekens, A. y Poels, J. (1987). Definition, nomenclature and identification of waste materials. *Trib. Cebedeau* 40 (529) 23-34.
- [125] Rio, S., Faur-Brasquet, C., Le Coq, L., Le Cloirec, P. (2005). Production and characterization of adsorbent materials from an industrial waste. *Adsorption* 11, 793-798.
- [126] Hayashi, J., Watkinson, A.P., Teo, K.C., Takemoto, S. y Muroyama, K. (1995). Production of activated carbon from Canadian Coal by chemical activation. *Coal Science* 1, 1121-1124.
- [127] Lua, A.C. y Guo, J., (1998). Activated carbons prepared from Extracted-Oil Palm Fibers for nitric Oxide Reduction. *Energy & Fuels* 12 (6), 1089-1094.
- [128] Méndez, A., Gascó, G., Freitas, M.M.A., Siebielec, G., Stuczynski, T. y Figueiredo J.L. (2005). Preparation of carbon-based adsorbents from pyrolysis and air activation of sewage sludges. *Chemical Engineering Journal* 108, 169-177.
- [129] Ley 3/ 1998 de la Intervención Integral de la administración ambiental. Publicada en el DOCG 2598 del 13 de marzo de 1998. <http://www.gencat.net/mediamb/iaa/iaa/iestru.htm>.
- [130] Hvitved-Jacobsen y Vollertsen, (2001). Odour formation in sewers networks. In Stutz R, Frechen FB, Ed. *Odours in Wastewater Treatment*. International Water Association.

- [131] Toogood, S.J. (1994). Changing attitudes towards odours-consequences for the water industry. *Proc. 1st CIWEM Symposium-Odour Control and Prevention in Water Industry*.
- [132] Gostelow, P., Parsons, S. A. y Stuetz, R.M. (2000). Odour measurements for sewage treatment works, *Water Research* 35(3), 579-597.
- [133] Vincent, A. y Hobson, J. (1998). Odour control. CIWEM Monographs on Best Practice No. 2, *Terence Dalton, London*.
- [134] Marquot, A. y Hendrickx, T. (2001). Odour Control at waste water treatments plants. <http://amarquot.free.fr/work/OdourControl.doc> . 2003
- [135] Droste, R.L. (1997). Theory and practice of water and wastewater treatment, *John Wiley & Sons, Inc., 1st edition*.
- [136] Harshman, V. y Barnette, T. (2000). Wastewater odour control: An evolution of technologies. *Water Engineering and Management* 147 (5), 34-46.
- [137] Humber, J. (2001). <http://www.ac-nancy-metz.fr/enseign/physique/CHIM/Jumber/>
- [138] Sawyer, C.N. y McCarty, P.L. (1978). Chemistry for environmental engineering, *3rd edition, McGraw-Hill Book Company, New York*.
- [139] Vaith, K., Cannon, M., Milligan, D. y Heydom, J. (1996). Comparing scrubbing technologies. *Water Environment and Technology* 8(6), 35-38.
- [140] Burrowes, P.A., Witherspoon, J.P., Quigley, C.J. y Easter C.C. (2001). Biofilters-waste-water collection and treatment odour experiences of a suitable technology in North America. Proceedings of the 1st International water Association International conference on Odour and VOCs: measurement, regulation and control techniques. *The University of New South Wales, Sydney, Australia*.
- [141] Jubinville, R.A., Stallings, R.B. y Bowen, W. (1997). Implementation of comprehensive odour control program at the New London, CT Walter Pollution Control Facility. *Journal of the New England Water Environment Association* 31 (1) 40-48.
- [142] Bowker, R.P.G. (1999). Activated sludge diffusion. *Water Environment and Technology*. February: 30-35
- [143] Koe, L.L.C. y Yang F. (1999). The effectiveness of the cover treatment scheme for controlling odorous emissions at a municipal wastewater treatment facility. Proceedings of *The Chartered Institution of Water Environmental Management and International Association on Water Quality Joint International Conference on Control & Prevention of Odours in the Water Industry*. London, England.
- [144] Ostojic, N., Les, A.P. y Forbes, R. (1992). Activated sludge treatment for odour control. *BioCycle* April: 74-78.
- [145] Treatment Processes. Identifying and controlling odour in the municipal wastewater environment phase I: literature search and review. (2003). *Water Environment Research Foundation. Co-published by IWA and Water Environment Research Foundation*. WEF ISBN 1-57278-188-2, IWAP ISBN 1-84339-647-5.
- [146] Galtés, JM. (2004). Comunicación personal.
- [147] Card T. (2001). Chemical odour scrubbing systems. In Stutz R, Frechen FB, Ed. *Odours in Wastewater Treatment*. International Water Association.
- [148] Lens, PNL., Visser, A., Janssen, A.J.H., Pol, L.W.H y Lettinga, G. (1998). Biotechnological treatment of sulphate-rich wastewaters. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 28 (1), 41-88
- [149] Lens, P.N.L., Boncz, M.A., Sipma., J, Burning, H. y Rulkens, W.H. (2001). Catalytic oxidation of odorous compounds from waste water treatment processes. In *Stutz R, Frechen FB, Ed. Odours in Wastewater Treatment*. International Water Association.

- [150] Mills, B. (1995). Review of methods of odour control. *Filtration & Separation* 2 (February): 147-152.
- [151] Adid, F., Bagreev, A. y Bandosz, T.J. (2000). Adsorption /oxidation of hydrogen sulphide on nitrogen-containing activated carbons. *Langmuir*, 16, 1980-1986
- [152] Bandosz, T.J. (2002). On the adsorption/ oxidation of hydrogen sulphide on activated carbons at ambient temperatures. *Journal of Colloid and Interface Science* 246, 1-20.
- [153] Liang, Y., Quan, X., Chen, J., Jong Shik Chung, Sung, J.Y., Chen, S., Xu, D. y Zhao, Y. (2000). Long-term results of ammonia removal and transformation by biofiltration. *Journal of Hazardous Materials* 80 (1-3), 259-269.
- [154] Sapienza, F., Lipke, S. y Kroll, G. (1994). Incineration of VOC emissions from sludge thermal conditioning facility. Proceedings of the odour volatile organic compound emission control for municipal and industrial wastewater treatment facilities conference of the water environment federation (WEF). *Alexandria, VA:WEF*.
- [155] Gornall, L. K. y Rippey, B. (1996). Corrosion resistant engine for odour control with electricity generation. *Water Research* 30 (2), 351-356.
- [156] Parsons, R.V. y Weekes, M.E. (2000) Energy and cost efficient odour control using microturbines. *Proceedings of odour and VOC emissions conference of the Water Environment Federation*.
- [157] Callahan, M.S. (1995). *Hazardous Solvent Source Reduction*. Mc Graw Hill.
- [158] Comas, J., Balaguer, M.D., Poch, M. y Rigola, M. (1999). Pilot plant evaluation of hydrogen sulphide biological treatment: determination of optimal conditions linking experimental and mathematical modelling. *Environmental Technology* 20 (1), 53-59.
- [159] Tchobanoglous, G. y Burton, F.L. (1991). *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*, Metcalf and Eddy Inc., McGraw-Hill Inc., New York.
- [160] Busca, G. y Pistarino, C. (2003). Technologies for the abatement of sulphide compounds from gaseous streams: a comparative overview. *Journal of Loss prevention in the process Industries* 16 (5), 363- 371.
- [161] Wiekowska, J. (1995). Catalytic and adsorptive desulphurization of gases. *Catalysis Today* 24, 405-65
- [162] Burgues, J.E., Parsons, S.A. y Stuetz, R.M. (2001). Developments in odour control and waste gas treatment biotechnology: a review. *Biotechnology Advance* 19, 35-63.
- [163] Easter, C. y Okonak, C. (2000). Inert and organic media bio filter systems. How they work and how their differ. Proceedings Water Environment Federation (WEF) odours and VOC emission Conference. *Alexandria, VA: WEF*
- [164] Chitwood, D.E. y Devanny, J. S. (2001). Treatment of mixed hydrogen sulphide and organic vapours in a rock medium biofilter. *Water Environment Research* 73 (4), 426-435.
- [165] Noll, K.E., Goundrais, V., y Hou, W. (1992). *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*. Chelseas: Lewis Publisher Inc.
- [166] Leon y Leon, C.A., y Radovic, L.R. (1992). Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces. *Chemistry and physics of carbon* (P.A. Thrower, ed.), Marcel Dekker, New York, 24, 213-310
- [167] Steijns, M. y Mars, P. (1977). Catalytic oxidation of hydrogen sulphide. Influence of pore structure and chemical composition of various porous substances. *Industrial Engineering Chemical Production Research Development* 16, 35-41.
- [168] Turk, A., Sakalis, E., Rago, O. y Karamitsos, H. (1992) Activated carbon systems for removal of light gases. *Ann. N.Y. Academic Science* 661, 221-227

- [169] Bandosz, T.J. y Le, Q. (1998). Evaluation of surface properties of exhausted carbons used as H₂S adsorbents in sewage treatment plants. *Carbon* 36, 39-44.
- [170] Refractories; Carbon and graphite Products; Activated carbon; Advanced Ceramics. (1998). Standard Test for determination of the accelerated hydrogen sulphide breakthrough capacity of granular and palletized activated carbon; ASTM Standard D6646-01; ASTM International: West Conshohocken, PA; Vol. 15.0.
- [171] Adid, F., Bagreev, A. y Bandosz T.J. (1999). Effect of surface characteristics of wood-based activated carbons on adsorption of hydrogen sulphide. *Journal of Colloid Interface Science* 214 (2), 407-415.
- [172] Bandosz, T. J., Bagreev, A., Adib, F. y Turk, A. (2000). Unmodified versus caustics-impregnated carbons for control of hydrogen sulphide emissions from sewage plants. *Environmental Science & Technology* 34,1069-1074.
- [173] Odours in Wastewater treatment, Measurement, Modelling and control. (2001). IWA, Alliance House, 12 Street, London SW1HoQS, UK. ISBN 1 900222 46 9.
- [174] Matviya, T. M. y Hayden, R. A. (1994). Catalytic carbon U.S. patent 5,356,849
- [175] Adid, F., Bagreev, A. y Bandosz T.J. (1999). Effect of pH and surface chemistry on mechanism of H₂S removal by activated carbons. *Journal of Colloid Interface Science* 216, 360-369.
- [176] Turk, A., Karamitsos, H., Mozaffari, J. y Loewi, R. (1991) Wastes generated from the removal of sulphide odours. In recent developments and current practices in odour regulations, controls and technology. *Air and waste Management Assn. Trans. Series* 18.
- [177] Knaebel, k.S. (1995). For your next separation consider adsorption. *Chemical Engineering*, November: 92-102.
- [178] Przepiorski, J. y Oya, A.(1998). K₂CO₃-loaded deodorizing activated carbon fibre against H₂S gas: Factors influencing the deodorizing efficiency and the regeneration method. *Journal of Materials Science Letters* 17 (8), 679-682.
- [179] Meeyoo,V. y Trimm D.L. (1997). Adsorption-reaction process for the removal of hydrogen sulphide from gas streams. *Journal Chemical Technology & Biotechnology* 68, 411- 416.
- [180] Mikhalovsky, S.V. y Zaitsev, Y.U.P. (1997) Catalytic properties of activated carbons I: Gas-phase oxidation of hydrogen sulphide. *Carbon* 35 (9), 1367-1374.
- [181] Kastner, J.R, Das, K.C., Buquor, Q. y Melear, N.D. (2005). Low temperature catalytic oxidation of hydrogen sulphide and methanethiol using wood coal fly ash. *Environmental Science & Technology* 37 (11), 2568- 2574.
- [182] Eow, J.S. Recovery of sulphur from sour acid gas: a review of the technology. (2002). *Environmental Progress* 21, 143-162
- [183] Cal, M.P., Strickler, B.W. y Lizzio, A.A. (2000). High temperature hydrogen sulfide adsorption on activated carbon I. Effects of gas composition and metal addition. *Carbon* 38, 1757-1765.
- [184] Slimane, R.B. y Abbasian, J. (2001). Utilization of metal oxide-containing waste materials for hot coal gas desulfurization. *Fuel Processing Technology* 70 (2), 97- 113.
- [185] Akiti Jr, T.T., Constant K.P., Doraiswamy L.K. y Wheelock, T.D. (2002). An improved core-shell sorbent for desulfurizing hot coal gas. *Advances in Environmental Research* 6, 419-428.
- [186] Yan, R., Tee Liang, D., Tsen, L. y Hwa Tay, J. (2002) Kinetics and mechanism of H₂S adsorption by alkaline activated carbon. *Environmental Science & Technology* 36, 4460-4466.
- [187] Hung-Lung, Chiang., Jiun-Horng, Tsai., Gen-Mu Chang. e Yi-Chun, Hsu. (2002). Adsorption Kinetic Characteristics of H₂S on Activated Carbon. *Adsorption* 8, 325- 340.

- [188] Ikenaga, Na-oki., Chiyoda, Norihito., Matsushima, Hiroaki. y Suzuki, Toshimitsu. (2002). Preparation of activated carbon-supported ferrite for absorbent of hydrogen sulfide at a low temperature. *Fuel* 81, 1569-1576.
- [189] Jiun- Horno, Tsai., Fu-teng, Jeng. y Hung-Lung Chiang. (2001). Removal of H₂S from Exhaust Gas by Use of Alkaline Activated Carbon. *Adsorption* 7, 357-366.
- [190] Cantrell, K.I., Yabusaki, S.B., Engelhard, M.H. y Mitroshkov, A.V. (2003). Oxidation of H₂S by iron oxides in unsaturated conditions. *Environmental Science & Technology* 37 (10), 2192- 2199
- [191] Bagreev, A., Menendez, j.A., Dukhno, I., Tarasenko, Y. y Bandozs, T.J. (2004). Bituminous coal-based activated carbons modified with nitrogen as adsorbents of hydrogen sulfide. *Carbon* 42(3), 469-476.
- [192] Bagreev, A.A. y Bandozs, T. J. (2005). On the mechanism of hydrogen sulphide removal from moist air on catalytic carbonaceous adsorbents. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44 (3), 530-538.
- [193] Ikenaga, Na-oki., Ohgaito, Yousuku. y Suzuki, Toshimitsu. (2005). H₂S Absorption Behaviour of Calcium Ferrite Prepared in the Presence of Coal. *Energy & Fuels* 19, 170-179.
- [194] Bagreev, A., Adib, F. y Bandozs, T.J. (2001). pH of activated carbon surface as an indication of its suitability for H₂S removal from most air streams. *Carbon* 39,1897-1905.
- [195] Lee, W. H. y Reucroft, P.J. (1999). Vapor adsorption on coal- and Wood-based chemically activated carbons (III) NH₃ and H₂S adsorption in the low relative pressure range. *Carbon* 37, 21- 26.
- [196] Soo- Jin Park y Ki-Dong Kim. (1999). Adsorption behaviours of CO₂ and NH₃ on chemically surface-treated activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science* 212, 186-189.
- [197] Lee, W.H., Park, J.S., Sok, J.H. y Reucroft, P.J. (2005). Effects of pore structure and surface on the adsorption properties of nano-porous carbon materials in low and high relative pressures. *Applied Surface Science*, 246 (1-3) 77-81.
- [198] Leuch L.E. y Bandozs, T.J. (2005). Removal of ammonia on modified activated carbons: role of surface. International conference on Carbon. *Carbon* 2006 Aberdeen.
- [199] Jia Guo. y Aik Chong Lua. (1999). Textural and chemical characterizations of activated carbon prepared from oil-palm stone with H₂SO₄ and KOH impregnation. *Microporous and Mesoporous Materials* 32,111- 117.
- [200] Jia Guo y Aik Chong Lua. (2002). Characterization of adsorbent prepared from oil-palm shell by CO₂ activation for removal of gaseous pollutants. *Materials Letters* 55 (5), 334-339.
- [201] Jia Guo y Aik Chong Lua. (2003). Textural and chemical properties of adsorbent prepared from palm Shell by phosphoric acid activation. *Materials Chemistry and Physics* 80 (1), 114- 119.
- [202] Jia Guo, Wang Sheng Xu, Yan Lin Chen y Aik Chong Lua. (2005). Adsorption of NH₃ onto activated carbon prepared from palm shells impregnated with H₂SO₄. *Journal of Colloid and Interface Science* 281: 285- 290.
- [203] Changsub Shin, Kihwan Kim y Bongkag Choi. (2001). Deodorization technology at industrial facilities using impregnated activated carbon fiber. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 34 (3), 401-406.
- [204] Jia Guo y Aik Chong Lua. (2000). Effect of surface chemistry on gas-phase adsorption by activated carbon prepared from oil-palm stone with pre-impregnation. *Separation and Purification technology* 18, 47- 55.
- [205] J. Alcañiz-Monge, D. Cazorla-Amorós y A. Linares-Solano (1997). Production of activated carbons: use of CO₂ versus H₂O as activating agent. A reply to a letter from P.L. Walker, Jr. *Letters to the Editor*, 1665- 1668.

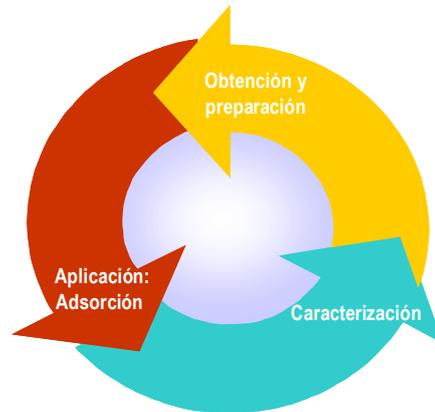


CAPÍTULO 3

Materiales y Técnicas Experimentales

3 MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

El trabajo realizado en esta Tesis incluye tres grandes bloques de actuación:



- **Preparación y obtención:** La preparación de los adsorbentes/ catalizadores se ha llevado a cabo empleando como materia prima lodos procedentes de tres estaciones depuradoras de Cataluña. La transformación de los lodos a adsorbentes se ha realizado mediante tratamientos térmicos de gasificación, pirólisis o pirólisis seguido de activación. Adicionalmente se han empleado carbones activados (Centaur, WV-A1100, AA) y materiales adsorbentes de base carbonosa (Sorbalit) como materiales de referencia.
- **Aplicación a la eliminación de compuestos causantes de malos olores:** Los materiales obtenidos a partir de lodos y los carbones comerciales han sido sometidos a ensayos de eliminación del H_2S y NH_3 a escala de laboratorio. Tal y como se ha visto en la introducción, el H_2S y el NH_3 son compuestos altamente odoríferos que se generan en casi todas las operaciones unitarias de las EDARs. A partir de los ensayos realizados en continuo mediante un reactor de lecho fijo se ha determinado la capacidad de eliminación de estos materiales.
- **Caracterización de los adsorbentes/ catalizadores:** La caracterización exhaustiva de los adsorbentes/ catalizadores nos permitirá establecer las relaciones causa (propiedades del material) efecto (capacidad de eliminación). La caracterización llevada a cabo ha cubierto aspectos relacionados tanto con su composición química (análisis elemental, IR, EDX) como con la adopción de metodologías específicas para la determinación de las especies resultantes tras el ensayo de eliminación de H_2S .

A continuación se va a describir el primer apartado: Preparación y obtención de materiales.

3.1 PREPARACIÓN Y OBTENCIÓN DE MATERIALES ADSORBENTES A PARTIR DE LODOS Y MATERIALES DE REFERENCIA

3.1.1 Origen y características de los lodos de partida

Los lodos constituyen la materia prima para la obtención de los adsorbentes/ catalizadores. Se han empleado lodos procedentes de tres estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas (EDAR), localizadas en la comarca de Girona: Cassà de la Selva (C), EDAR Banyoles-Terri (B) y EDAR Lloret de Mar (L).

Los lodos procedentes de la **EDAR de Cassà de la Selva (SC)**, que trata las aguas residuales de los municipios de Cassà de la Selva y Llagostera, están deshidratados por centrifugación. En la Figura 3-1 se presenta el diagrama de flujo de dicha depuradora, diferenciando las operaciones unitarias que conforman la línea de agua y la de tratamiento de lodos.

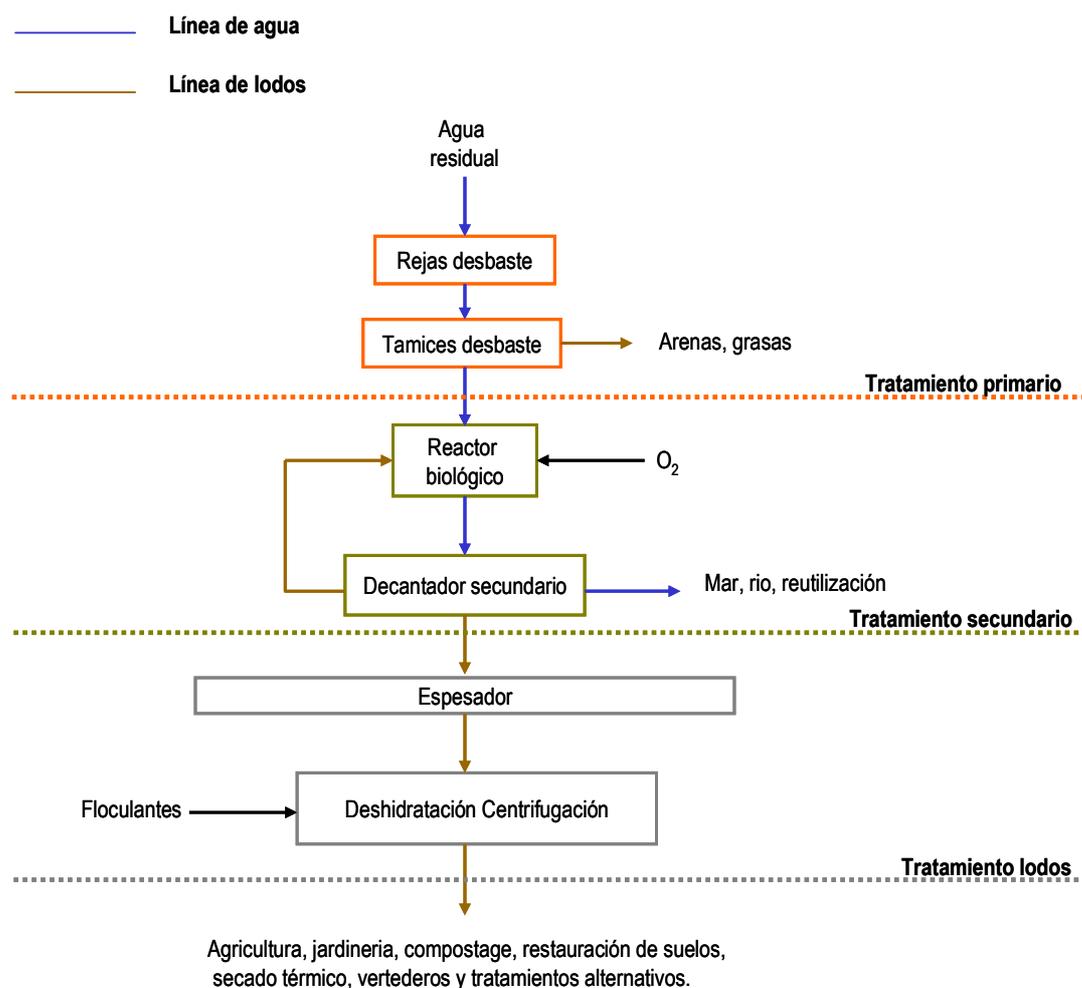


Figura 3-1. Diagrama de flujo de la estación depuradora de Cassà de la Selva

Los lodos procedentes de la **EDAR de Banyoles-Terri (SB)** han sido sometidos a deshidratación con filtros banda y posteriormente han sido secados térmicamente mediante un secador marca VOMM. Dicha EDAR trata las aguas residuales procedentes de municipios cercanos a ella; Banyoles, Cornellà de Terri, Porqueres y Camós (*Anexo I más detalles EDAR*). En la Figura 3-2 se presenta el diagrama de flujo de la EDAR de Banyoles-Terri.

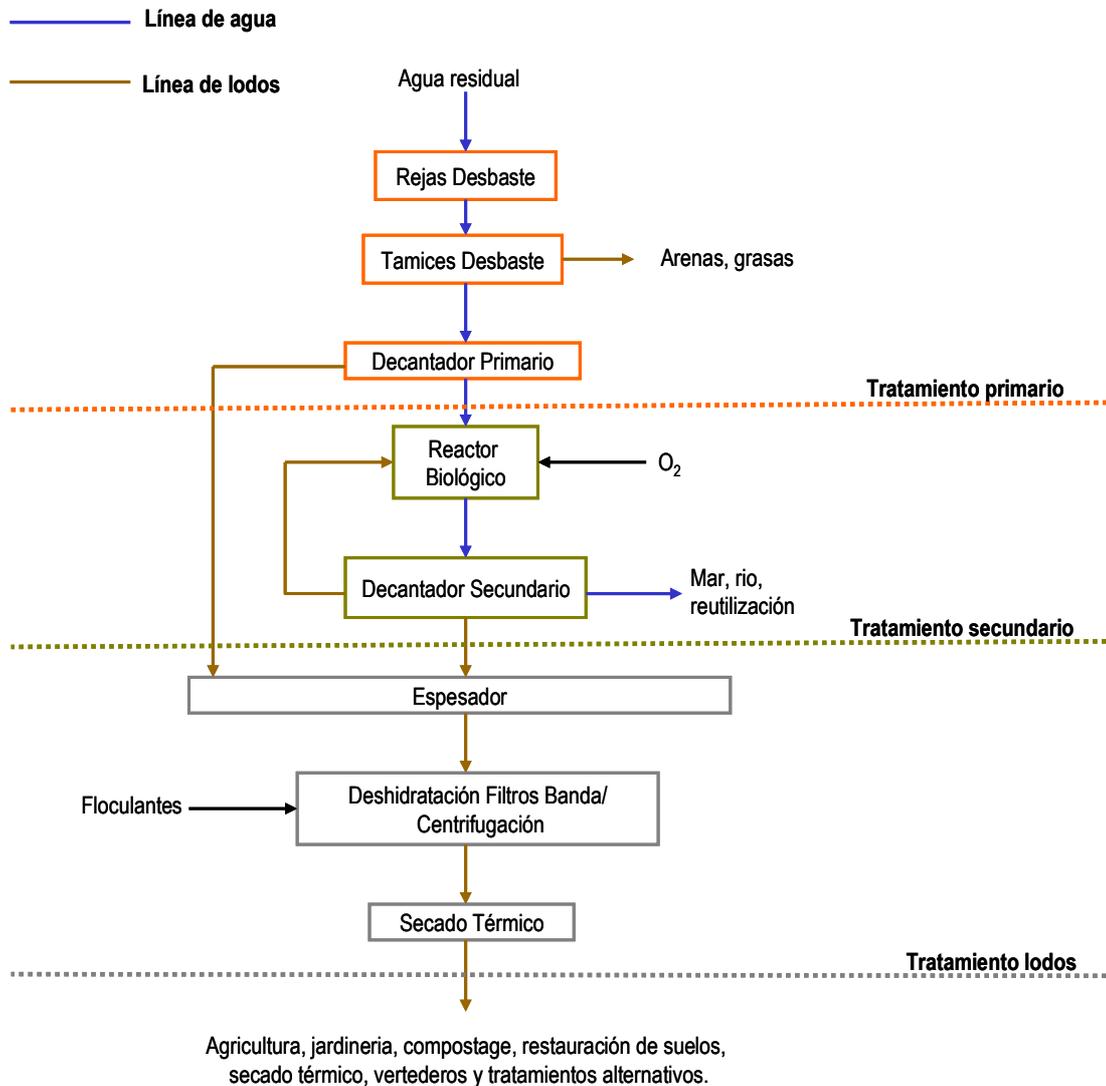


Figura 3-2. Diagrama de flujo de la estación depuradora de Banyoles-Terri

El tercer tipo de lodo empleado tiene su origen en la **EDAR de Lloret de Mar (SL)**. Tal y como se indica en el correspondiente diagrama de flujo (Figura 3-3), los lodos han sido estabilizados y acondicionados químicamente con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y FeCl_3 y deshidratados mediante filtros prensa (*Anexo I más detalles EDAR*).

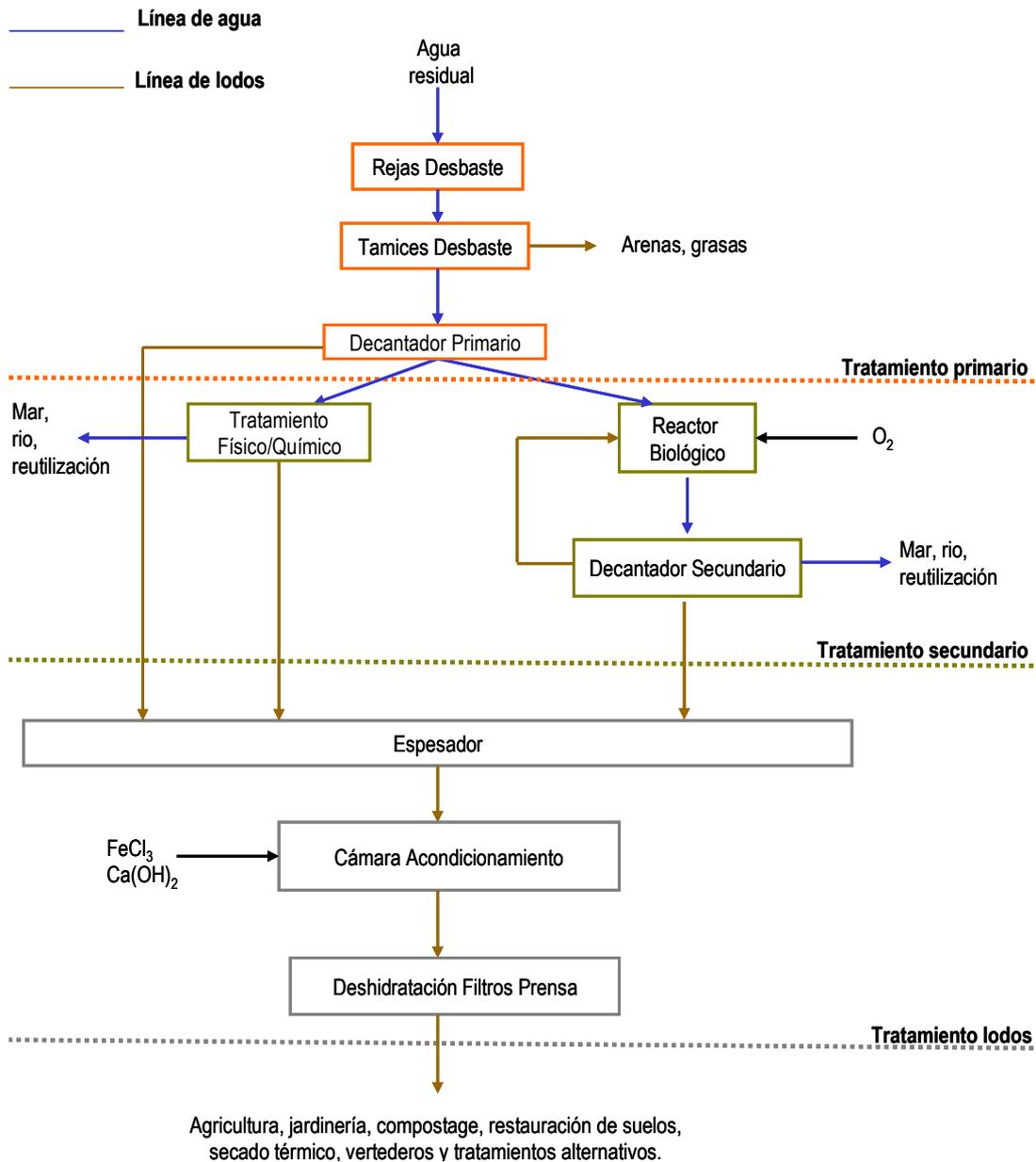


Figura 3-3. Diagrama de flujo de la estación depuradora de Lloret de Mar.

La **toma de muestras** se ha realizado cogiendo unos 10 Kg de lodo a lo largo de 1 mes, con la finalidad de obtener una muestra representativa, teniendo especial cuidado que la etapa de muestreo excluyera períodos atípicos de funcionamiento producidos básicamente por condiciones climatológicas y/o operacionales adversas.

Adicionalmente a estos tres lodos descritos, para la realización de algunos de los experimentos se ha utilizado **lodo biológico procedente de una planta piloto de laboratorio (BIO)**. La planta piloto, un Reactor Secuencial Continuo (SBR), ha sido inoculada con lodos procedentes de la planta

depuradora de Sils-Vidreres. Las muestras de lodos BIO se obtienen de la purga del reactor que ha sido alimentado con agua sintética con el objetivo de estudiar la eliminación de nutrientes (N, P).

El agua sintética (Tabla 3-1) esta compuesta básicamente por una mezcla de una fuente de carbono, una solución de amonio, una solución tamponante de fosfatos, una solución de bicarbonato sódico para el control de la alcalinidad y una solución de microelementos (adaptado de Dangcong [1]).

Tabla 3-1. Composición del agua sintética utilizada para alimentar la planta piloto SBR [1].

PARÁMETRO	CONCENTRACIÓN (mg l ⁻¹)
COD	502 ± 175
N-TKN	61.5 ± 10.1
N-NH ₄	47.9 ± 7.3
P-PO ₄	9.1 ± 3.8

Las principales características químicas de los precursores derivados de lodos empleados se muestran en la Tabla 3-2.

Tabla 3-2. Propiedades químicas más relevantes de los lodos utilizados como precursores.

	SB	SC	SL	BIO
pH	8.05	7.32	12.06	-
Cenizas (% peso)	31.2	36.5	40.9	47.1
Análisis elemental (% en peso)				
C	30.0	33.7	27.3	25.7
N	5.1	5	2	4.4
H	5.2	4.8	4.6	3.9
S	0.9	0.7	0.3	0.6
O	58.8	24.8	65.8	22.1
Elementos seleccionados (mg g⁻¹)				
Si	56.3	47	28.3	nd
Fe	10.5	20.1	40.2	7.3
Ca	38.3	34.2	205.6	27.8
Al	11.5	18.5	6.5	19.6
P	24.1	1.4	5.8	nd
Na	56.3	1.7	28.3	112.8
K	10.5	5.8	40.2	20.8
Mg	38.3	5.1	205.6	4.9

nd: no detectado

Tal y como se observa en la Tabla 3-2, partimos de unos materiales heterogéneos, con pHs más o menos básicos y composiciones químicas muy diferentes que incluyen tanto materia orgánica como inorgánica.

3.1.2 Obtención de los sólidos adsorbentes/ catalizadores

Tal y como se ha comentado anteriormente, los lodos de las tres estaciones depuradoras estudiadas (SC, SB, SL) y el BIO se han empleado como materiales de partida para la obtención de sólidos adsorbentes/ catalizadores (Figura 3-4).



Figura 3-4. Esquema del proceso de obtención y aplicación de los adsorbentes/ catalizadores derivados de lodos y carbones comerciales empleados.

El proceso de transformación consta básicamente de dos etapas: una primera etapa de secado y una segunda de tratamiento térmico a altas temperaturas (gasificación/ pirólisis o pirólisis seguida de activación) tal y como se presenta en la Figura 3-4.

La etapa de secado, común a los diferentes estudios realizados, se ha llevado a cabo mediante una estufa de laboratorio (P. Selecta modelo 209) a 105 ° C dando lugar a las muestras SC, SB, SL y BIO.

Posteriormente, las muestras secas han sido sometidas a tratamientos de gasificación, pirólisis y/o pirólisis seguida de activación bajo las condiciones de trabajo que se detallan a continuación.

3.1.2.1 Adsorbentes/ catalizadores obtenidos por gasificación

El primero de los estudios efectuados comprendió el proceso de transformación de los lodos (SC, SB y SL) mediante tratamiento térmico de gasificación, Figura 3-5 (recuadro azul). Para la obtención de las muestras gasificadas, aproximadamente unos 100 g de muestra seca se han calentado en el horno tubular Hobersal modelo ST15 PAD-P, bajo atmósfera de aire/ N₂ en una relación 1/5 y un flujo total 5 l min⁻¹. La rampa de calentamiento empleada es de 15 °C min⁻¹ hasta alcanzar la temperatura máxima, que ha sido de 700 °C. El tiempo de mantenimiento a la temperatura máxima ha sido de 30 minutos, transcurrido el cual los adsorbentes se han dejado enfriar en el mismo horno hasta temperatura ambiente, manteniendo la misma atmósfera. Las muestras obtenidas se han identificado como SC-G, SB-G y SL-G. Los resultados obtenidos siguiendo este procedimiento se presentan en el capítulo 4.

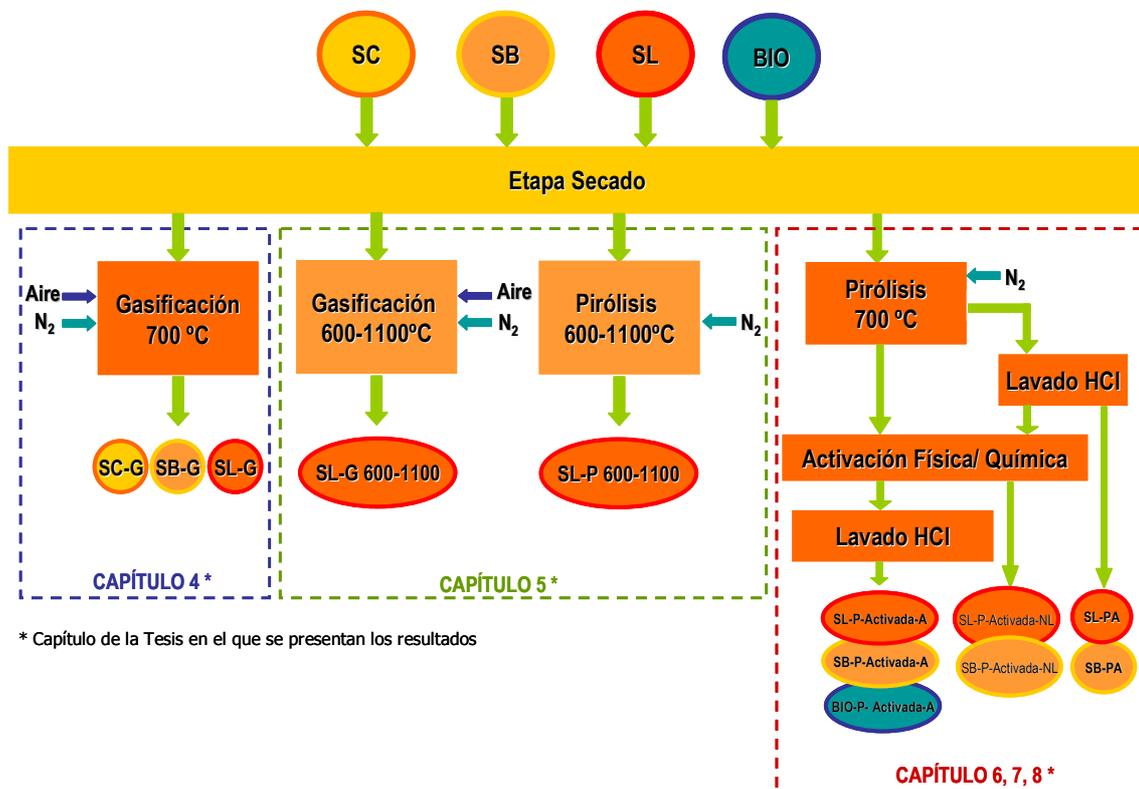


Figura 3-5. Esquema de los procedimientos aplicados para la obtención de materiales adsorbentes/ catalizadores a partir de lodos de depuradora.

3.1.2.2 Adsorbentes/ catalizadores obtenidos por gasificación o bien pirólisis a diferentes temperaturas

Para el estudio de las muestras pirolizadas y gasificadas derivadas del lodo de Lloret (SL), a diferentes temperaturas (600- 1100 °C) se ha empleado un horno tubular horizontal Carbolite Modelo CTF (Figura 3-5 recuadro verde). Aproximadamente 4 g de muestra seca (SL) se han calentado en el horno tubular bajo atmósfera de aire (45 ml min⁻¹) /N₂ (15 ml min⁻¹) para los adsorbentes gasificados y en atmósfera de N₂ (50 ml min⁻¹) en el caso de los adsorbentes pirolizados. La rampa de calentamiento empleada en ambos casos es de 5 °C min⁻¹, hasta alcanzar la temperatura máxima que variará en función de la muestra (600- 1100 °C). El tiempo de mantenimiento a la temperatura máxima ha sido de 30 minutos, transcurrido el cual se han dejado enfriar las muestras en el horno bajo la misma atmósfera. Las muestras se han identificado como SL-G*, SL-P*, donde el asterisco (*) corresponde a la temperatura de obtención. A modo de ejemplo, SL-P600 es una muestra pirolizada a 600 °C. Los resultados de las muestras obtenidas siguiendo esta metodología se presentan en el *capítulo 5*.

3.1.2.3 Estudio de activación química y física

Los estudios de activación química o física se han llevado a cabo previa pirólisis de las muestras, utilizando como precursores SB, SL y BIO.

La pirólisis se ha llevado a cabo en un horno tubular marca Hobersal ST15 PAD-P bajo atmósfera controlada de N₂ con un flujo de 5 l min⁻¹. Aproximadamente 100 g de muestra se han calentado a 700 °C mediante una rampa de calentamiento de 15 °C min⁻¹. El tiempo de mantenimiento a la temperatura máxima ha sido de 30 minutos. Transcurrido dicho tiempo, la muestra se ha dejado enfriar en el horno bajo la misma atmósfera. Las muestras obtenidas se han identificado como SL-P, SB-P y BIO-P. Adicionalmente, con el fin de investigar el efecto de la materia mineral en la activación tras la etapa de pirólisis, algunas de las muestras han sido sometidas a un lavado con ácido HCl (5M) (10 ml g⁻¹ de material). Las muestras resultantes del lavado ácido se han denominado SB-PA y SL-PA.

Posterior a la pirólisis y al lavado, se ha procedido a la etapa de activación, que se ha llevado a cabo mediante activación física con CO₂, activación química con H₃PO₄ e hidróxidos alcalinos, tal y como se describe a continuación. Los resultados de los adsorbentes/ catalizadores obtenidos siguiendo dicha metodología (Figura 3-5 recuadro rojo) se encuentran en los *capítulos 6, 7, 8*.

3.1.2.4 *Activación física con CO₂*

Para llevar a cabo la activación física con CO₂ se han introducido 4 g del precursor en un horno horizontal Carbolite modelo CTF equipado con un tubo de cuarzo (65 mm diámetro interno) bajo un flujo de N₂ de 100 ml min⁻¹.

El horno ha sido purgado durante 10-20 minutos antes del proceso de activación. La temperatura del horno ha ido aumentando a una velocidad de 5 °C min⁻¹, bajo el flujo de N₂, hasta que se ha conseguido la temperatura deseada (670-800 °C). Una vez se ha alcanzado la temperatura, el flujo de N₂ se ha cambiado por CO₂ (100 ml min⁻¹). Se han mantenido la temperatura y el flujo de CO₂ constante durante el período de activación, de 2 a 4 horas, en función de la muestra. Tras el período de activación, la muestra se ha enfriado en el mismo horno bajo un flujo de N₂ (100 ml min⁻¹).

3.1.2.5 *Activación química con H₃PO₄*

La activación química con H₃PO₄ se ha llevado a cabo mediante el método de impregnación. Aproximadamente a unos 30 ml de una solución de H₃PO₄ al 30 % o al 50 % peso se han añadido 15 g del precursor. La solución se ha agitado durante 2 horas a 85 °C y posteriormente se ha evaporado hasta sequedad. Los materiales impregnados se han carbonizado en un horno horizontal (Carbolite, modelo CTF) equipado con un tubo de "pyrex" (65 mm de diámetro interno) bajo un flujo de N₂ de 100 ml min⁻¹. Se ha empleado una rampa de temperatura de 5 °C min⁻¹ hasta llegar a la temperatura deseada de 450 °C. El tiempo de mantenimiento a esta temperatura ha sido de 4 horas. Tras enfriar las muestras en el mismo horno en atmósfera de N₂, las muestras obtenidas se han lavado con agua destilada hasta obtener pH constante (≥ 6). Posteriormente, las muestras se han secado en una estufa durante toda la noche a 110 °C.

3.1.2.6 *Activación química con KOH/ NaOH*

La activación química con hidróxidos alcalinos (NaOH o KOH) se ha llevado a cabo mediante tres métodos de mezcla distintos: Impregnación (I), Mezcla Física (MF) y Mezcla Física triturada (MFt).

El proceso de **impregnación (I)** consiste en mezclar por agitación el precursor (1 g) en una disolución de 0.1 g ml⁻¹ de hidróxido alcalino (NaOH y KOH). El volumen de hidróxido utilizado es de 10, 20, 30 ml para una relación agente activante a precursor de 1, 2, 3, respectivamente. La temperatura de mezcla ha sido de 60 °C durante un tiempo de 2 horas. Tras el proceso de

impregnación, la muestra se ha filtrado a través de filtros Whatman GF/C y se ha llevado a cabo una etapa de secado a 110 °C durante 12 h.

Adicionalmente se han preparado muestras por el método de impregnación convencional (Ic), es decir siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente para la impregnación (I) pero omitiendo la filtración de la muestra tras la agitación y poniéndola a secar directamente en estufa a 110 °C.

El proceso de **mezcla física (MF)** consiste en mezclar directamente distintas cantidades de lentejas de hidróxido sódico o potásico con el precursor carbonoso a temperatura ambiente, en función de la relación agente activante/ precursor que se desee estudiar. Cabe destacar que el proceso de mezcla física se realiza en ausencia de agua.

El tercero de los procedimientos estudiados, **mezcla física triturada (MFt)**, es una variante del anterior y consiste en triturar las lentejas de hidróxido sódico o potásico previo al mezclado con el precursor. El triturado de las lentejas se ha realizado con un molinillo de cuchillas Braun, modelo 203.

Tras la mezcla del precursor con el agente activante por cualquiera de los métodos de mezcla descritos, las muestras han sido tratadas en atmósfera de N₂ (100 ml min⁻¹) en un horno horizontal Carbolite modelo CTF (diámetro interno 65 mm). La velocidad de calentamiento ha sido de 5 °C min⁻¹ y la temperatura máxima alcanzada 700 °C la cual se ha mantenido durante 1 hora.

Después del tratamiento térmico se ha realizado un proceso de lavado empleando en primer lugar una disolución de HCl 5 M. El lavado se ha repetido hasta ausencia de color en las aguas de lavado y a continuación se ha llevado a cabo un lavado con agua destilada hasta obtener pH constante. El primer lavado se realiza para eliminar la materia mineral residual y los productos derivados de la activación, mientras que en el segundo se eliminan los posibles restos de ácido.

3.1.3 Carbones activados y materiales adsorbentes comerciales de referencia

De los materiales seleccionados como referencia, tres de ellos, el Centaur®, el Westvaco-A1100 y la Antracita Activada (no comercial), son carbones activados mientras que los Sorbalit son materiales de base carbonosa mezclados con Ca(OH)₂ o bien CaO.

El **Centaur® HSV** es un carbón activado bituminoso tratado con urea a baja temperatura, seguido de activación a 800 °C, introduciendo así especies de nitrógeno básicas en la matriz de carbón [2]. Presenta un porcentaje de metales muy bajo y ha sido diseñado especialmente por Calgon Carbon Corporation para eliminar malos olores producidos en los distintos tratamientos de las depuradoras (H₂S, COVs).

El Centaur® HSV es catalíticamente activo y es capaz de oxidar el H₂S y convertirlo en sulfatos solubles en fase acuosa. Como resultado, la capacidad de eliminación del H₂S puede ser restablecida lavando el carbón activado con agua. Adicionalmente, el carbón agotado puede ser devuelto a Calgon Carbon para ser regenerado térmicamente, y así eliminar los problemas de disposición (*Anexo I, más detalles Centaur*).

También se han empleado como materiales de referencia el carbón activado comercial (*Westvaco A1100 10x25*) de la firma MeadWestvaco Co. y una *Antracita Activada (AA)*, sintetizada en el Laboratorio de Materiales Carbonosos y Medio Ambiente (MCMA) de la Universidad de Alicante.

El carbón **Westvaco A1100 10x25** referido como WVA1100, es un carbón derivado de madera activado con H₃PO₄. La **Antracita Activada (AA)** se ha obtenido por activación química de una antracita con NaOH mediante el método de mezcla física en una proporción 3:1 [3]. El flujo de N₂ utilizado es de 250 ml min⁻¹. En la Tabla 3-3 se presentan las propiedades más relevantes de los carbones activados empleados como materiales de referencia (*Anexo I, más detalles WV-A1100*).

Tabla 3-3. Propiedades químicas más destacadas de los carbones activados de referencia.

PROPIEDADES	CENTAUR®	WW-A1100	AA
pH	7.8	6	2.7
S _{BET} (m ² g ⁻¹)	851	1757	1494
V _{DR N₂} (cm ³ g ⁻¹)	0.43	0.67	0.64
V _{DR CO₂} (cm ³ g ⁻¹)	0.33	0.36	0.48

Adicionalmente a los carbones activados, también se han utilizado materiales de base carbonosa: *Sorbalit® de Märker- Umwelttechnik*. El *Sorbalit®* es un material adsorbente que reduce de forma importante las emisiones gaseosas de constituyentes ácidos como SO₂, HCl, HF, metales pesados volátiles (Hg, Cd, Se, As) y compuestos orgánicos (PCBs y furanos), presentes en los gases de combustión. *Sorbalit®* se compone de hidrato de cal blanca y aditivos orgánicos y/ o inorgánicos

(Anexo II más detalles Sorbalit). Los materiales Sorbalit® empleados en esta Tesis se presentan en la Tabla 3-4.

Tabla 3-4. Constituyentes y valores de área superficial S_{BET} de cada uno de los materiales Sorbalit® empleados.

SORBALIT®	CONSTITUYENTES	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$) ^a	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$) ^b
1	80% CaO	1-3	-
	20% "open-hearth carbon"	300	
2	80 % CaO	1-3	107
	20% carbón activado	300-1500	
3	80% Ca(OH) ₂	20-30	-
	20% "open-hearth carbon"	300	
4	80 % Ca(OH) ₂	20-30	145
	20% carbón activado	300-1500	

a: Valores aproximados de S_{BET}

b: Valores S_{BET} determinados experimentalmente en el laboratorio

Tal y como se observa en la Tabla 3-4, los valores de S_{BET} obtenidos para estos materiales adsorbentes son del orden de los $100 m^2 g^{-1}$ en el caso de las muestras constituidas con carbón activado. Sin embargo, no se han determinado los valores de S_{BET} de las muestras que contienen "open-hearth carbon".

3.2 APLICACIÓN DE LOS MATERIALES ADSORBENTES/ CATALIZADORES A LA ELIMINACIÓN DE H₂S Y NH₃

El objetivo de este bloque es el de aplicar la técnica de adsorción como método de tratamiento de eliminación de H₂S y NH₃ presentes en relativamente altas concentraciones en las EDARs y causantes de problemas de olores tal y como se ha visto en la introducción.

3.2.1 Dispositivos experimentales para la retención del H₂S y NH₃

La aproximación metodológica adoptada para la consecución de este objetivo último se describe a continuación. Se han realizado, en primer lugar, pruebas para determinar la eficiencia y la viabilidad de estos materiales para eliminar el H₂S de una corriente de gas residual siguiendo la metodología adaptada del método de ASTM D6646-01^[4]. Con este objetivo, se han realizado los ensayos mediante un sistema continuo de adsorción de lecho fijo a una concentración de 1% (v/v) de H₂S. Los ensayos se han realizado a escala de laboratorio con un peso de muestra de aproximadamente 100 g.

Con el objetivo de poder comparar los materiales obtenidos bajo distintas condiciones experimentales, se adecuó el sistema de adsorción de lecho fijo a altas concentraciones, con el fin de:

- disminuir la cantidad de muestra en el lecho de reacción a 250 mg,
- disminuir la concentración de trabajo para acercarnos más a la concentración de H₂S de un efluente real en una EDAR (0.1 % de H₂S (v/v)) y
- automatizar el funcionamiento de la planta piloto, mediante un sistema de detección de H₂S en continuo.

Adicionalmente se han realizado pruebas de adsorción de NH₃ con algunas de las muestras empleando el último de los dispositivos descritos. Todos los ensayos realizados se han llevado a cabo en un laboratorio climatizado a 22 ± 2 °C.

3.2.1.1 Dispositivo experimental de adsorción/ eliminación de H_2S a alta concentración (1% v/v de H_2S)

En la Figura 3-6 se presenta un esquema del montaje de adsorción en lecho fijo a alta concentración empleado para determinar, en primera instancia, la capacidad de adsorción de los materiales adsorbentes/ catalizadores objeto de estudio.

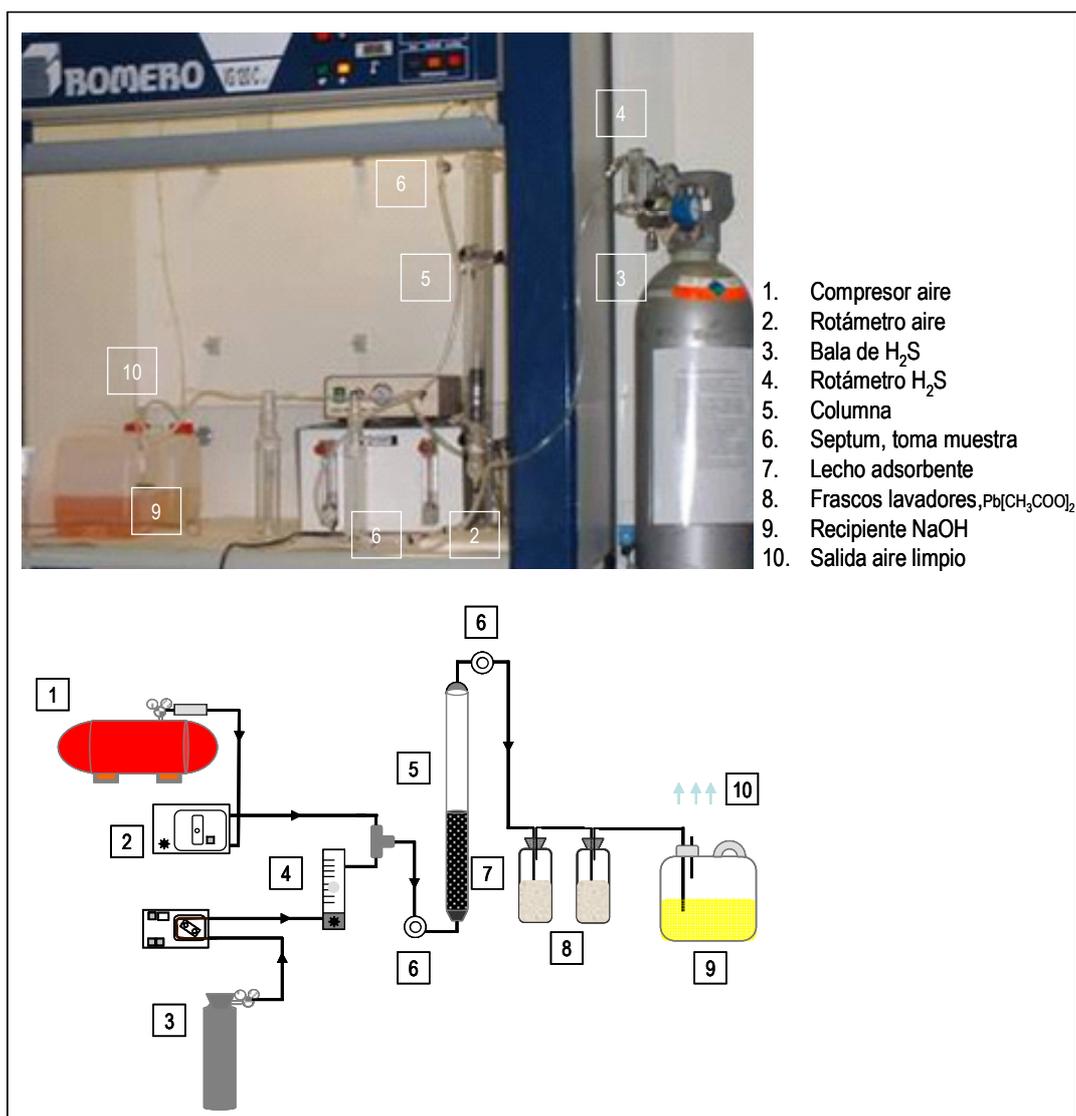


Figura 3-6. Esquema del dispositivo experimental utilizado para determinar la x/M a alta concentración.

El sistema experimental consta básicamente de 3 partes:

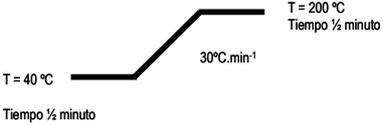
1- Sistema de alimentación: La corriente de alimentación a la columna se ha obtenido mezclando las cantidades apropiadas de H_2S concentrado (extraído de una bala de H_2S de 100.000 ppmv certificada de Abelló Linde S.A) y aire procedente de un compresor Pintuc, modelo MDR2-EA/11. La

mezcla de gases obtenida contiene un 1% (v/v) de H₂S y el resto aire (con una humedad relativa del 40% a 295 K) hasta obtener un flujo medio de 2,8 ml min⁻¹. El flujo de la mezcla H₂S/ aire ha sido controlado mediante rotámetros específicos de cada uno de los gases de la mezcla (Figura 3-6).

2- Sistema de reacción: La reacción tiene lugar en un reactor de lecho fijo operado en sentido ascendente. El sistema de reacción esta constituido por una columna de 32 mm de diámetro en cuyo interior se ha dispuesto un lecho de adsorbente de una altura de 170 mm, aproximadamente. En la parte inferior de la columna se han colocado bolitas de cristal con el fin de facilitar la dispersión axial de los gases a la entrada del sistema de reacción (Figura 3-6).

3- Sistema analítico de medida: La determinación de la concentración de H₂S y SO₂ (como posible producto resultante de la eliminación/ oxidación del H₂S) se ha realizado “*off line*” mediante un cromatógrafo de gases TRACE™ GC 2000 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD), cuyas condiciones de operación se resumen en la Tabla 3-5.

Tabla 3-5. Resumen de las condiciones de operación del TRACE™ GC 2000

CONDICIONES EXPERIMENTALES	
Columna	GS-GASPRO (30 m Longitud, 0,32 mm Di)
Inyector	220 °C, split 11 ml min ⁻¹ , split ratio = 6
Gas portador	He, flujo 1.8 ml min ⁻¹
Horno	 <p>Operado en modo CT que garantiza linealidad hasta 15 g ml⁻¹.</p>
Detector	Temperatura Block = 220 °C Temperatura transferencia = 200 °C Temperatura filamento = 320 °C

Para garantizar la **reproducibilidad de las medidas** ha sido necesario el uso de jeringas con válvula de apertura y cierre para la preservación e inyección de las muestras. Las *jeringas SampleLock* (Figura 3-7) presentan una llave de paso que permite evitar las pérdidas por evaporación de los componentes más volátiles y protegen las muestras de la humedad de la atmósfera. Otro parámetro importante para garantizar la reproducibilidad de los picos es presurizar la muestra en la misma jeringa, es decir ejercer una presión con el émbolo de la jeringa sobre la muestra, previa inyección al cromatógrafo.

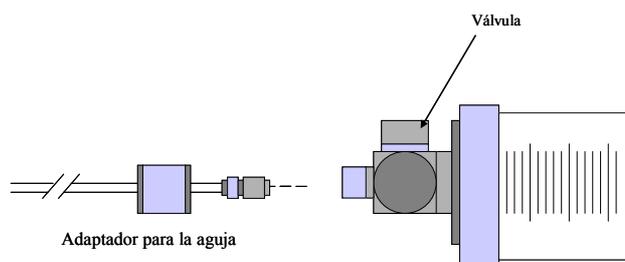


Figura 3-7. Detalle de la válvula de apertura y cierre de la jeringa de gases utilizada en los ensayos.

La **calibración del sistema** se ha realizado mediante la preparación de patrones de H_2S y SO_2 . Los patrones se han preparado por dilución de H_2S en N_2 mediante una jeringa SGE Jumbo de 500 ml equipada con una válvula de apertura y cierre y un séptum lateral que permite la inyección de la muestra concentrada dentro de la misma jeringa. Tal y como se observa en la Figura 3-8.

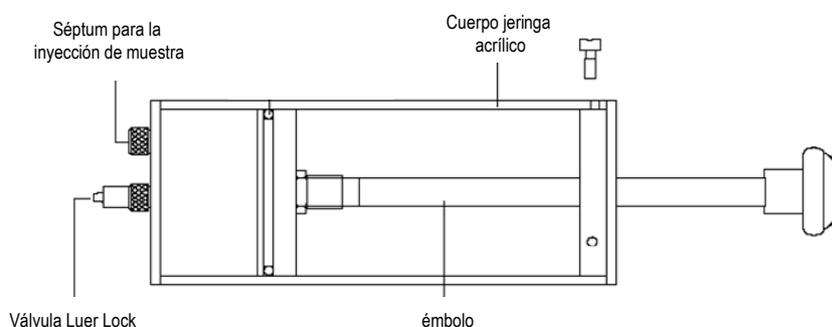
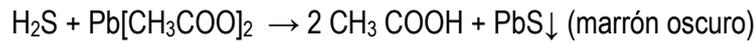


Figura 3-8. Esquema de la jeringa SGE jumbo utilizada para preparar los patrones.

Los patrones de H_2S se han preparado inyectando distintos volúmenes de H_2S procedentes de una bala certificada de 100.000 ppmv, en 500 ml de N_2 (volumen total de la jeringa SGE Jumbo). Adicionalmente, se ha utilizado una bala certificada de H_2S de 1000 ppmv para verificar la fiabilidad del método de preparación. Los patrones se han inyectado por triplicado y con la media se ha realizado la recta de calibrado (*Anexo III recta calibrado H_2S*). De forma equivalente se han preparado los patrones de SO_2 , partiendo en este caso de un patrón certificado de 5.000 ppmv de SO_2 . La recta de calibrado obtenida también se encuentra en el *Anexo III*.

Para facilitar la identificación del punto de ruptura del adsorbedor, a la salida de la columna el gas pasa a través de dos recipientes lavadores de gases que contienen una solución de $Pb[CH_3COO]_2$ 0,1 M (Figura 3-6). El $Pb[CH_3COO]_2$ se utiliza como sistema cualitativo de detección de H_2S a la salida de la columna, mediante la formación de un precipitado de color marrón oscuro, de PbS (s). La reacción que tiene lugar en el recipiente lavador de gases es la que se muestra a continuación.



El límite de detección de la reacción oscila en torno a los 20-50 ppm, sistema ligeramente más sensible que el detector de conductividad térmica utilizado para el seguimiento de la concentración a la entrada y la salida de la columna [5].

Determinación de la Capacidad de Eliminación: Con la finalidad de calcular la capacidad de eliminación (x/M , mg g^{-1}) la columna se ha operado hasta agotamiento, en otras palabras hasta que $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{salida}} = [\text{H}_2\text{S}]_{\text{entrada}}$. Como resultado del seguimiento de la concentración a la entrada y salida de la columna se han determinado las curvas de ruptura (Figura 3-9) (*Anexo IV datos experimentales de las curvas de ruptura obtenidas a altas concentraciones de H_2S*).

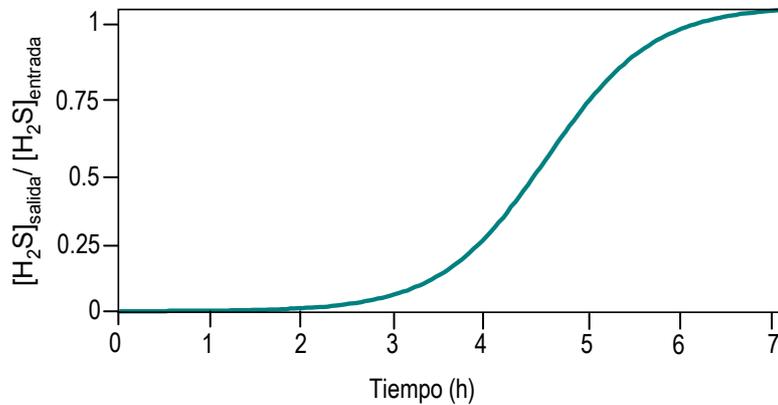


Figura 3-9. Ejemplo de una curva de ruptura obtenida en el sistema experimental.

A partir de las mismas y por integración del área bajo la curva de ruptura se ha determinado la capacidad de eliminación (mg de H_2S por g de adsorbente) según la ecuación [Ec.3-1]:

$$\frac{x}{M} = \frac{Q \times MW}{w \times V_M} \left(c_0 \times t_s - \int_0^{t_s} c(t) dt \right) \quad \text{[Ecuación 3-1]}$$

Donde Q es el flujo de entrada en la columna ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$), w es el peso de adsorbente que se ha introducido en la columna (g), MW es el peso molecular del H_2S (34 mg mmol^{-1}), V_M es el volumen molar ($22,4 \text{ ml mmol}^{-1}$), c_0 es la concentración de entrada a la columna (ppmv), $c(t)$ concentración a la salida de la columna (ppmv) y t es el tiempo de saturación del lecho.

Con el propósito de **estudiar la influencia de la presencia de agua/ humedad en los adsorbentes** sobre la eficacia de eliminación del H_2S , se han realizado dos tipos de experimentos, unos directamente con la muestra obtenida del tratamiento térmico y otros con las mismas muestras

sometidos a un proceso de humidificación previa. El proceso de humidificación consiste en burbujear aire a través de agua, con un flujo de $4,20 \text{ ml min}^{-1}$ durante 12 h, tiempo que nos permite llegar a la saturación de agua del sólido adsorbente. Una vez saturado el sólido, se realizan los ensayos de H_2S de la misma forma descrita anteriormente.

3.2.1.2 Dispositivo experimental de adsorción/ eliminación de H_2S a baja concentración (0,1 % v/v de H_2S)

Tal y como se ha apuntado anteriormente, una vez establecida la metodología a altas concentraciones, el sistema de eliminación de H_2S se adecuó para poder trabajar a concentraciones más bajas (al mismo tiempo que más cercanas a las determinadas en una EDAR) y con una cantidad de muestra inferior. En la Figura 3-10 se presenta un esquema y una fotografía del dispositivo experimental que nos ha permitido determinar la capacidad de eliminación para el H_2S a concentraciones de 1.000 ppmv (0,1 % v/v) y con cantidades de muestra alrededor de 250 mg.

Este sistema experimental de nuevo se divide en tres bloques:

1- Sistema de alimentación: El gas sintético utilizado en el dispositivo experimental se ha obtenido mezclando las proporciones adecuadas de H_2S (procedente de una bala de H_2S certificada de 10.000 ppmv/v de Abelló Linde S.A) con aire proveniente de un compresor (Pintuc, Modelo MDR2-EA/11). El control de los gases se ha realizado mediante 2 controladores másicos (Alicat Scientific modelo: MC-500SCCM-D, y Aalborg-GFC17) con el fin de mantener un flujo total constante de 150 ml min^{-1} .

2- Sistema de reacción: El sistema de reacción (Figura 3-10) consiste en un lecho fijo operado en sentido descendente, equipado con una columna de 9 mm de diámetro interno. El lecho de adsorción está compuesto de 250 mg de adsorbente y 1 g de arena de mar lavada con el fin de proveer al lecho de una altura suficiente (15 mm) que permita una buena difusión de los gases y así evitar la dispersión axial.

3- Sistema analítico de medida: La concentración de H_2S se ha determinado mediante un detector de fotoionización (Phocheck 5000 Ex, Ion Science Ltd.), tal y como se esquematiza en la Figura 3-11. El gas a analizar (1) ha entrado en la cámara de la lámpara diseñada para que los gases circulen a través de dicha ventana emitiendo partículas luminosas, o fotones (ilustrados en la Figura 3-11 como flechas) con una elevada energía UV.

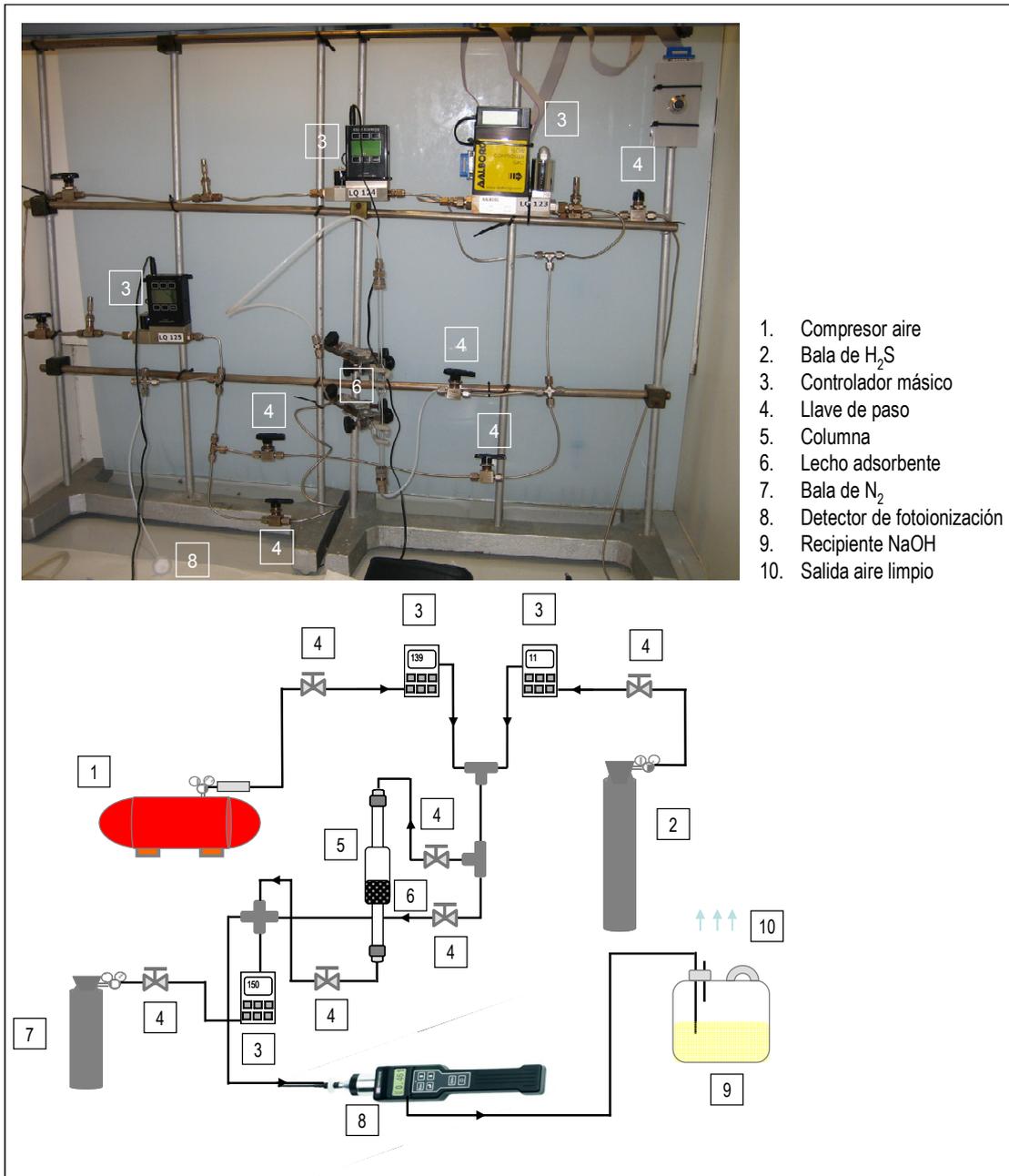


Figura 3-10. Esquema del diseño experimental utilizado para determinar la x/M a baja concentración.

Para la detección de una molécula, identificada como (XY) en la Figura 3-11, es esencial la fotoionización de la misma (2), que ocurre cuando un fotón es adsorbido (2a) por una molécula, generando dos iones cargados eléctricamente (2b) uno cargado positivamente (X⁺) y otro cargado negativamente (Y⁻). El campo eléctrico generado por los electrodos atrae los iones.

En los electrodos, los iones son neutralizados mediante el débil movimiento de la corriente eléctrica que es proporcional a la concentración de (XY) y de esta manera se puede ampliar y visualizar la señal. Aparte, el Phocheck 5000Ex dispone de un tercer electrodo, *electrodo-valla*, con el fin de asegurar que la corriente de gas amplificada no sea provocada por corrientes suscitadas por otras causas, como la condensación del agua en las paredes de la cámara. Finalmente, el gas ya medido se extrae de la cámara de la lámpara mediante una bomba, tal y como se muestra en la Figura 3-11. El detector de fotoionización se calibra diariamente con un patrón de 100 ppmv de isobutileno.

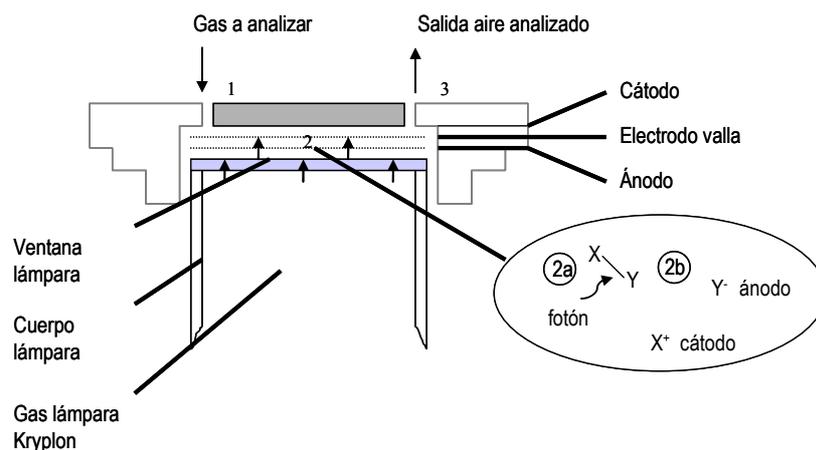


Figura 3-11. Esquema del funcionamiento del detector de fotoionización utilizado.

El dispositivo presenta una lámpara de Kriptón que opera de -20 °C a 60 °C. Esta es capaz de detectar compuestos con un Potencial de Ionización (PI) < 10.6 eV. Dado que el PI del H₂S es de 10.46 eV lo podemos detectar fácilmente. Sin embargo, el PI del SO₂ (12.3 eV) se encuentra fuera de este rango y por tanto no lo podemos detectar. Adicionalmente, como sistema de detección y medida de las posibles emisiones de SO₂ se ha empleado un cromatógrafo de gases TRACE GC equipado con un detector FPD (*Flame Photometric Detector*).

Determinación de la capacidad de eliminación: En este caso, también las muestras han sido humidificadas previamente antes de realizar los experimentos de adsorción. Sin embargo, la humidificación previa de estas muestras se ha realizado mediante la adición de 2-3 gotas de agua directamente al lecho de reacción.

Siguiendo la misma metodología descrita anteriormente, las capacidades de adsorción / eliminación del H₂S, x/M (mg H₂S g⁻¹ de material) se han calculado por integración del área bajo la curva y aplicando la ecuación [Ec. 3-1]. Los ensayos se han realizado por triplicado para verificar la fiabilidad y

reproducibilidad de los experimentos, estando la desviación estándar entre el 5- 7 % del valor medio.

3.2.1.3 Dispositivo experimental para la adsorción/ eliminación de NH₃

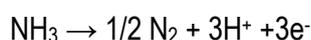
El mismo sistema experimental de adsorción a baja concentración de H₂S se ha utilizado para realizar ensayos de adsorción/ eliminación de NH₃. En este caso se ha utilizado una bala de NH₃ de 5000 ppmv (certificada por Abelló Linde S.A) para preparar la mezcla.

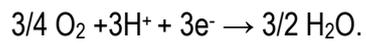
El sistema de detección de NH₃ empleado para el control de la concentración a la entrada y salida de la columna es un sensor electroquímico DrägerSensor® XS EC NH₃ - 68 09 145 (X-am 7000) (Figura 3-12).



Figura 3-12. Fotografía del sensor electroquímico empleado para la monitorización del NH₃.

Los sensores electroquímicos de Dräger son transductores electroquímicos que miden la presión parcial de los gases bajo condiciones atmosféricas. El gas que debe ser monitorizado es difundido a través de la membrana en el electrolito del sensor. El electrolito contiene tres electrodos (Figura 3-13), el *electrodo sensing*, el *electrodo counter* y el de referencia. Un circuito electrónico potencioestático asegura el voltaje eléctrico constante entre el *sensor sensing* y el de referencia. El voltaje, el electrolito y el electrodo del material son seleccionados para que el gas que tiene que ser monitorizado sea transformado electroquímicamente en el *electrodo sensing*. El seguimiento de los electrones generados por la reacción corresponde a la medida de la concentración del gas. Al mismo tiempo, el oxígeno del aire reacciona con el *electrodo counter* electroquímicamente. Las reacciones que tienen lugar son:





El X-am 7000 se calibra diariamente mediante un sistema de calibración interno con aire fresco.

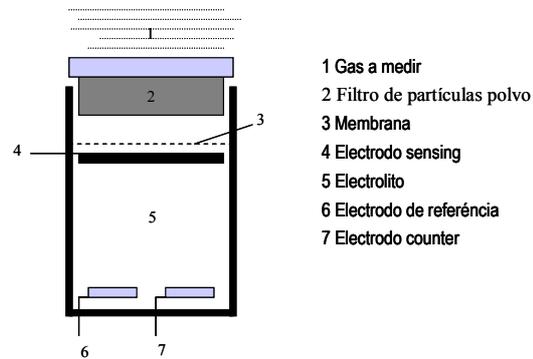


Figura 3-13. Esquema del funcionamiento del sensor electroquímico para la detección del NH₃.

3.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN

3.3.1 Adsorción Física de gases (N₂ y CO₂ a -196 °C y 0 °C, respectivamente)

La adsorción es un fenómeno por el cual las moléculas de un gas, adsorbtivo, al ponerse en contacto con un sólido desgasificado, el adsorbente, quedan retenidas en dicho sólido, convirtiéndose en el adsorbato [6-12].

El fenómeno de adsorción se clasifica en adsorción física (fisisorción) o adsorción química (quimisorción) [3, 7, 8]. Existen diversos aspectos que permiten distinguir entre ambas. La *fisisorción* se debe a interacciones gas-sólido débiles, del tipo Van der Waals. Se pueden adsorber varias capas de moléculas de gas y está favorecida a temperaturas bajas. El calor de adsorción suele ser inferior a 10 Kcal mol⁻¹. En cambio en la *quimisorción* se producen enlaces químicos con calores de adsorción generalmente mayores a 10 Kcal mol⁻¹ y por tanto, sólo se produce la adsorción de una capa de moléculas (monocapa). La quimisorción está favorecida a temperaturas altas y depende mucho más tanto de la naturaleza del adsorbato, como del adsorbente.

La porosidad es una característica de gran interés en materiales adsorbentes [6]. Los poros de los adsorbentes se clasifican en tres grandes grupos, según la IUPAC, en base al proceso que tiene lugar en cada uno de ellos y al tamaño de poro [6]. Así, la estructura de un carbón activado incluye distintos tamaños de poro, que se clasifican en macroporos, mesoporos y microporos, en base a los distintos mecanismos de adsorción. El llenado de los macroporos se produce por condensación líquida de los vapores, el de los mesoporos por condensación capilar y el de los microporos por adsorción "exaltada" debido al solapamiento de las fuerzas de adsorción de las dos paredes del poro.

Los macroporos tienen un diámetro superior a los 50 nm, los mesoporos entre 50 y 2 nm y los microporos inferior a 2 nm. Los microporos, a su vez, se clasifican en supermicroporos, con tamaño de poro entre 2 y 0,7 nm y ultramicroporos con tamaño inferior a 0,7 nm.

Hoy en día se acepta que para caracterizar la microporosidad se deberá, de forma complementaria, utilizar la adsorción de N₂ a -196 °C y la de CO₂ a 0 °C [6, 13-18]. Estos dos estudios son necesarios, ya que mediante la adsorción física de N₂ se puede determinar el volumen total de microporos y con adsorción de CO₂ se determinan los microporos estrechos (<0,7 nm). Otra técnica que ha sido muy empleada en la caracterización de la microporosidad es la adsorción de Ar a -196 °C [6], que aporta resultados similares a la adsorción de N₂ a la misma temperatura

La adsorción física a partir de la cual se podrá obtener información sobre área superficial, porosidad, distribuciones de porosidad, etc., de los materiales adsorbentes se suele realizar mediante técnicas gravimétricas y volumétricas [6, 12]. En las primeras se cuantifica la porosidad, determinando, a cada presión relativa, el aumento de peso sufrido por el carbón activado como consecuencia de la adsorción. En las técnicas volumétricas, también conocidas como manométricas, se introduce una presión de gas y mediante la medida de la disminución de la misma, se determina la cantidad adsorbida.

La primera información que se obtiene de la adsorción física de gases suele ser en forma de isothermas [6, 7, 19]. Una isoterma de adsorción consiste en una serie de medidas de la cantidad adsorbida de un gas (adsortivo) por un sólido desgasificado (adsorbente) a una temperatura constante en función de la presión de equilibrio, cuando ambos son puestos en contacto y se establece el equilibrio. La cantidad adsorbida depende de la presión de equilibrio del gas, de la temperatura de adsorción, del adsortivo y de la cantidad de adsorbente. La presión se expresa como presión relativa a la presión de saturación del gas (P_0), P/P_0 , y la cantidad adsorbida como masa de gas (mg o moles) ó volumen en condiciones estándar de presión y temperatura (25 °C y 1 atm.) por unidad de masa adsorbente.

Se suelen distinguir 6 tipos de isothermas de adsorción Figura 3-14 [6, 7]:

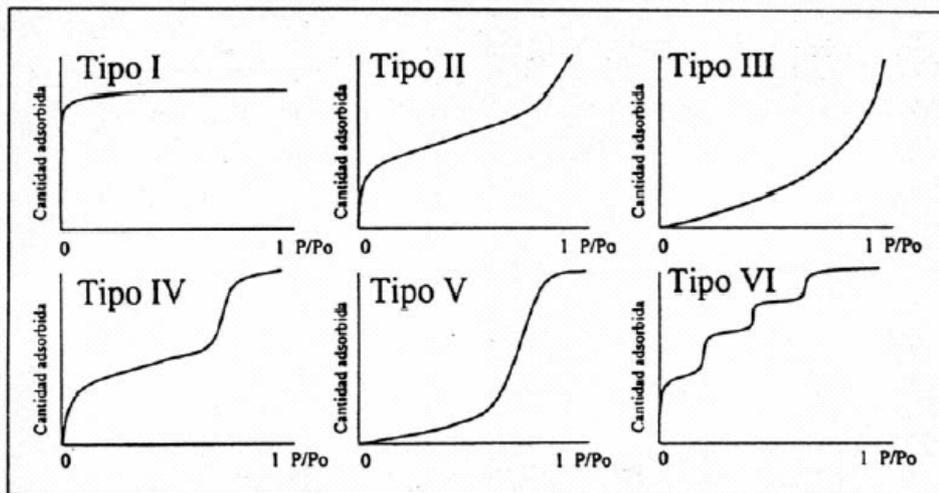


Figura 3-14. Clasificación de las isothermas de fisisorción de gases según la IUPAC.

Tipo I: puede ser debida a la existencia de quimisorción, adsorción en sólidos microporosos o con superficies muy homogéneas o adsorción en disolución.

Tipo II: corresponde a la adsorción en sólidos no porosos o macroporosos.

Tipo III: es poco común y se presenta cuando la interacción adsorbato-adsorbente es muy débil.

Tipo IV: se caracteriza por la presencia de un ciclo de histéresis que corresponde a la condensación capilar de mesoporos. La parte inicial se asocia al llenado de la monocapa, de forma similar a las isothermas de tipo II. Básicamente, los materiales mesoporosos presentan este tipo de isoterma.

Tipo V: es muy poco frecuente. La interacción adsorbato- adsorbente es muy débil como en el caso de la isoterma tipo III, pero además presenta un ciclo de histéresis asociado a la condensación capilar en los mesoporos.

Tipo VI: presenta una forma escalonada. Se da en sólidos con superficies muy homogéneas y con varios tamaños de poro muy definidos.

Existen varias teorías para el análisis de los datos de adsorción en sólidos microporosos. En general, para las isothermas de N₂ y CO₂ se suele emplear la teoría de Dubinin-Radushkevich, aunque también la teoría BET (a las isothermas de N₂) por su utilidad, a efectos comparativos, ya que es el dato que aparece en la bibliografía para la mayor parte de adsorbentes.

La **teoría BET** [20, 21] es un modelo semiempírico que supone la adsorción en multicapas, sin limitación en el número de capas de gas que se puedan adsorber. La isoterma de adsorción según dicha teoría es la siguiente:

$$\frac{P/P_0}{n\left(1-\frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C-1)}{n_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{[Ecuación 3-2]}$$

Donde P es la presión del adsorbato, P₀ es la presión de saturación del adsorbato, n es la cantidad adsorbida a esa presión, n_m representa la cantidad adsorbida en la monocapa superficial, mientras que el término C está relacionado con el calor de adsorción.

La representación de $\frac{P/P_0}{n\left(1-\frac{P}{P_0}\right)}$ vs P/P₀ permite determinar la pendiente y la ordenada en el

origen a partir de los dos parámetros característicos de la ecuación de BET: n_m y C. El término n_m

permite obtener el valor del área superficial del sólido, conociendo el área que ocupa la molécula de adsorbato, aplicando la siguiente ecuación:

$$S = n_m \cdot a_m \cdot N_a \cdot 10^{-21} \quad [\text{Ecuación 3-3}]$$

En esta ecuación S es el área superficial, en m^2g^{-1} , a_m es el área media de una molécula de adsorbato, (0.162 nm^2 para el N_2 [7]) y N_a es el número de Avogadro.

La ecuación de **Dubinin-Radushkevich** [22-24] es la más empleada para sólidos microporosos. Esta ecuación, que se basa en la teoría de Polanyi, supone la condensación del gas en los microporos en capas equipotenciales. La ecuación en que se basa este modelo es:

$$W = W_0 \exp \left[- \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \left(\ln \frac{P_0}{P} \right)^2 \right] \quad [\text{Ecuación 3-4}]$$

En esta ecuación W es el volumen adsorbido (como líquido) a la presión P , W_0 es el volumen de microporos, E_0 es la energía característica y β es el coeficiente de afinidad, que es característico del adsorbivo.

Para la obtención de las isotermas de adsorción se ha empleado un sistema experimental manométrico Autosorb-6 (Quantachrome). Este sistema se muestra en la Figura 3-15.



Figura 3-15. Fotografía del equipo Autosorb-6 empleado para la obtención de las isotermas de adsorción.

3.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Desde su descubrimiento en 1912 por von Laue, la difracción de rayos X ha proporcionado importante información a la ciencia y a la industria acerca de la disposición y la espaciación de los átomos en materiales cristalinos. Actualmente, la difracción de rayos X es de principal importancia para la elucidación de estructuras de productos naturales tan complejos como esteroides, vitaminas, antibióticos, etc.

Los rayos X se producen al bombardear o chocar un haz de electrones contra un ánodo metálico. El fundamento del tubo de rayos X es el mismo que el del tubo de rayos catódicos. Los primeros tubos de rayos catódicos, contenían el gas a ionizar a una presión de 10^{-4} mm Hg. Actualmente presentan un vacío permanente de 10^{-6} mm Hg. Los electrones son suministrados por un filamento de wolframio incandescente, que constituye el cátodo y son acelerados contra el ánodo mediante una diferencia de potencial de unos 20 a 110 kV entre el cátodo y el ánodo.

Los choques de los electrones contra el ánodo incrementan la diferencia de potencial aplicada entre el filamento y el ánodo, aumentando la intensidad de la radiación X emitida. Si un electrón puede arrancar un electrón de la capa K, la emisión de este electrón será seguida por la transferencia de otro electrón de una capa electrónica más alta para llenar de nuevo el nivel energético vacante. La transferencia de los electrones va acompañada por la emisión de un fotón X, la energía del cual será la diferencia de energías entre los dos niveles energéticos de átomo del ánodo. Si por el contrario, el electrón no tiene suficiente energía, no podrá arrancar electrones superficiales. La radiación X emitida en este proceso será de longitud de onda fija y constituirá un espectro lineal, descrito como la radiación característica del elemento del ánodo.

La transición electrónica de la capa L a la K da lugar a una línea K_{α} . Su energía vendrá determinada por:

$$h \cdot \nu_{K\alpha} = E_L - E_K \text{ [Ecuación 3-5]}$$

Por el contrario si la transición es de una capa M a la K dará lugar a una línea K_{β} , con una energía:

$$h \cdot \nu_{K\beta} = E_M - E_K \text{ [Ecuación 3-6]}$$

Las líneas K_{α} son de intensidad más elevada, pero de menor energía que las K_{β} . Todos los elementos químicos dan lugar a dos líneas K_{α} , que se denominan $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$, las cuales tienen una diferencia de longitud de onda muy pequeña.

El espectro de emisión de una fuente de rayos X incluye líneas espectrales debidas a las transiciones electrónicas a la capa L, como son las líneas L_{α} y L_{β} . Estas radiaciones normalmente no se utilizan en aplicaciones cristalográficas.

En cristalografía de rayos X, se suele utilizar una radiación monocromática. Para obtenerla es necesario eliminar la línea K_{β} . Para eliminar esta línea pueden utilizarse dos filtros (filtros Ross) uno para longitudes de onda superiores a K_{α} y otro para longitudes de onda inferiores.

Actualmente se obtienen mejores radiaciones monocromáticas haciendo reflejar una radiación X sobre una cara cristalina, normalmente de grafito, con el ángulo de Bragg apropiado para la línea K_{α} .

La mayoría de aparatos comerciales, además de utilizar filtros o cristales monocromados, incorporan unos sistemas de discriminación electrónica con el fin de mejorar la calidad de la radiación monocromática.

En 1914, W. H. Bragg y W. L. Bragg mostraron que los rayos difractados por cristales podían ser tratados como reflexiones de planos atómicos a la estructura cristalina en función del ángulo de difracción y la distancia interplanar, para una longitud de onda determinada.

La condición para que una familia de planos paralelos, separados regularmente por un cristal, difracte un haz de rayos X incidentes, se conoce con el nombre de ecuación de Bragg y se escribe como:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad [\text{Ecuación 3-7}]$$

Donde, n es 0, 1, 2, 3,..., λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, d es el espacio interplanar y θ el ángulo de incidencia del haz de rayos X.

La mayoría de sustancias son cristalinas, formadas por múltiples cristales diminutos con orientaciones aleatorias; solamente en casos excepcionales la muestra está formada por un único cristal, es decir es monocristalina.

Uno de los dispositivos experimentales más usados es el método de polvo cristalino. En este instrumento la película fotográfica es sustituida por un contador electrónico que puede formar un ángulo variable con el haz incidente de rayos X (2θ , 0-180°).

La muestra, normalmente plana, es iluminada por un haz de rayos X ligeramente divergentes, que permite que la reflexión se produzca en una cantidad de materia más importante, lo que provoca los haces reflejados más intensos y más fáciles de detectar. Para que el haz reflejado sea focalizado en la ventana de entrada al contador, es necesario que el portamuestras bisecte en el ángulo del haz incidente con el eje del contador. Mecánicamente, el aparato funciona de manera que cuando la muestra gira θ , el contador gira 2θ .

Los diagramas de polvo, que son poco utilizados para la determinación de estructuras cristalinas, tienen múltiples aplicaciones como método de análisis y control de materiales cristalinos. De los datos de difracción podemos obtener información sobre:

- a) El espacio interplanar y las dimensiones de la celda unidad y los tipos de red
- b) Los índices de Miller de las reflexiones y su intensidad
- c) La identificación cualitativa de los componentes químicos
- d) El análisis cuantitativo de las mezclas de cristales y su medida

Cada compuesto cristalino presenta un difractograma de rayos X que es característico del mismo. Estos difractogramas están coleccionados en ficheros y libros del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS), agrupados por índices de compuestos orgánicos, inorgánicos y minerales.

En el diagrama de polvo de una mezcla con distintos compuestos cristalinos, las intensidades relativas de los diagramas superpuestos son proporcionales a las concentraciones de estos compuestos en la muestra. Esto que parece tan simple en la práctica es más complicado de determinar, puesto que hay otros factores como la absorción, el tamaño de partícula, la homogeneidad, etc., que influyen en la intensidad de las reflexiones.

Si consideramos que el cristal no presenta imperfecciones dentro de su red cristalina, se puede asumir que el ensanchamiento de las líneas de difracción es ocasionado principalmente por la medida del cristal, juntamente a la anchura del cristal.

El diámetro de la partícula cristalina, d_p , se puede determinar a partir de la ecuación de Scherrer:

$$d_p = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad [\text{Ecuación 3-8}]$$

Donde, K es la constante de Scherrer que adopta valores entre 0.84 y 0.89 en función de la forma del cristal, λ es la longitud de onda de la difracción y B es la anchura angular de la línea medida a la altura media del pico en radianes y definida como $B^2 = \beta^2 - b^2$ donde β es la anchura experimental y b es la anchura debida al instrumento (que se determina por calibración).

Todos los precursores y los adsorbentes/ catalizadores bajo estudio han sido caracterizados mediante la técnica de difracción de rayos X de polvo cristalino, utilizando un difractor Siemens D5000, con una fuente de radiación de $\text{Cu K}\alpha$, equipado con un monocromador de grafito y patrón interno de silicio en polvo Figura 3-16.

Las muestras una vez molidas, se colocan en el portamuestras y empieza el escaneado de la muestra con una velocidad de barrido de 2θ de 0.02° cada 6 s. Para cada muestra se han obtenido dos difractogramas, empleando cada vez una porción diferente, pero representativa de la muestra, con el fin de evaluar la reproducibilidad de los resultados. La identificación de las especies cristalinas principales se ha hecho comparando los resultados con los patrones de JCPDS.



Figura 3-16. Fotografía del dispositivo de DRX Siemens 5000 empleado.

3.3.3 Espectrometría de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES)

La técnica de ICP-AES es una técnica analítica de rutina que permite el análisis simultáneo de muchos elementos y se caracteriza por su precisión y su sensibilidad. El ICP-AES presenta un especial interés para el análisis de muestras geológicas, muestras medioambientales, clínicas, metales, así como para el análisis de muestras certificadas de referencia. El análisis de muestras medioambientales es el campo de mayor aplicación de esta técnica. Basado en el trabajo de Garbino y Taylor ^[25] este método fue el que se seleccionó primeramente por la US EPA (Environmental Protection Agency Americana) ^[26] y más tarde por DIN ^[27] para el análisis de las aguas residuales.

La técnica de emisión atómica es una técnica más antigua que la absorción atómica. Sin embargo, esta última se desarrolló más rápidamente que la emisión atómica. El principio de la emisión atómica se basa en la emisión de una radiación por parte del analito.

De forma general, el ICP-AES se divide en tres partes: la fuente de atomización, los sistemas ópticos de dispersión de la longitud de onda (λ) y del detector y los sistemas de adquisición y tratamiento de datos. De las tres la más destacable es la fuente de atomización. La Figura 3-17 presenta un esquema de una fuente de plasma acoplada por inducción. Consiste en tres tubos concéntricos de cuarzo a través de los cuales fluye una corriente de argón a una velocidad total de entre 11- 17 l min⁻¹. El diámetro del tubo mayor mide aproximadamente 2,5 cm. Rodeando la parte superior del tubo se encuentra una bobina de inducción refrigerada por agua, alimentada por un generador de radiofrecuencias que produce una energía de 2kW. La ionización del flujo de argón se inicia por medio de una chispa que proviene de la bobina Tesla. Los iones resultantes y sus iones asociados interaccionan entonces con el campo magnético fluctuante producido por la bobina de inducción. Esta interacción hace que los iones y electrones fluyan en las trayectorias circulares cerradas dentro de la bobina, tal como se esquematiza en la Figura 3-17.

La temperatura del plasma así formado es suficientemente elevada como para hacer necesario el aislamiento térmico del cilindro externo de cuarzo. Para lograr este aislamiento, se hace fluir Ar en forma tangencial alrededor de las paredes del tubo como lo indican las flechas en la Figura 3-17. La velocidad de flujo de esta corriente es de 10 a 15 l min⁻¹. El flujo tangencial enfría las paredes del tubo central y centra el plasma en posición radial.

El plasma es un gas ionizado, microscópicamente neutro. Las características más destacadas del plasma son la capacidad de llegar a temperaturas muy elevadas (7.000-10.000 °C) que permiten la desolvatación, atomización y excitación de la muestra.

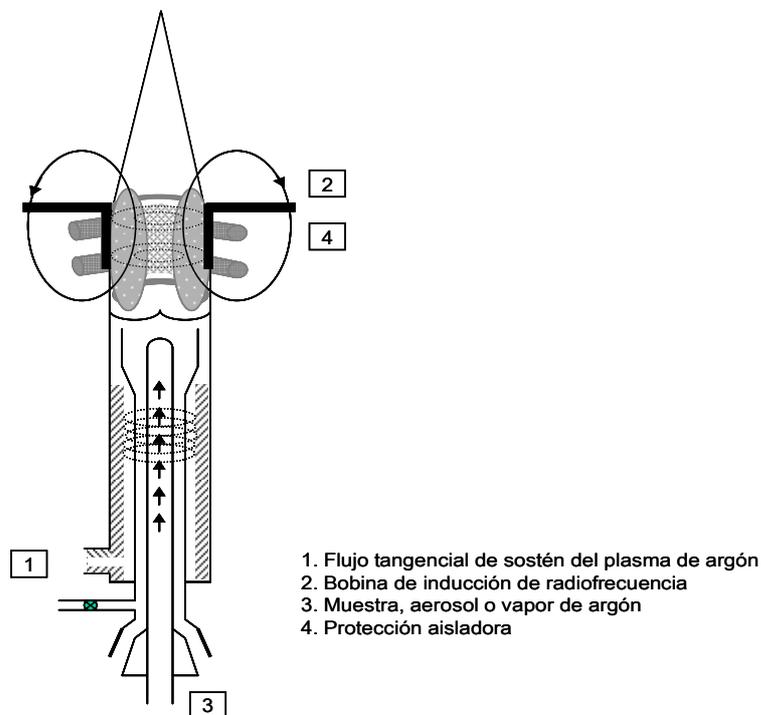


Figura 3-17. Esquema de la fuente de plasma acoplada por inducción.

El contenido de metales presentes en las muestras sólidas se ha determinado, previa digestión ácida, mediante un ICP-AES (Liberty R L, Varian) equipado con un nebulizador V- Groove, mostrado en la Figura 3-18.



Figura 3-18. Fotografía del dispositivo de ICP-AES empleado en el estudio.

Los metales que se han analizado son: Al (396.152 nm), Ca (317.933 nm), Fe (259.940 nm), K (769.896 nm), Mg (279.896 nm), Na (589.592 nm), Ni (352, 454 nm), Si (251. 611), Zn (202. 551 nm) y P (214,914 nm).

Las muestras previamente al análisis han sido digeridas mediante un digestor de microondas ETHOS PLUS con control de temperatura (Figura 3-19).



Figura 3-19. Fotografía del digestor de microondas utilizado en la digestión ácida de las muestras.

Para la digestión, se han pesado unos 250 mg de muestra en un reactor de PTFE. Se añadieron 2 ml de HCl 37%, 4 ml de HNO₃ 65 %, 1 ml de HF 30 % y 1 ml de agua MilliQ. A continuación, las muestras se calentaron siguiendo un programa de digestión basado en dos etapas:

Una primera etapa de 10 minutos hasta llegar a la temperatura de 210 °C y mantenimiento a esta temperatura durante 20 minutos seguido de 20 minutos de enfriamiento.

La segunda etapa tiene por objeto la neutralización del HF, mediante 2.5 ml de H₃BO₃ al 5%. Para ello se calienta la muestra durante 10 minutos hasta llegar a 220 °C, temperatura que se mantiene durante 10 minutos más, seguida del enfriamiento de la muestra. Tras la digestión, la muestra se transfiere cuantitativamente a un matraz de 50 ml y se enrasa con agua MilliQ para ser analizada por ICP-AES.

3.3.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

La técnica de espectroscopia infrarroja es muy usada para obtener información sobre la superficie de la muestra estudiada.

La banda de infrarrojo que nos interesa para el estudio superficial de las muestras comprende números de onda entre 4000 y 200 cm^{-1} , que son los correspondientes a los estados de energía vibracional y rotacional de las moléculas. Es bien conocido que la energía cinética de una molécula libre pueda variar de manera continua, mientras que la energía asociada a los movimientos periódicos de la molécula en conjunto (vibraciones) o de sus átomos entre sí (vibraciones) no se pueden obtener valores discretos (niveles de energía cuantificados) que caractericen los estados estacionarios.

De esta forma, cuando una molécula con una energía E se pone en contacto con una radiación electromagnética de frecuencia ν , es probable que la molécula pase a un estado excitado E' siempre que cumpla:

$$\Delta E = E' - E = h \cdot \nu \quad [\text{Ecuación 3-9}]$$

Donde h es la constante de Planck.

Por otro lado, la molécula emitirá una radiación de frecuencia ν cuando pase del estado energético excitado E' al estado inicial E . De esta manera, estas absorciones y emisiones de energía corresponden a las transiciones entre los estados vibracionales y rotacionales de la molécula.

Una molécula formada por N átomos, presenta $3N$ grados de libertad, 3 de los cuales corresponden a movimientos de translación y otros tres a movimientos de rotación (2 si la molécula es lineal). Quedando $3N - 6$ ($3N - 5$ si la molécula es lineal) movimientos vibracionales, que son los llamados modos normales de vibración y van asociados a $3N - 6$ ($3N - 5$) frecuencias de vibración. Sin embargo, solo los modos de vibración que llevan asociados una variación del momento dipolar de la molécula son activos en IR.

La preparación de las muestras es una parte muy importante en el análisis de una muestra por FT-IR. La muestra a estudiar se presenta normalmente en forma de polvo, que debe convertirse en pastilla lo más fina posible con el fin de que sea transparente al haz luminoso de IR.

El método que se ha empleado para la preparación de la muestra es el método de dispersión que consiste en mezclar la muestra con KBr en una proporción 1:100 (w/w). Con la mezcla se preparara la pastilla prensando a una presión de 10^8 Pa. Una vez preparada la pastilla, se ha guardado 12 h

en el desecador. Para la realización de los experimentos de IR se ha utilizado un espectrómetro Nicolet Magna IR 560 (Figura 3-20).



Figura 3-20. Fotografía del FT-IR utilizado en los experimentos.

Las medidas de transmisión se han realizado en la región del espectro de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ con una resolución de 4 cm^{-1} y 250 scans de media, por cada espectro. Los espectros se han corregido utilizando aire del ambiente como fondo (*background*). Para cada muestra se han realizado al menos dos espectros con el fin de dar consistencia a los resultados.

3.3.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido es una técnica instrumental que encuentra gran cantidad de aplicaciones en diversos campos de la ciencia y la tecnología.

El funcionamiento del microscopio electrónico de barrido (SEM) se basa en la utilización de un haz de electrones extremadamente delgado, que bajo la acción de un juego de bobinas deflectoras, se desplaza sobre la superficie donde incide el haz de electrones primarios. Con el choque se emiten electrones secundarios, rayos X o fotones que son captados por un detector y convertidos en imágenes.

Generalmente, estos microscopios utilizan cañones termoiónicos convencionales que operan entre 5 y 50 kV, energía que corresponde a electrones con una longitud de onda entre $0,17$ y $0,07\text{ \AA}$. El haz de electrones no atraviesa la muestra, y como consecuencia la medida y el grosor de la muestra no presentan ningún inconveniente. Estos microscopios permiten operar con un gran margen de aumentos.

Los materiales de partida así como los adsorbentes preparados y los mismos saturados con H₂S han sido estudiados por microscopia electrónica de barrido. El instrumento utilizado ha sido un microscopio DMS-942, (Zeiss, Germany), equipado con un detector EDX (Link-Isis II, Oxford, UK) (Figura 3-21).

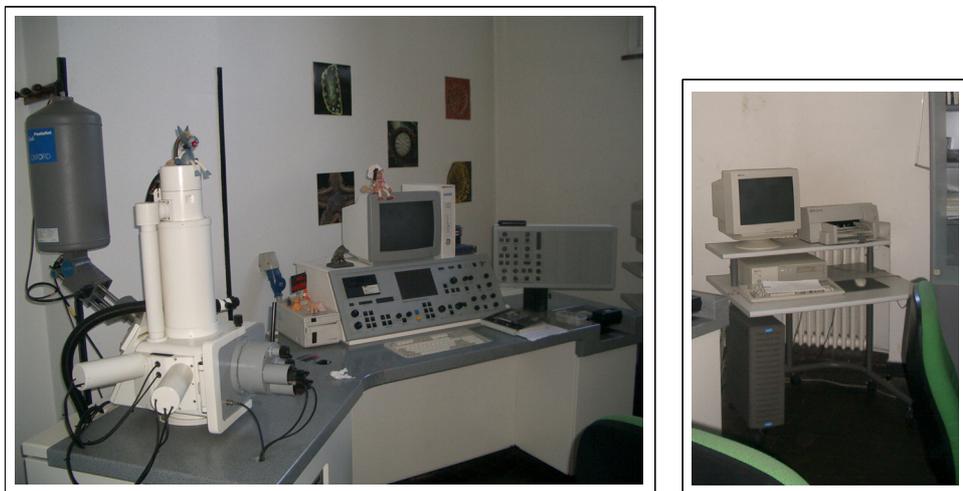


Figura 3-21. Fotografía del microscopio electrónico de barrido utilizado.

3.3.6 Determinación del contenido en cenizas

La determinación del contenido en cenizas se ha realizado siguiendo la norma Standard UNE 32004, que consiste en calentar la muestra en una mufla a 815 °C durante 1h. Por diferencia de peso entre la muestra inicial y final, se calcula el contenido de cenizas.

3.3.7 Método LTA (Low Temperature Ashing)

El método denominado LTA consiste en oxidar la materia orgánica (carbonosa) en un plasma de oxígeno, generado por radiofrecuencias (13.56 MHz). Para ello se ha utilizado un reactor EMITECH K1050X a una potencia de 100 W, con un flujo de oxígeno suficiente para mantener en el interior de la cámara una presión de 0.6 atm. En este tipo de tratamiento la temperatura de la muestra no supera los 150 °C. Se sometieron a este tratamiento aproximadamente 4 g de muestra distribuidos en dos recipientes de vidrio durante periodos de dos horas, después de los cuales la muestra se remueve con el fin de exponer la mayor superficie posible a la acción del plasma. Este procedimiento se repite hasta conseguir un peso de muestra constante.



Figura 3-22. Fotografía del equipo de LTA empleado para la realización de los experimentos.

La materia mineral separada en un LTA se encuentra prácticamente inalterada, tal y como se presenta en el material de partida. Las posibles modificaciones, tales como la formación de algunos compuestos (yeso o anhidrita), se encuentran bien establecidas y se han tenido en cuenta a la hora de interpretar los resultados obtenidos.

3.3.8 Determinación del pH

El pH se ha determinado mediante un electrodo de vidrio conectado a un pHmetro CRISON microPH 2000. Se ha pesado 1 g de muestra en base seca y se han adicionado 50 ml de agua MilliQ. Se ha mantenido la suspensión agitando durante 24 h. Tras 24 h se ha filtrado la muestra a través de filtros Whatman GF/C y se ha procedido a medir el pH de la solución sobrenadante.

3.3.9 Densidad aparente

La densidad aparente de los adsorbentes/ catalizadores se ha medido dejando caer una cierta cantidad de muestra de forma libre dentro de un tubo cilíndrico graduado y previamente pesado (ASTM D 2854) [28]. Se ha determinado el volumen que ocupa el sólido y se ha pesado. La relación/peso volumen corresponde directamente el valor de la densidad aparente. Las medidas se han realizado por triplicado y se han descartado los valores que diferían más de un 2 %.

3.3.10 Ensayo de lixiviación

Los ensayos de lixiviación se han realizado siguiendo la norma DIN 38414-S4. Se han dispuesto 100 g de materia seca en un vaso de precipitados de cuello ancho y se ha diluido la muestra con 1 L de agua MilliQ. Se ha dejado agitando durante 24 h y a continuación se ha separado el sólido del líquido mediante filtración o centrifugación. Se ha guardado el sobrenadante y el sólido se ha vuelto a mezclar con 1 L de H₂O MilliQ. Este proceso se ha repetido tres veces por cada una de las

muestras. La solución sobrenadante se ha analizado por ICP-AES, para determinar la concentración de los cationes lixiviables.

3.3.11 Especiación de los adsorbentes/ catalizadores saturados con H₂S.

Una vez realizados los ensayos de eliminación/ oxidación del H₂S, las muestras saturadas se han estudiado con el fin de determinar qué especies de azufre se encuentran en la superficie del sólido y establecer así los mecanismos de dicha eliminación.

Para realizar la especiación se ha llevado a cabo un protocolo adaptado de Lapedrix y col. [29] y McGuire y col. y [30] que consiste en:

- a) *Determinación del contenido total de azufre en la muestra agotada (S*-E) mediante análisis elemental AE.*
- b) *Extracción del azufre elemental mediante CS₂, [30]. A 0.25-5 g de muestra se ha añadido 25-100 ml de CS₂ y se ha mantenido bajo agitación durante un tiempo aproximado de 5 h. Se ha filtrado la suspensión adsorbente/ CS₂ mediante filtros Whatman GF/C y se ha reservado el sólido. Con el sobrenadante se ha realizado una extracción con H₂O desionizada a 40 °C para separar parte de los sulfuros/ sulfatos que podrían haberse disuelto con el CS₂, en el caso de que los hubiera.*
- c) *El sólido resultante de la extracción con CS₂ se ha sometido a una extracción con H₂O desionizada caliente para determinar la cantidad de S-SO₄²⁻ y S-S²⁻. La extracción se ha realizado mediante un digestor a 130-150 °C y con un volumen de H₂O desionizada de 50-100 ml. La muestra se ha digerido durante 3 h y, una vez enfriada, se ha filtrado a través de filtros Whatman GF/C. El sobrenadante se ha utilizado para determinar el contenido de S-SO₄²⁻ (cromatografía iónica) y S-S²⁻ (espectrofotometría) y el sólido resultante se ha empleado para medir el AE final con la finalidad de verificar que se ha extraído la totalidad del azufre inicial determinado por AE en la muestra agotada.*

La **determinación del azufre en forma de sulfatos (S-SO₄²⁻)** se ha realizado por cromatografía iónica, mediante un cromatógrafo iónico 761 Compact IC de Metrohm, equipado con un inyector automático 8813 Compact Autosampler. La columna utilizada es una *Metrosep A Supp 5-525*, las dimensiones de la cual son 4.0 x 250 mm. La fase móvil utilizada es de carbonato sódico/ bicarbonato con un caudal de 0,7 ml min⁻¹ (Figura 3-23).

Recta de calibrado: para preparar los patrones se ha preparado una disolución de Na_2SO_4 pesando 0.0739 g de Na_2SO_4 (previamente secado en la estufa a 103-105 °C durante 6 h) en una aproximación de 0.01 g y se ha disuelto en 500 ml de H_2O desionizada. La concentración de SO_4^{2-} en esta disolución es aproximadamente de 100 mg l^{-1} . A partir de esta disolución se preparan las soluciones patrón, agregando 0.2, 1, 2, 5, 10, 25 ml de la disolución de trabajo a 6 matraces volumétricos de 100 ml respectivamente; se enrasan con H_2O desionizada. Estas soluciones contienen aproximadamente 0.2, 1.0, 2, 5, 10 y 25 mg l^{-1} de SO_4^{2-} (*Anexo III recta de calibrado*).

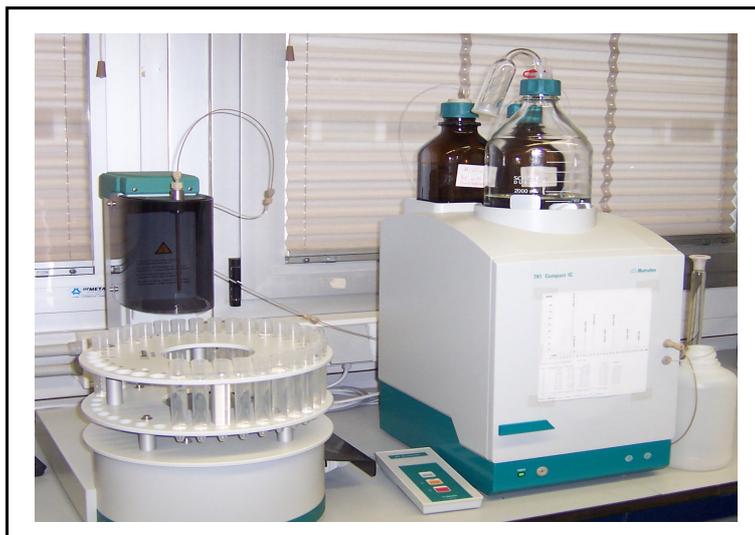


Figura 3-23. Fotografía del cromatógrafo iónico utilizado para la determinación de los sulfatos.

La **determinación del azufre en forma de sulfuros (S-S^{2-}) en solución** se ha realizado mediante el método colorimétrico de Pachmayr o azul de metileno [31]. El método consiste en atrapar el S^{2-} presente en 5 ml de muestra en forma de ZnS , mediante el contacto con una solución de $\text{Zn}[\text{CH}_3\text{COO}]_2$ al 2% (5 ml). A continuación, se añaden 2.5 ml de DPDS (sulfato de N,N-dimetil-p-fenilamina), que en medio ácido da lugar a la formación del azul de leucometileno. La posterior adición de 0.5 ml de sulfato férrico amónico (27 g l^{-1}) da lugar a la formación de una solución azulada, producida por la formación de azul de metileno, medible espectrofotométricamente a 665 nm.

Recta de calibrado: para preparar los patrones se ha preparado una solución de Na_2S pesando 0.75 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 200 ml de ácido de disolución alcalina de Cd_2SO_4 (*ver Anexo III, como preparar este reactivo*) o $\text{Zn}[\text{CH}_3\text{COO}]_2$. La concentración de S^{2-} en esta disolución es aproximadamente de 500 $\mu\text{g ml}^{-1}$. Esta disolución es inestable por lo que debe valorarse antes de preparar las soluciones de trabajo (*Anexo III cálculos y recta de calibrado*).

Una vez valorada la solución de Na₂S, se preparan inmediatamente soluciones patrón diluidas a partir de la disolución de trabajo, agregando 0.5, 1, 2, 3, 4 y 5 ml de la disolución de trabajo a 6 matraces volumétricos de 100 ml respectivamente, y se enrasan con disolución absorbadora de Cd₂SO₄ o Zn[CH₃COO]₂. Estas soluciones contienen aproximadamente 0.25, 0.50, 1.0, 1.5, 2 y 2.5 µg de H₂S ml⁻¹. A continuación, se sigue el mismo procedimiento descrito para las muestras.

3.4 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Dangcong, P., Bernet, N., Delgenes, J.P. y Moletta, R. (2000). Effects of oxygen supply methods on the performance of a sequencing batch reactor for high ammonium nitrification. *Water Environmental Research* 72, 195.
- [2] Matviya, T. M. y Hayden, R. A. (1994). Catalytic carbon U.S. patent 5,356,849
- [3] Lillo-Ródenas, M. A., Lozano-Castelló, D., Cazorla-Amorós, D. y Linares-Solano, A. (2001). Preparation of activated carbons from spanish anthracite II. Activation by NaOH. *Carbon* 39, 751-759.
- [4] Refractories; Carbon and graphite Products; Activated carbon; Advanced Ceramics. (1998). Standard Test for determination of the accelerated hydrogen sulphide breakthrough capacity of granular and pelletized activated carbon; ASTM Standard D6646-01; ASTM International: West Conshohocken, PA; Vol. 15.0.
- [5] Mikhalovsky, S.V. y Zaitsev, YU.P. (1997). Catalytic properties of activated carbons I. Gas-Phase oxidation of hydrogen sulphide. *Carbon* 35 (9), 1367-1374.
- [6] Rouquerol, F., Rouquerol, J. y Sing, KSW. (1999). Adsorption of powders and porous solids. Academic Press. London.
- [7] Gregg, S.J. y Sing, KSW. (1982). Adsorption, surface Science and Porosity: Academic Press. London and New York.
- [8] Young, DM. y Crowell AD. (1962). Physical Adsorption of gases. Butterworths Scientific Publications. London.
- [9] Rudzinski, W. y Everett, DH. (1992). Adsorption of gases on heterogeneous surfaces. Academic Press. London.
- [10] Ruthven, DM. (1984). Principles of adsorption and adsorption process. John Wiley & Sons. New York.
- [11] Oscik, J. (1982). Adsorption. John Wiley & Sons. New York.
- [12] Ross, S. y Oliver J.P. (1964). On physical adsorption. Interscience Publishers. New York.
- [13] Rodríguez-Reinoso, F. y Linares-Solano A. (1988). Microporous structure of activated carbons as revealed by adsorption methods. *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 21, 2-146. Marcel Dekker, New York.
- [14] Garrido, J., Linares-Solano A., Martín-Martínez, J.M., Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, F, y Torregrosa, R. (1987). Use of N₂ vs. CO₂ in the characterization of activated carbons. *Langmuir* 3(1), 76-81
- [15] Linares-Solano, A., Salinas Martínez de Lecea, C., Alcañiz Monge, J. y Cazorla- Amorós D. (1998). Further advances in characterization of microporous carbons by physical adsorption of gases. *Tanso* 185, 316-325.
- [16] Cazorla-Amorós, D., Alcañiz-Monje, J. y Linares-Solano, A. (1996). Characterization of activated carbon fibers by CO₂ adsorption. *Langmuir* 12(11), 2820-2824.

- [17] Cazorla-Amorós, D., Alcañiz-Monje, J., de la Casa-Lillo, M.A. y Linares-Solano, A. (1998). CO₂ as an adsorptive to characterize carbon molecular sieves and activated carbons. *Langmuir* 14 (16), 4589-4596.
- [18] Lozano-Castelló, D., Cazorla-Amorós, D. y Linares-Solano, A. (2004). Usefulness of CO₂ adsorption at 273 K for the characterization of porous carbons. *Carbon* 42 (7), 1233-1242.
- [19] Sing, KSW., Everett, DH., Haul, RAW., Moscou, L., Pierotti, RA., Rouquerol, J. y Siemieniwska, T. (1985). Reporting physisorption data for gas/ solid systems with special reference to the determination of surface area porosity. *Pure Applied Chemistry* 57, 603-619.
- [20] Brunauer, S., Emmett, PH. y Teller, EJ. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60: 309-319.
- [21] Brunauer, S. (1970). Surface Area determination. Butterworth. London.
- [22] Dubinin, M.M. (1996). Chemistry and Physics of carbon. Porous structure and adsorption properties of activated carbons. *Marcel Dekker .New York* vol 2. pp. 51-120 (ed. Walker PL).
- [23] Dubinin, M.M. (1979). Characterization of porous solids. Soc.Chem. ind. London (ed. Gregg SJ., Sing KSW, Stoeckli HF).
- [24] Dubinin, M.M. (1969). The potential theory of adsorption of gases and vapors for sorvents with energetically non-uniform surfaces. *Chem. Rev*; 60:235-241.
- [25] Garbarino, J.R. y Taylor, M.E. (1979). An inductively coupled plasma-atomic emission spectrometric method for routine water quality. *Applied Spectroscopy* 33: 220-226.
- [26] U.S. Environmental Protection Agency. (1979). Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometric method for trace element analysis of water and wastes, Washington, DC.
- [27] DIN 38 406. (1987). Bestimmung der 24 elemente Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sr, Ti, V, Zn, und Zr durch Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) (E22), Beuthe Verlag, Berlin.
- [28] Refractories; Carbon and graphite Products; Activated carbon; Advanced Ceramics. (1998). Standard Test for apparent density in activated carbon; ASTM Standard D2854; ASTM International: West Conshohocken, PA; Vol. 15.0.
- [29] McGuire, M.M., Banfield, J.F. y Hamers R.J. (2001). Quantitative determination of elemental sulphur at the arsenopyrite surface after oxidation by ferric iron: mechanistic implications. *Geochemical Transactions*, 4.
- [30] Lapedrix, E., Costentin, G., Saur, O., Lavalley, JC., Nédéz, C., Savin-Poncet, S. y Nougayrède J., (2000). Selective oxidation of H₂S over CuO/Al₂O₃: identification and roles of the sulfated species formed on the catalyst during the reaction. *Journal of Catalysis*, 189, 63-69.
- [31] American Public Health Association, American water Works Association, Water Environmental Federation. (1992). Standard methods for the Examination of Water and Wastewater. 18a ed. Greenberg, A.E., Clesceri, L.S. & Eaton, A.D. Washington D.C.

**Materiales adsorbentes
obtenidos por gasificación a
partir de lodos de distintos
orígenes**



4 MATERIALES ADSORBENTES/ CATALIZADORES OBTENIDOS POR GASIFICACIÓN A PARTIR DE LODOS DE DISTINTOS ORÍGENES

4.1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Tal y como se ha visto en la introducción, los lodos de depuradora son unos sólidos muy heterogéneos y debido a su naturaleza hay escasez de información sobre las características de estos precursores y de cómo afectan sus propiedades físico químicas sobre los materiales adsorbentes obtenidos a partir de ellos. La preparación de adsorbentes a partir de lodos y su uso con diferentes fines ha sido explorada con más o menos profundidad por varios autores [1- 14]. Una de las opciones más atractivas es el uso de estos materiales en aplicaciones de eliminación de malos olores, tal y como se ha mostrado en el *capítulo 2*.

En este capítulo se han seleccionado tres lodos procedentes de distintas depuradoras de aguas residuales urbanas, que difieren en cuanto al tratamiento de los lodos, para utilizarlos como adsorbentes/ catalizadores en la eliminación de H₂S a temperatura ambiente. Previamente, estos materiales han sido caracterizados, con el fin de determinar sus propiedades texturales y su composición química.

La eficiencia de eliminación de los adsorbentes/ catalizadores ha sido determinada en el laboratorio siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo de Materiales y Técnicas Experimentales y los valores de capacidad de eliminación obtenidos se han comparado con un carbón comercial especialmente diseñado para la eliminación del H₂S (Centaur).

Es objetivo de este capítulo incidir en la influencia del origen del lodo seleccionado como precursor sobre la capacidad final de los adsorbentes en la eliminación del H₂S a bajas temperaturas. Las especificaciones de estos precursores son poco precisas y, aun restringiéndolos a lodos procedentes de estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas (no industriales), son materiales con una gran heterogeneidad y una amplia y variada composición química.

4.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Los precursores utilizados en este capítulo son los lodos procedentes de tres estaciones depuradoras situadas en la provincia de Girona: Cassà de la Selva (C), Banyoles-Terri (B) y Lloret de Mar (L). El origen de las aguas de estas estaciones depuradoras es básicamente doméstico y el

tratamiento del agua residual incluye el tratamiento biológico aeróbico en ambas EDARs. Dos de las plantas (C y L) son del tipo de aireación extendida, con elevados tiempos de residencia que permiten la propia biooxidación de la materia biodegradable del lodo. En la Tabla 4-1 se resumen las operaciones básicas de la línea de lodos de cada una de las estaciones bajo estudio.

Tabla 4-1. Operaciones básicas de la línea de lodos de las tres estaciones depuradoras estudiadas.

	Cassà de la Selva (SC)	Banyoles-Terri (SB)	Lloret de Mar (SL)
Espesamiento	Gravedad	Gravedad	Gravedad
Estabilización	Ninguno	Ninguno	Adición Ca(OH) ₂
Acondicionamiento	Polímero orgánico	Polímero orgánico	FeCl ₃
Deshidratación	Centrífuga	Filtros Banda/ Centrífuga	Filtros prensa

Los lodos procedentes de cada una de las EDAR (SC, SB, SL) se han sometido a un tratamiento térmico de gasificación. La gasificación de las muestras se ha llevado a cabo siguiendo el protocolo descrito en el apartado de Materiales y Técnicas Experimentales (Figura 3-5 recuadro azul). Las muestras resultantes del tratamiento térmico se han denominado; SC-G, SB-G y SL-G.

Para evaluar la capacidad de eliminación del H₂S se han realizado ensayos dinámicos de adsorción de lecho fijo a altas concentraciones 1% (v/v) siguiendo la metodología descrita en el apartado de Materiales y Técnicas Experimentales. Con el fin de estudiar el efecto de la humedad en la eficiencia de eliminación del H₂S se han realizado los ensayos de eliminación humidificando las muestras previamente y sin prehumidificar.

La caracterización química de los adsorbentes/ catalizadores empleados en este estudio ha incluido la determinación del contenido en cenizas, medida de pH y, difracción de rayos X, así como la determinación del contenido en metales por espectrometría de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) y la determinación de los elementos mayoritarios (C, H, N, S y O). Los rendimientos del análisis elemental (% en peso) se han calculado aplicando la Ecuación 4-1:

$$\text{Rendimiento (\% peso)} = \frac{\% \text{ peso}]_{\text{Gasificadas}}}{\% \text{ peso}]_{\text{Lodos secos}}} \times \text{rendimiento adsorbente (\% peso)} \quad [\text{Ecuación 4-1}]$$

Finalmente, las propiedades texturales se han determinado mediante adsorción de N₂ a 77 K e intrusión de Hg. Adicionalmente, el contenido de las especies adsorbidas en la superficie del sólido

una vez saturadas se ha realizado siguiendo la metodología descrita en el apartado de Materiales y Técnicas Experimentales [15].

4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1 Caracterización química de los adsorbentes

Los tres lodos seleccionados para el estudio (SC, SB, SL) presentan diferente composición química, tal y como indica el análisis elemental y el contenido en cenizas (Tabla 4-2).

Tabla 4-2. Propiedades químicas de los lodos secos y los adsorbentes derivados de lodos gasificados.

	SECADOS			GASIFICADOS ^a		
	SC	SB	SL	SC-G	SB-G	SL-G
pH	8.05	7.32	11.21	9.73	8.08	12.27
Rendimiento (% peso)				48,2	36,1	54,1
Materia Inorgánica (% peso BS ^b)	36.47	17.67	40.20	73.23	52.13	82.57
Elementos principales (% peso BS ^b)						
C	33.73	38.94	27.71	18.5 (26.4)	34.76 (32.2)	5.09 (9.9)
N	5.01	7.21	2.30	2.15 (20.7)	5.08 (25.4)	0.05 (1.2)
H	4.84	6.63	4.84	0.88 (8.8)	1.01 (5.5)	0.41 (4.6)
S	0.66	1.33	0.45	0.37 (27.0)	0.57 (15.5)	0.62 (74.5)
O	24.77	34.91	31.30	15.08 (29.3)	17.90 (18.5)	16.61 (28.7)
Elementos Seleccionados (mg g ⁻¹)						
Si	47.0	32.0	28.3	84.0	68.0	73.08
Fe	20.1	10.9	34.4	36.1	29.6	70.39
Ca	34.2	31.8	181	56.9	87.9	342
Al	18.5	4.6	9.5	45.2	13.75	24.5
Na	1.36	3.5	0.88	2.39	8.66	1.47
Mg	5.1	4.25	4.31	9.37	11.71	8.6
K	5.8	5.8	1.48	11.05	14.3	3.67
Zn	0.59	0.32	0.35	0.93	0.74	0.60
Cu	0.28	0.19	0.15	0.35	0.41	0.35
P	14.1	26.9	8.6	25.4	70.2	13.5

^a Los valores entre paréntesis corresponden al porcentaje de elementos principales (AE) calculados a partir de la ecuación 1.

^b Base seca.

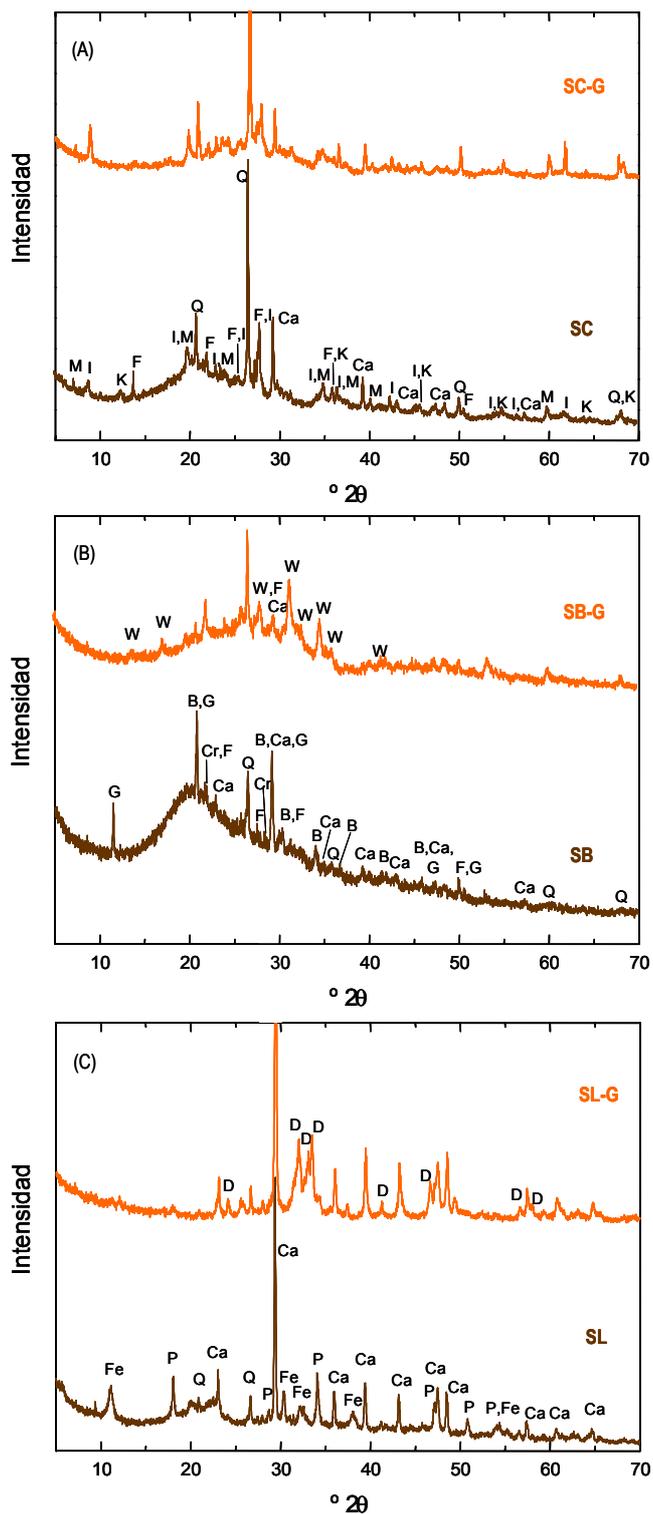
Los lodos procedentes de la depuradora de Cassà de la Selva (SC) se caracterizan por presentar el contenido en Al más elevado de los tres lodos considerados (18,5 mg g⁻¹), por lo que es esperable la presencia en cantidades significativas de feldspatos y arcillas.

En la Figura 4-1A se presenta el patrón de difracción de Rayos X correspondiente al lodo seco SC y tras haberlo sometido al tratamiento térmico de gasificación (SC-G). Las cantidades relativamente elevadas de Si, Fe, Ca, Mg y K, determinadas en el lodo original, se ven reflejadas en dichos

patrones de DRX en forma de cuarzo y calcita. Existen otros picos también en cantidades significativas (inferior al 1- 3 % en peso) de feldespatos de sodio y calcio (albita y anortita), illita y esmectita. Estas reflexiones indican que el lodo SC es rico en sedimentos, hecho que se asocia a una importante contribución de los sólidos recogidos durante el tratamiento primario. Si bien el proceso de tratamiento de los lodos es similar para SC y SB (Tabla 4-1) sus composiciones elementales y mineralógicas son diferentes. El lodo SB presenta casi el doble del contenido en C y N determinado en SC, mientras que el contenido en Al de SB es la mitad del determinado en SC (Tabla 4-2 y Figura 4-1). La causa de estas diferencias se atribuye al tratamiento secundario de las aguas residuales. Las estaciones depuradoras de Cassà (C) y Lloret (L) son del tipo de aireación extendida, hecho que implica tiempos de residencia largos y por tanto lodos con composiciones más pobres en materia orgánica que en el caso de Banyoles (B).

La materia orgánica es la responsable del pronunciado pico que aparece en torno a $20^\circ 2\theta$ en el patrón de difracción de SB (Figura 4-1B). Además, en el caso de SB, el tratamiento secundario podría ser el responsable del relativamente elevado contenido en fósforo que presenta el lodo seco en comparación con los otros. La alta concentración de O_2 disuelto y el elevado pH en los tanques de aireación conllevan a la formación de lodos ricos en P, a través de la precipitación de iones de HPO_4^{2-} como hidroxiapatitas u otras formas cristalinas de fosfatos de calcio [16]. Adicionalmente, el patrón de difracción revela la presencia de elevadas e importantes cantidades de brushita ($CaPO_3(OH) \cdot 2H_2O$) en SB (Figura 4-1B). El yeso presente en la fracción de materia inorgánica de SB (Figura 4-1B) podría ser el causante de la elevada concentración de azufre en el lodo SB con respecto a los otros dos (Tabla 4-2).

El rasgo distintivo del lodo SL frente a los otros dos lodos (SC y SB) es el elevado contenido en calcio ($> 340 \text{ mg g}^{-1}$) consecuencia directa del tratamiento de estabilización al que ha sido sometido (Tabla 4-1). La adición de $Ca(OH)_2$ conlleva la formación de lodos con un fuerte carácter básico, con valores típicos de $pH > 11$ (Tabla 4-2). El análisis de los patrones de DRX revela la presencia de cantidades importantes de hidróxido de calcio, además de precipitados de calcita originados posiblemente durante el proceso de estabilización del mismo (Figura 4-1C). Por otro lado, las cantidades típicas de $FeCl_3$ adicionadas son inferiores a las de hidróxido de calcio (unos $40 \text{ mg de } FeCl_3 \text{ por g de lodo}$) [26]. El medio altamente básico ($Ca(OH)_2$) y la presencia de $FeCl_3$ dan lugar a la formación de compuestos de $Fe(OH)_3$ insolubles, los cuales precipitan en forma de sólidos blandos y esponjosos no cristalinos. Por consiguiente, en los patrones de DRX sólo se han detectado los carbonatos mixtos de calcio y hierro hidratados que son cristalinos (Figura 4-1C).



LEYENDA: B, Brushita; Ca, Calcita; Cr, Cristobalita; D, Ferrita di calcica; F-Na-Ca, Feldespatos (albita, anortita); Fe, Carbonato mixto de hierro y calcio hidratado; G, yeso; I, illita; K, Kaolinita; M, Montmorillonita; P, Portlandita; Q, Cuarzo; W, Whitlockita.

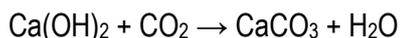
Figura 4-1. Patrones de difracción DRX de las muestras bajo estudio; A) serie SC; B) serie SB; C) serie SL.

Durante el tratamiento térmico de gasificación la volatilización parcial de la materia orgánica conlleva un incremento en la fracción inorgánica de los materiales obtenidos (SC-G, SB-G y SL-G) alcanzando valores del 50-80 % según el lodo de partida (Tabla 4-2). Tal y como se presenta en la Tabla 4-2, la concentración de metales determinada en los materiales gasificados es más del doble de la determinada en los lodos secos.

En función de las características del lodo seco, se han llegado a obtener contenidos en cenizas superiores al 80 % tras el tratamiento térmico de gasificación. Los rendimientos obtenidos oscilan en torno al 36- 54% (Tabla 4-2). A pesar de que el tratamiento térmico sobre SB presente un bajo rendimiento, los rendimientos de C, N y H (Ecuación 4-1) correspondientes a SB-G son mayores que los obtenidos para SC-G y SL-G. Estos resultados concuerdan con el conocido papel de la materia inorgánica que actúa como catalizador en la volatilización de la materia orgánica durante el tratamiento térmico de biomasa y de carbones en general [18-20]. En particular, en el caso del lodo SL, el elevado contenido en Ca podría ser el causante/ catalizador que potenciara la evolución de la materia carbonosa durante el tratamiento térmico de gasificación (Tabla 4-2) [20, 21].

En la Figura 4-1 se presentan las transformaciones de la materia mineral en los lodos secos tras el tratamiento térmico. Los principales cambios en la materia mineral producidos por el tratamiento térmico se deben a la pérdida de agua de cristalización de los compuestos hidratados presentes en los lodos de partida, y adicionalmente a la descomposición última del mineral. Por ello, la brushita ($\text{CaPO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) presente en SB evoluciona a whitlockita ($\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$) en SB-G, mientras que el yeso desaparece (Figura 4-1B). Además, los picos característicos de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) presentes en SL, así como los correspondientes carbonatos mixtos de calcio y hierro hidratados ($\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), desaparecen en el patrón de difracción de SL-G (Figura 4-1C).

Por otro lado, varios minerales sobre todo aquellos asociados con los lodos primarios (arcillas, feldespatos, y sílices), permanecen inalterados bajo las condiciones de gasificación empleadas. Por consiguiente, las transformaciones minerales del lodo SC original son mínimas (Figura 4-1A). La calcita, tendría que incluirse en el grupo de los minerales “térmicamente estables”, puesto que se ha detectado su presencia (CaCO_3 , su principal reflexión a $29.5^\circ 2\theta$) en los patrones DRX de todas las muestras gasificadas. La presencia de pequeñas cantidades de CO_2 puede cambiar la temperatura de descomposición de CaCO_3 (500 °C) a valores más elevados [22]. En el caso particular de SL, en el cual se detectan por DRX cantidades importantes de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, puede tener lugar la siguiente reacción de carbonatación:



Con $\Delta H_i = -69 \text{ kJ mol}^{-1}$ y -74 kJ mol^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y $700 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente [22]. Las bandas de hidróxido de calcio no se presentan en los difractogramas de SL-G (Figura 4-1C). Sin embargo, los picos de difracción correspondientes al óxido mixto de Ca y Fe ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) se detectan perfectamente. La relevancia de este compuesto en el proceso de eliminación del H_2S se revisará más adelante, en el apartado de determinación de la capacidad de eliminación del H_2S .

Las particulares transformaciones que han tenido lugar durante el tratamiento térmico de gasificación han afectado claramente a la lixiviación de los aniones y cationes presentes en estos materiales. Los ensayos de lixiviación se han llevado a cabo siguiendo la norma alemana DIN 38414-S4. Los resultados obtenidos se representan en la Tabla 4-3. Los metales con mayores concentraciones son: Aluminio (Al), Calcio (Ca), Cobre (Cu), Hierro (Fe), Potasio (K), Magnesio (Mg), Sodio (Na), Silicio (Si) y Zinc (Zn).

Tabla 4-3. Pruebas de lixiviación realizadas según la norma DIN 38414-S4 sobre las muestras SC, SB y SL y las mismas tras la gasificación.

Metales (mg. Kg ⁻¹)	SC	SC-G	SB	SB-G	SL	SL-G
Al	30.4	12.4	4.5	2.3	43.2	24.5
As	nd	nd	nd	nd	nd	nd
B	0.8	5.1	22	16.3	3.5	nd
Ca	1664	1399	2061	343	9015	3295
Cd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Co	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Cr	0.1	nd	2.3	1.6	nd	nd
Cu	7.1	nd	17.1	1.3	49.2	nd
Fe	21.2	nd	13.5	11	5.3	nd
K	2665	308	3004	2561	256	219
Mg	579	320	1317	60	0.4	nd
Na	647	241	1904	971	271	83
Ni	0.2	0.2	3.8	0.1	0.6	0.2
Se	1.6	nd	0.9	nd	nd	0.1
Si	78	2.4	14.4	9.2	6.4	1.4
Zn	6.5	0.1	26.7	0.7	1.7	0.2

nd: No detectado

A excepción de los metales alcalinos, los alcalino-térreos y el silicio, el resto de metales investigados presentan un índice de lixiviación que se encuentra por debajo los límites de detección del ICP-AES (Tabla 4-3). Los resultados indican que la lixiviación de los cationes en los lodos secos

es significativamente superior a la de los mismos tratados térmicamente, a pesar de que durante el tratamiento térmico ha habido un incremento de la fracción inorgánica en todas las muestras (Tabla 4-2). Tal y como apuntan varios autores [23, 24] los tratamientos térmicos disminuyen el porcentaje de lixiviación de los cationes dando lugar a la formación de compuestos menos solubles.

Estos resultados de lixiviación (Tabla 4-3) pueden interpretarse parcialmente, en base a los resultados de DRX (Figura 4-1). Así, la formación de illita explicaría la importante lixiviación del K tras el tratamiento térmico de SC. En el caso de SB, la lixiviación del Ca, Mg y Na se ve claramente afectada por el tratamiento térmico. Con respecto al comportamiento del Na, las diferencias observadas entre el lodo seco y el mismo gasificado pueden asociarse a la formación de silicatos con Na (albita). La formación de la whitlockita podría ser la responsable de la reducción de la lixiviación de Ca y de Mg, en la muestra SB-G, con la consiguiente desaparición de la brushita.

Finalmente, en el caso de SL, el comportamiento de lixiviación del Ca en comparación con SL-G podría relacionarse con la transformación del Ca (OH)₂ (portlandita) soluble a otros compuestos de menor solubilidad como calcita y esredrobolskita (óxido mixto de calcio y hierro).

4.3.2 Caracterización textural de los adsorbentes

A parte de la composición química, otra propiedad esencial relacionada con la adsorción es la textura de los materiales. La Tabla 4-4 presenta los parámetros texturales más relevantes de los materiales obtenidos por gasificación, calculados a partir de las isotermas de adsorción de N₂ y mediante intrusión de Hg.

Tabla 4-4. Propiedades físicas más relevantes de los adsorbentes obtenidos por gasificación de lodos de diferentes orígenes (SC, SB, SL) a 700 °C.

	SC-G	SB-G	SL-G
S _{BET} (m ² g ⁻¹) *	55 (4)	45 (11)	12 (8)
Volumen de poros (cm ³ g ⁻¹)	0,35	0,26	0,65
Microporos (<2 nm) ^a	0,02	0,02	0,01
Mesoporos (2-50 nm) ^a	0,02	0,01	0,03
Mesoporos (5.5-50 nm) ^b	0,03	0,01	0,02
Macroporos (50- 12 103 nm) ^b	0,30	0,24	0,61
Densidad aparente (cm ³ g ⁻¹)	0,52	0,41	0,58

^a DFT, ^b Intrusión de Hg, * Los valores entre paréntesis corresponden al material agotado

Las áreas superficiales determinadas a partir del método de BET (S_{BET}) revelan que los lodos secos (SC, SB y SL) en ningún caso presentan porosidad. Sin embargo, el tratamiento térmico de estos lodos permite un cierto desarrollo de la porosidad a través de la eliminación de los volátiles durante el proceso.

El desarrollo de la porosidad en SL es considerablemente inferior al obtenido en los lodos SC y SB, hecho esperable si asumimos que la fracción carbonosa contribuye extensivamente en la porosidad de los adsorbentes carbón-mineral (contenido en cenizas SL ($> 80\%$)) (Tabla 4-2) [25]. Bajo este supuesto es sorprendente que el desarrollo de la porosidad de SC-G sea comparable al de SB-G, puesto que sus contenidos en materia inorgánica son bastante diferentes (Tabla 4-2).

Adicionalmente, cabe destacar que la fracción carbonosa de cada uno los lodos estudiados hasta el momento, presenta una naturaleza muy distinta. En el caso de SC-G, la observación por SEM pone de manifiesto la presencia de una cierta cantidad de partículas carbonizadas de origen lignocelulósico (Figura 4-2). El desarrollo de porosidad en este tipo de partículas debería ser mayor que el correspondiente a los residuos polipeptídicos [26].

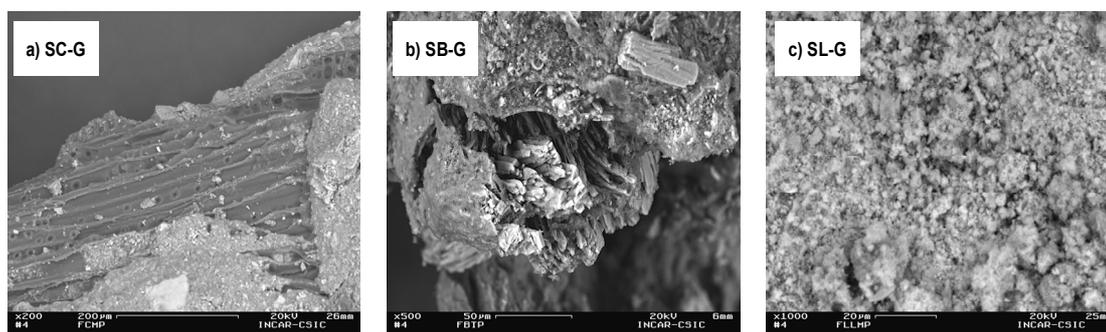


Figura 4-2. Fotografías de SEM a) SC-G, b) SB-G y c) SL-G

En todas las muestras estudiadas el volumen de macroporos ($d > 50$ nm) supera los valores correspondientes a mesoporos y microporos (Tabla 4-4). Los análisis realizados demuestran que la distribución de macroporos, medida mediante intrusión de Hg, corresponde al promedio de la medida de los intersticios existentes entre las partículas del material tratado térmicamente, tal como se deduce en las observaciones realizadas por SEM. La gran cantidad de macroporos en SL-G en comparación con SC-G y SB-G sería por tanto consecuencia directa del pequeño tamaño de los agregados que constituyen el mismo, tal y como puede observarse en las micrografías presentadas en la Figura 4-2.

4.3.3 Determinación de la capacidad de eliminación

En un primer lugar se ha determinado la actividad de los lodos de partida en el proceso de adsorción/ oxidación del H₂S previa humidificación [27, 28]. Los ensayos con las muestras gasificadas también se han realizado sin humidificación previa de las muestras para corroborar las ventajas de la humidificación previa en este tipo de materiales carbonosos.

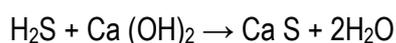
Las curvas de ruptura y las eficiencias de eliminación obtenidas para los lodos SC, SB y SL previamente humidificados y los adsorbentes/ catalizadores (SC-G, SB-G y SL-G) también prehumidificados y sin prehumidificar se presentan en la Figura 4-3. Los correspondientes valores de la capacidad de eliminación (x/M , mg de H₂S g⁻¹ de adsorbente) determinados en estos materiales se encuentran resumidos en la Tabla 4-5.

Tabla 4-5. Valores específicos de capacidad de eliminación de H₂S (x/M , mg H₂S por g⁻¹ de adsorbente).

ORIGEN LODOS	SECADO + Pre-H ^a	GASIFICADO	GASIFICADO + Pre-H ^a
SC	1.5	23	39
SB	< 1	30	40
SL	18	62	131

^a Humidificación previa

Los experimentos de adsorción de H₂S llevados a cabo con los lodos originales SC y SB (líneas grises en la Figura 4-3) han demostrado la escasa eficiencia de eliminación de estos materiales secos, mientras que los resultados obtenidos con el lodo de partida SL (Tabla 4-5) son remarcables, teniendo en cuenta que es el lodo que presenta un contenido en materia mineral más elevado (Tabla 4-2). El elevado carácter básico, particular de este lodo (SL), puede ser el responsable de la capacidad de retención obtenida. En particular el Ca(OH)₂ remanente en el lodo (Figura 4-1C) puede neutralizar cantidades estequiométricas de H₂S a través de una reacción ácido-base convencional:



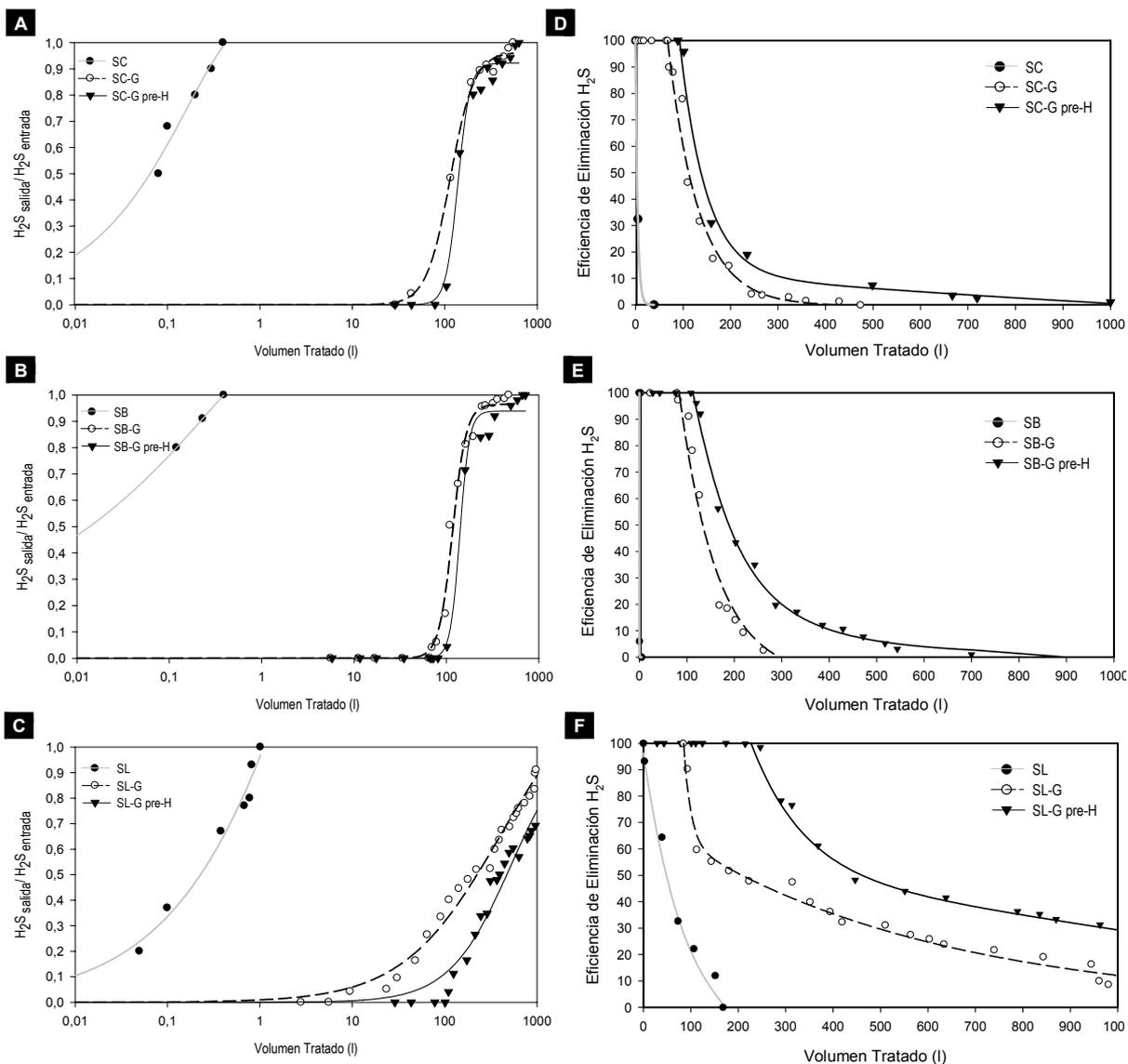


Figura 4-3. Curvas de ruptura (izquierda) y de eficiencia de eliminación (derecha) obtenidas mediante los ensayos de eliminación en continuo de H_2S de los lodos originales (SC, SB y SL) humidificando previamente el lecho (líneas grises), derivados de lodos (SC-G, SB-G y SL-G) (líneas discontinuas) y los mismos sin humidificación previa del lecho (líneas continuas). A, D) Serie **SC**, B, E) Serie **SB**, C, F) Serie **SL**.

Considerando la capacidad de eliminación alcanzada con este lodo (SL) serían necesarios 40 mg de $Ca(OH)_2$ por g de lodo, cantidad que resulta sustancialmente inferior al contenido en Ca determinado por ICP-AES (Tabla 4-2).

Tras el tratamiento térmico, los materiales presentan unas capacidades de eliminación muy superiores a las obtenidas con los lodos no tratados. Las eficiencias de eliminación de los adsorbentes/ catalizadores (líneas discontinuas de la Figura 4-3) son máximas al tratar hasta 100

litros de aire húmedo con una concentración de 10.000 ppmv de H₂S. En otras palabras, son capaces de operar hasta 40 minutos, dando una concentración a la salida de la columna por debajo del límite de detección. A partir de este punto la eficiencia de SC-G y SB-G decrece con respecto a SL-G, alcanzando el agotamiento en 120 minutos o, equivalentemente, tras tratar 300 litros de H₂S al 1 % en aire húmedo.

La curva de ruptura que presenta SL-G difiere de las otras dos (Figura 4-3C): tras el inicio del experimento y durante unos 40 minutos se produce el máximo de adsorción, a continuación la eficiencia de eliminación decrece hasta el 60 % y después se produce un incremento gradual de la concentración hasta que la concentración de la salida se equipara a la de entrada. La saturación de la columna tiene lugar en torno a los 1000 litros de H₂S al 1 % en aire húmedo, que corresponde a unas 750 veces el volumen del adsorbente/ catalizador en la columna. En consecuencia, los valores de capacidad de eliminación obtenidos con este adsorbente SL-G duplican los valores alcanzados mediante SC-G y SB-G (Tabla 4-5).

Los resultados recogidos en la Figura 4-3 y la Tabla 4-5 confirman una mejora importante en los valores de capacidad de eliminación de los adsorbentes/ catalizadores cuando las muestras se han sometido previamente a humidificación. Dicho efecto se observa de forma muy pronunciada en la muestra SL-G. Los valores de x/M de las muestras humidificadas previamente se sitúan en torno a los 40 mg g⁻¹ para las muestras SC-G y SB-G y en torno a los 130 mg g⁻¹ para SL-G. Tal y como se encuentra en la bibliografía [27, 28] se vuelve a demostrar que la presencia de agua tiene una clara y fuerte influencia en la cantidad de H₂S, que puede adsorber un adsorbente/ catalizador. Algunos autores sugieren que la reacción del H₂S con el adsorbente tiene lugar en la película de agua que se forma en torno al sólido, en la cual el H₂S se disuelve y reacciona con el O₂ químicamente adsorbido [28]. Por otro lado, también se confirma que los materiales con pH elevados (> 7), resultan más eficientes dado que la disociación del H₂S se produce en la fase acuosa [27].

Aunque la comparación directa no es posible debido a las diferentes condiciones experimentales empleadas por los diferentes autores en la bibliografía, los valores de x/M obtenidos por los adsorbentes/ catalizadores derivados de lodos previa humidificación (Tabla 4-5) se sitúan en el mismo rango que los valores de capacidad de eliminación descritos por Bagreev y col. [9, 14]. No obstante, con el fin de proveernos de una referencia consistente, se ha llevado a cabo el ensayo de adsorción de H₂S bajo las mismas condiciones establecidas para los lodos, con un carbón activado catalítico, Centaur (Chemviron Carbon). Dicho material presenta un área superficial relativamente

elevada, con un valor de S_{BET} de $851 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y una elevada microporosidad ($V_{DR} \text{ N}_2$ $0,43 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y $V_{DR} \text{ CO}_2$ $0,33 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). El análisis elemental (AE) revela un relativamente alto porcentaje de C y N (88.9 % y 0.98 % respectivamente), 0.24 % de H y no se ha detectado azufre.

En la Figura 4-4a y b se presentan las curvas de ruptura y en la Figura 4-4c y d las eficiencias de eliminación obtenidas para el Centaur previamente humidificado y sin prehumidificar.

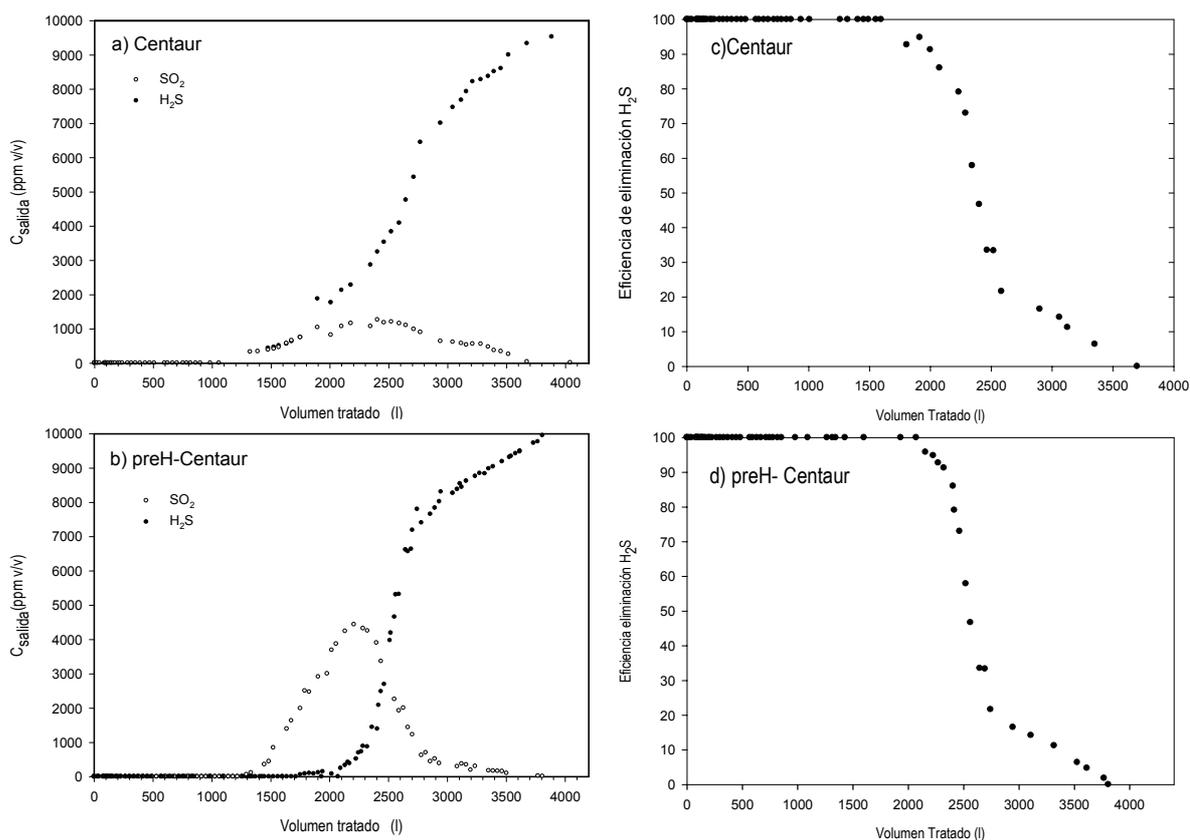


Figura 4-4. Curvas de ruptura (izquierda) y curvas de eficiencia de eliminación (derecha) obtenidas para el carbón activado comercial Centaur.

Siguiendo la misma metodología aplicada a los adsorbentes derivados de lodos, se ha calculado la capacidad de eliminación (x/M , $\text{mg H}_2\text{S g}^{-1}$) a partir de las curvas de ruptura. Los valores obtenidos se sitúan en torno a los 350 mg g^{-1} para los ensayos sin previa humidificación del lecho, alcanzando valores de hasta 450 mg g^{-1} en los ensayos realizados con humidificación previa del lecho de adsorción.

Los valores obtenidos de x/M para el carbón comercial Centaur confirman la viabilidad en términos de capacidad de retención de reutilizar los lodos como adsorbentes/ catalizadores económicos para eliminar H_2S de un corriente de gas residual.

4.3.4 Balance de las especies de azufre en los adsorbentes/ catalizadores saturados

Con el fin de profundizar en el mecanismo de eliminación del H_2S en la superficie de estos sólidos se ha realizado el estudio de las especies de azufre presentes en la superficie de los adsorbentes tras la saturación.

La especiación se ha llevado a cabo sobre las muestras gasificadas previamente humidificadas tras la saturación. Durante dichos ensayos cabe destacar que no se ha detectado ningún componente gaseoso distinto del H_2S (tal como SO_x). De forma adicional, esta observación se confirma por la concordancia entre la cantidad de azufre eliminada calculada a partir de los datos de columna (Figura 4-3) y el contenido total de azufre incorporado en el sólido tras la oxidación del H_2S medido mediante análisis elemental (Figura 4-5).

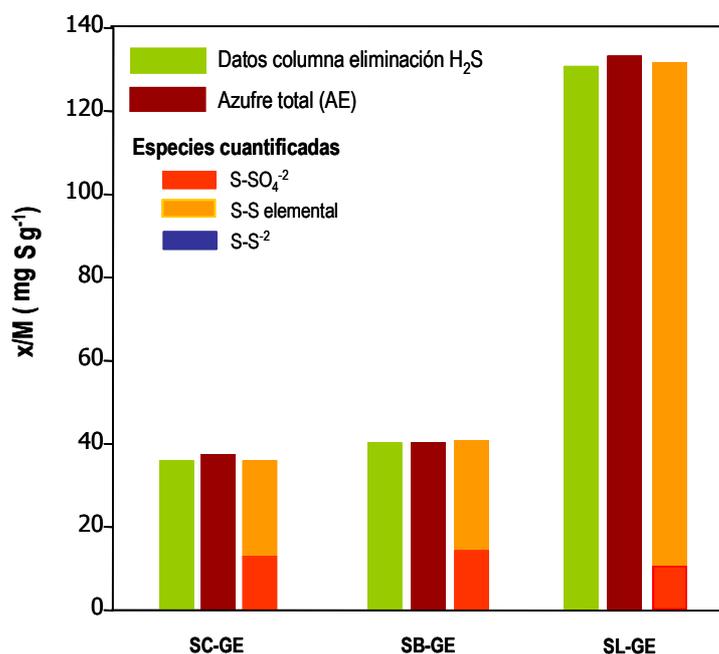


Figura 4-5. Balance y especiación de azufre de las muestras saturadas (SC-GE, SB-GE y SL-GE), previamente humidificadas (expresado en mg de S por g⁻¹ de adsorbente)

Es esperable que el azufre incorporado al sólido se encuentre mayoritariamente en forma de sulfuros, (por reacción del H_2S con óxidos metálicos) y/o como sulfatos o azufre elemental en el caso de mediar procesos catalíticos (Figura 4-6).

Los balances de azufre realizados sobre las muestras saturadas (Figura 4-5) muestran que el total de especies de azufre cuantificadas y el sumatorio de las especies de azufre detectadas por AE no difieren en ningún caso en más de un 5 %. En particular, hay una desviación de 4.9 %, 2.2 % y 1.2 % de azufre depositado en el sólido, medido por AE en las muestras SC-GE, SB-GE y SL-GE, respectivamente. Tal y como se observa en la Figura 4-5, el S-S_{el} es la especie predominante en todos los adsorbentes/ catalizadores estudiados tras el ensayo de H_2S . El S-SO₄²⁻ es otra de las especies que se ha encontrado en concentraciones importantes, mientras que en ningún caso se ha detectado S-S²⁻ en las muestras saturadas analizadas derivadas de lodos.

$$\left(\frac{x}{M}\right)_{columna} = \left(\frac{x}{M}\right)_{AE} + \left(\frac{x}{M}\right)_{SO_2}$$

$$\left(\frac{x}{M}\right)_{S_{elemental}} + \left(\frac{x}{M}\right)_{SO_4^{2-}} + \left(\frac{x}{M}\right)_{S^{2-}}$$

Figura 4-6. Balance de las especies de azufre que se ha llevado a cabo con los adsorbentes/ catalizadores derivados de lodos y los carbones comerciales estudiados una vez saturados.

Los resultados son indicativos de que el mecanismo de eliminación del H_2S en este tipo de materiales es esencialmente la oxidación catalítica. Cabe destacar que, en el caso de SL-GE, ha habido una conversión catalítica selectiva a azufre elemental (> 90 %), mientras que en el caso de SC-GE y SB-GE esta selectividad se ha reducido al 51,7 % y 66,4 %, respectivamente.

Los patrones de DRX de la muestra saturada SL-GE con respecto a SL-G (Figura 4-7) revelan la presencia de cristales de α -azufre, picos de difracción prácticamente inapreciables en los patrones de SC-GE y SB-GE (Figura 4-7) puesto que dicha técnica permite la detección de compuestos que se encuentren en concentraciones superiores al 1-5 %.

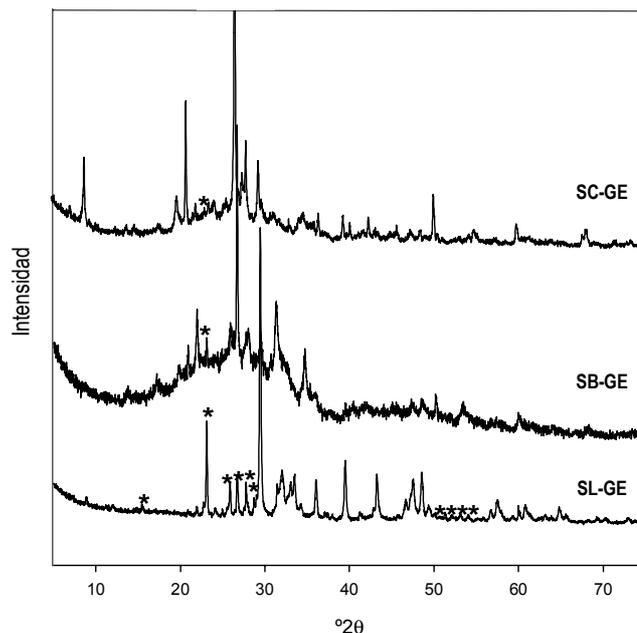


Figura 4-7. Patrón de difracción DRX de la muestra SC-GE, SB-GE y SL-GE. Los picos señalados con un asterisco corresponden a las principales reflexiones de azufre elemental (S_8).

El estudio de las muestras por SEM/EDX ha mostrado que la deposición de azufre elemental en la superficie de los sólidos adsorbentes es diferente en cada uno de ellos (Figura 4-8). En el caso de SC-GE y SB-GE las fotografías de SEM indican la presencia de depósitos de azufre localizados, mientras que para SL-GE las señales de azufre se detectan a lo largo de toda la superficie, indicando que el S_{el} se encuentra uniformemente distribuido en toda la superficie del sólido.

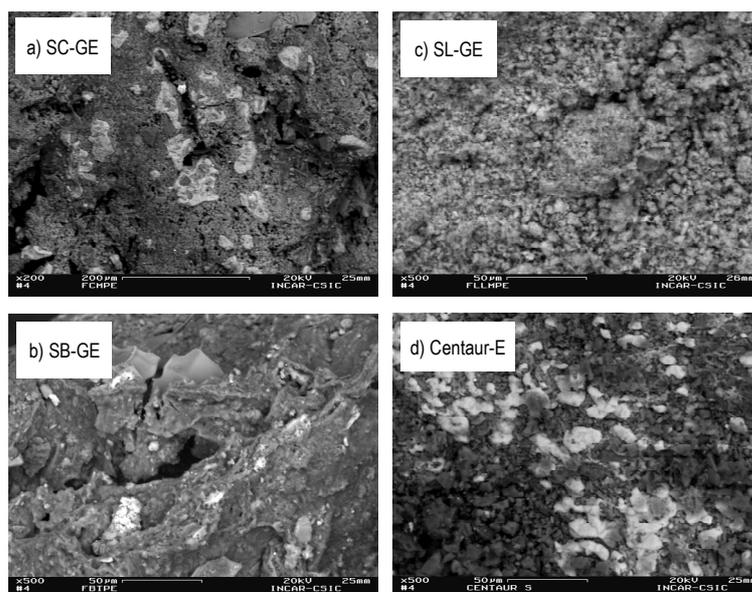


Figura 4-8. Fotografías de SEM de las muestras Pre-H saturadas: a) SC-GE, b) SB-GE, c) SL-GE, d) Centaur-E

Las diferencias en las capacidades de eliminación obtenidas con estos tres materiales adsorbentes derivados de lodos podrían explicarse en base a las características de los adsorbentes/ catalizadores, que al mismo tiempo podrían estar relacionadas con los cambios fisicoquímicos que tienen lugar durante el tratamiento térmico de los lodos secos. Para establecer un mecanismo final de las todas las transformaciones que han sufrido las diferentes muestras hay que tener en cuenta varias evidencias experimentales en este tipo de materiales.

De los resultados presentados en el presente capítulo parece evidente que dos de los materiales derivados de lodos SC-G y SB-G presentan un comportamiento muy parecido, a pesar de las diferencias importantes existentes en la composición química y mineralógica de los lodos de partida. Durante el tratamiento térmico, estos dos lodos han desarrollado una cierta microporosidad (Tabla 4-4) que, como se mencionó anteriormente, podría asociarse a la parte carbonosa del adsorbente/ catalizador.

La presencia de partículas ricas en carbono en las muestras SC-G y SB-G se ha confirmado mediante SEM/EDX. Este material carbonoso algo activado parece ser el responsable de la capacidad de eliminación que presentan estos materiales (SC-G y SB-G) por lo que los depósitos de azufre elemental que se han observado por SEM (Figura 4-8a y b), podrían estar asociados a estos centros de carbono. Esta hipótesis se sostiene en base a varias observaciones:

- La saturación de las muestras SC-G y SB-G va acompañada de una importante y drástica reducción de S_{BET} (Tabla 4-5). El análisis de la distribución de poros de las muestras SC-G y SB-G (Figura 4-9) muestra el colapso de los microporos con radios de aproximación de 1 nm. Esta particular distribución de los poros, parece ser la óptima para la eliminación catalítica del H_2S en carbones activados [29].
- El medio alcalino de estos materiales podría además favorecer la adsorción del H_2S .
- El nitrógeno remanente en las muestras SC-G y SB-G aproximadamente un 2 % y un 5 % respectivamente (Tabla 4-2), también podría ser constituyente de fracciones/ partes ricas en carbono, dado que los compuestos de nitrógeno inorgánicos son muy inestables con la temperatura. En otras palabras, la parte carbonosa de estos materiales se podría comparar con los carbones activos ricos en nitrógeno, los cuales son bien conocidos por su especial actividad en la eliminación del H_2S . Esto explicaría la falta de selectividad de estos dos lodos en la oxidación de H_2S [14, 30].

Por otro lado, en el caso del adsorbente/ catalizador SL-G, la influencia de los parámetros texturales en la oxidación del H₂S es casi despreciable. Tal y como se ha mencionado anteriormente, el bajo contenido en materia orgánica y por tanto el elevado contenido en materia mineral (por encima del 80 % Tabla 4-2) se corresponden perfectamente con el bajo contenido en C, N e H determinados por AE y la baja microporosidad (Tabla 4-5 y Figura 4-9).

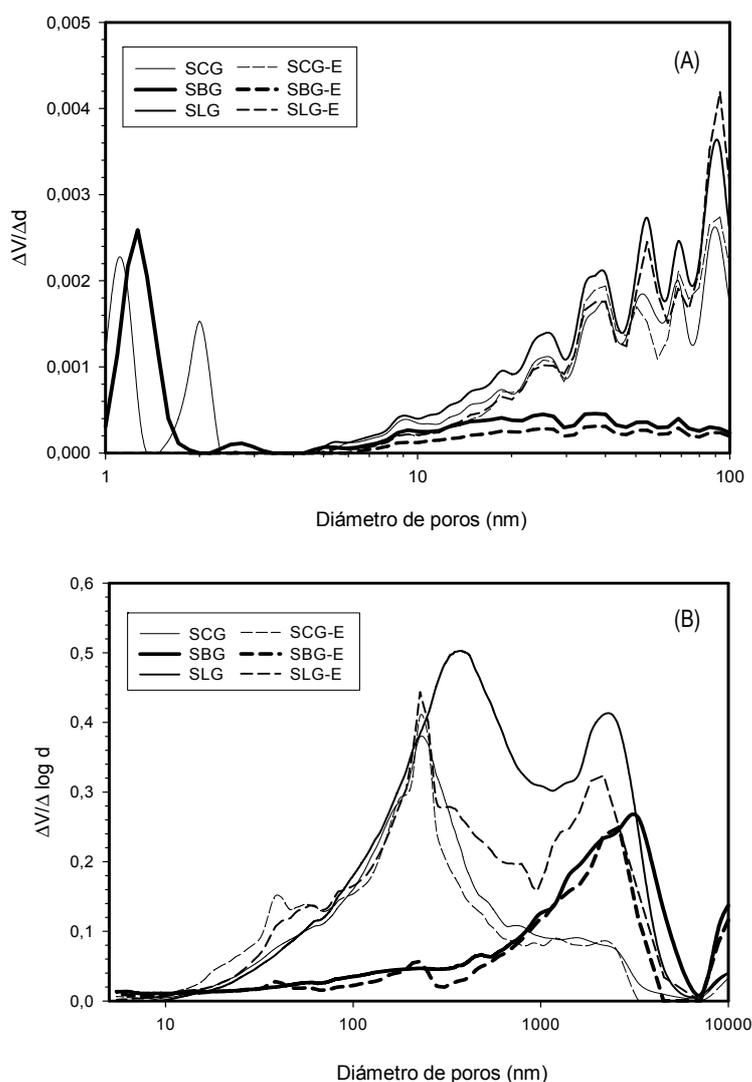


Figura 4-9. Distribución de poros de los materiales derivados de lodos (líneas continuas) y los mismos saturados previamente humidificados (líneas discontinuas). A) Aplicación del método DFT, adsorción de N₂ a -196 °C, B) Intrusión de Hg.

La elevada capacidad de eliminación de este adsorbente/catalizador (SL-G) es atribuible a la formación de especies activas durante el tratamiento térmico de SL. Es probable que la formación de la ferrita dicálcica sea la responsable de las elevadas capacidades de eliminación determinadas para este adsorbente/ catalizador.

La actividad catalítica de este óxido mixto de calcio y hierro ha sido descrita recientemente [31, 32]. La actividad catalítica específica de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ es dependiente de la temperatura, parámetro que esta relacionado con la mejora de la estructura cristalina de la ferrita dicálcica, cuya máxima actividad catalítica se ha descrito tras calcinación a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [31]. La elevada selectividad observada en la muestra SL-G también coincide con el importante y crucial papel que juega la ferrita dicálcica en la oxidación del H_2S . De este modo, parece ser que el mecanismo de oxidación se dirige a la formación de puntos de mediación de carga (en este caso, el mecanismo redox involucra las especies de Fe^{3+} y S^{2-}) de forma más favorable que la propia activación del O_2 en la superficie del sólido, puesto que no se han determinado especies oxigenadas (sulfatos) [33]. Eso, explicaría la elevada dispersión del azufre elemental en la superficie del SL-G saturado.

Para el carbón comercial utilizado como referencia, Centaur (Chemviron Carbon) también se ha realizado el balance de las especies de azufre adsorbidas tras el ensayo de adsorción de H_2S con el fin de profundizar en el mecanismo de eliminación para este tipo de carbones activados enriquecidos con nitrógeno, bajo las condiciones empleadas para los lodos. Al contrario que las muestras derivadas de lodos, en este caso si que se ha detectado a la salida de la columna la presencia de SO_2 como especie resultante de la eliminación del H_2S (Figura 4-4). La cantidad de azufre en forma de SO_2 detectada en el efluente de la columna se ha calculado por integración del área bajo la curva de la evolución de dicho compuesto aplicando la Ecuación 4- 2.

$$\frac{x}{M} \Big|_{\text{S-SO}_2} = \frac{Q \times MW}{w \times V_M} \left(\int_0^{t_s} c_{\text{SO}_2}(t) dt \right) \quad \text{[Ecuación 4-2]}$$

Donde Q es el flujo de entrada en la columna (m^3s^{-1}), w es el peso de adsorbente introducido en la columna (g), MW es el peso molecular del SO_2 ($64\text{ mg S-SO}_2\text{ mmol}^{-1}$), V_M es el volumen molar ($22,4\text{ ml mmol}^{-1}$), $c(t)$ concentración a la salida de la columna (ppmv) y t_s es el tiempo de saturación del lecho.

Los resultados presentados en la Figura 4-10 muestran los valores de capacidad de eliminación obtenidos con las muestras previamente humidificadas y sin humidificar. Observando los valores de

capacidad de eliminación determinados a partir de los ensayos de columna, vemos que existe una perfecta correlación con los resultados de azufre total determinados a partir del AE. Por otro lado, el sumatorio de las especies cuantificadas (sulfatos, azufre elemental, azufre recalcitrante) también coincide con los valores de columna y los determinados por AE, añadiendo en cada caso la fracción de S-SO₂ determinada en el efluente de la columna. De nuevo, para este carbón tampoco no supera el 5 %.

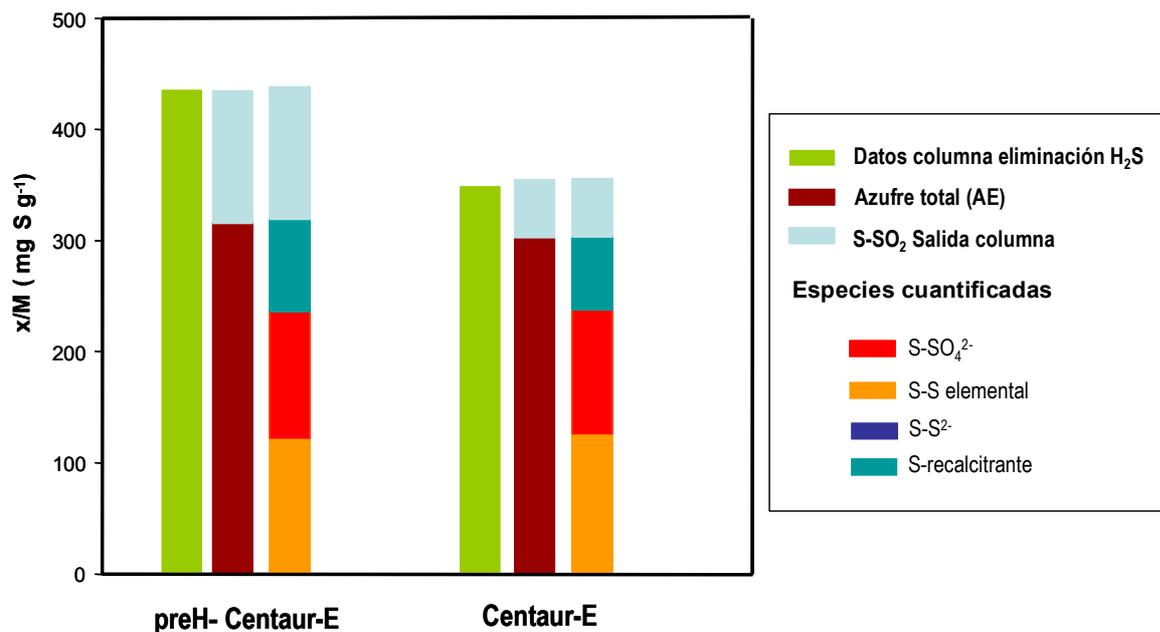


Figura 4-10. Balance y especiación de azufre determinados en el carbón comercial Centaur (expresado en mg de S por g⁻¹ de adsorbente)

Es importante destacar que la cantidad de azufre en forma de azufre elemental (S-S_{el}) determinada en la muestra previamente humidificada y sin humidificar es prácticamente la misma. En este caso parece ser que la elevada conversión de H₂S a SO₂ es la responsable del aumento en la capacidad de eliminación en la muestra prehumidificada. La cantidad de S-S_{el} y S-SO₄²⁻ coincide con el azufre total fijado en el sólido determinado por AE, estos valores representan el 75 % del azufre medido en las muestras saturadas. En ningún caso, al igual que sucede en los adsorbentes derivados de lodos, se ha detectado la presencia de sulfuros.

El análisis elemental realizado sobre las muestras una vez se ha realizado la especiación (extracción con CS₂ para azufre elemental y con agua caliente para los sulfatos) revela la presencia de un porcentaje en torno al 25 % de azufre enlazado al material carbonoso de forma irreversible.

El estudio por SEM/EDX del carbón comercial enriquecido con N revela la presencia de un gran número de depósitos de azufre repartidos a lo largo de la superficie del sólido (Figura 4-8). Tal y como se ha comentado anteriormente, este carbón presenta un porcentaje muy elevado de C (88.9%), por tanto la existencia de múltiples centros ricos en carbono puede ser la responsable de los depósitos de azufre observados por SEM (Figura 4-8). Adicionalmente, la relativamente elevada área superficial S_{BET} se ve ampliamente reducida tras el ensayo de H_2S , pasando de $851 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Esto indica que ha habido un colapso de los microporos al igual que se producía en las muestras agotadas S-C-GE y SB-GE.

4.4 CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se derivan del trabajo realizado son:

- Los distintos comportamientos de los lodos originales pueden explicarse en base a las características inherentes de los lodos de partida, que al mismo tiempo dependen de las operaciones y tratamientos que han sufrido en la misma estación depuradora de partida durante su tratamiento.
- El tratamiento térmico de los lodos originales ha dado lugar a adsorbentes/ catalizadores con propiedades químicas y texturales muy diferentes. Estos materiales gasificados presentan un elevado contenido en materia inorgánica, debido a la volatilización parcial de la materia orgánica. Adicionalmente, la gasificación ha propiciado la formación de especies cristalinas que no aparecían en los lodos originales, tales como la whitlockita en SB-G y la ferrita dicálcica en SL-G.
- Los adsorbentes/ catalizadores tratados térmicamente presentan niveles de lixiviación inferiores a los lodos originales, por la formación de compuestos más insolubles y el incremento del valor de pH.
- El tratamiento térmico de gasificación de los lodos secos ha incrementado en todos los casos la capacidad de eliminación del H_2S . Sin embargo, el lodo original SL presenta un valor de x/M destacable desde el punto de vista tecnológico, puesto que la valorización de este lodo como adsorbente puede conseguirse sin ningún proceso adicional.
- Se ha vuelto a confirmar que la presencia de agua en el lecho de reacción favorece la disociación del H_2S en la superficie del sólido, dando lugar a capacidades de eliminación mayores.

- Para los materiales tratados térmicamente, la conversión catalítica a azufre elemental y sulfatos es la vía principal de eliminación de H₂S.
- El adsorbente/ catalizador derivado del lodo de Lloret (SL-G), que contiene hierro/ calcio en elevadas proporciones, es más reactivo y presenta mayor selectividad que los obtenidos con SB-G y SC-G.
- A pesar de la diferente composición química y mineralógica de SC-G y SB-G ambos, presentan un comportamiento similar como adsorbentes/ catalizadores.
- La capacidad de eliminación asociada a estas muestras (SC-G y SB-G) está relacionada con sus propiedades texturales y el relativamente elevado porcentaje de nitrógeno (N).
- Las x/M determinadas para los adsorbentes/ catalizadores prehumidificados, son comparables a los valores de x/M determinados para el Centaur, carbón activado comercial, especialmente diseñado para la eliminación de malos olores (H₂S).

4.5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Chiang, P.C., You, J.H. (1987). Use of sewage sludge for manufacturing adsorbents. *Journal Chemical Engineering* 65 (6), 922- 927.
- [2] Lu, G.Q. y Lau, D.D. (1996). Characterization of sewage sludge-derived adsorbents for H₂S removal. Part 2: surface and pore structural evolution in chemical activation. *Gas Separation & Purification*. 10 (2), 103-111.
- [3] Jeyaseelan, S. y Qing, L.G. (1996). Development of adsorbent/catalyst from municipal wastewater sludge. *Water Science & Technology* 34 (3-4-4 pt 2), 499- 505.
- [4] Martin, M.J., Artola, A., Balaguer, M.D. y Rigola, M. (2003). Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*. 94(3), 231-239.
- [5] Martin, M.J., Serra, E., Ros, A., Balaguer, M.D. y Rigola, M. (2004). Carbonaceous adsorbents from sewage sludge and their application in a combined activated sludge-powdered activated carbon (AS-PAC) treatment. *Carbon* 42, 1389-1394.
- [6] Otero, M., Rozada, F., Calvo, L.F., Garcia, A.I. y Moran, A. (2003). Elimination of organic water pollutants using adsorbents obtained from sewage sludge. *Dyes and Pigments*. 57 (1), 55- 65.
- [7] Rio, S., Faur-Brasquet, C., Le Coq, L., Courcoux, P. y Le Cloirec, P. (2005). Experimental design methodology for the preparation of carbonaceous sorbents from sewage sludge by chemical activation - application to air and water treatments. *Chemosphere* 58, 423- 437.
- [8] Bagreev, A., Bandosz, T.J. y Locke, D.C. (2001). Pore structure and surface chemistry of adsorbents obtained from pyrolysis of sewage sludge-derived fertilizer. *Carbon* 39, 1971- 1979.
- [9] Bagreev, A., Bashkova, S., Locke, D.C. y Bandosz, T.J. (2001). Sewage sludge-derived materials as efficient adsorbents for removal of hydrogen sulfide. *Environmental Science & Technology* 35, 1537-1543.

- [10] Bagreev, A. y Bandosz, T.J. (2002). H₂S adsorption/oxidation on materials obtained using sulfuric acid activation of sewage sludge-derived fertilizer. *Journal of Colloid Interface Science* 252, 188-194.
- [11] Bagreev, A., Locke, D.C. y Bandosz, T.J. (2001). H₂S adsorption/oxidation on adsorbents obtained from pyrolysis of sewage-sludge-derived fertilizer using zinc chloride activation. *Industrial Engineering Chemical Research* 40, 3502- 3510.
- [12] Ansari, A., Bagreev, A. y Bandosz, T.J. (2005). Effect of adsorbent composition on H₂S removal on sewage sludge-based materials enriched with carbonaceous phase. *Carbon* 43, 1039-1048.
- [13] Bagreev, A. y Bandosz, T.J. (2004). Efficient hydrogen sulphide adsorbent obtained by pyrolysis of sewage sludge derived fertilizer modified with spent mineral oil. *Environmental Science & Technology* 38 (1), 345-351.
- [14] Bagreev, A. y Bandosz, T.J. (2005). On the mechanism of hydrogen sulphide removal from moist air on catalytic carbonaceous adsorbents. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 44(3), 530-538.
- [15] Laperdrix, E., Costentin, G., Saur, O., Lavalley, J.C., Nedez, C., Savin-Poncet, S. y Nougayrede, J. (2000). Selective oxidation of H₂S over CuO/Al₂O₃: Identification and role of the sulfurated species formed on the catalyst during the reaction. *Journal of Catalysis*, 189, 63-69.
- [16] Stuetz, R. y Frechen F. (2001) Eds. *Odours in Wastewater Treatment*, IWA Publishing : London.
- [17] U.S. EPA. (1982). *Process design manual for dewatering municipal wastewater sludges*. U.S. EPA, Center for Environmental Research Information, Cincinnati, OH, 1982.
- [18] Walter, P.L., Jr., Shelef, M. y Anderson, R. A. (1968). Catalysis of carbon gasification. In *Chemistry and Physics of Carbon*; Walter Jr., P. L., Ed. Marcel Dekker: NY, 4, 287-383.
- [19] Díaz-Somoano, M. y Martínez-Tarazona, R. (2004). Retention of Arsenic and Selenium Compounds Using Limestone in a Coal Gasification Flue Gas. *Environmental Science & Technology* 38, 899.
- [20] Devi, T.G. y Kannan, M.P. (1998). Calcium catalysis in air gasification of cellulosic chars. *Fuel* 77 (15), 1825-1830.
- [21] McKee, D.W. (1981). In *Chemistry and Physics of Carbon*; Walter Jr., P. L., Thrower, P. A., Eds. Marcel Dekker: NY; vol 18, p 1.
- [22] *Handbook of Chemistry and Physics*. (1975). 56th ed. Weast, R. C., Ed; CRC Press: Boca Raton, FL.
- [23] Kaminsky, W. y Kummer, A.B. (1989). Fluidized bed pyrolysis of digested sewage sludge. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 16, 27-35.
- [24] Kistler, R.C., Widmer, F y Brunner P.H. (1987). Behavior of Chromium, Nickel, Copper, Zinc, cadmium, mercury, and lead during the pyrolysis of sewage sludge. *Environmental Science & Technology*, 21, 704- 708.
- [25] Linares-Solano, A., Martín-Gullón, I., de Lecea, C.S.M. y Serrano-Talavera, B. (2000) . Activated carbons from bituminous coal: Effect of mineral matter content .*Fuel*, 79 (6), 635-643.
- [26] Hansson, K.M., Amand, L.E., Habermann, A. y Winter, F. (2003). Pyrolysis of poly-L-leucine under combustion-like conditions. *Fuel* 82 (6), 653- 660.
- [27] Bagreev, A. y Bandosz, T.J. (2001). H₂S adsorption/oxidation on unmodified activated carbons: importance of prehumidification. *Carbon* 39, 2303-2311.
- [28] Primavera, A., Trovarelli, A., Andreussi, P. y Dolcetti, G. (1998). The effect of water in the low-temperature catalytic oxidation of hydrogen sulphide to sulphur over activated carbon. *Applied Catalysis A: General*. 173(2), 185-192.

- [29] Steijns, M. y Mars, P. (1974). The role of sulphur trapped in micropores in the catalytic partial oxidation of hydrogen sulphide with oxygen. *Journal of Catalysis* 35, 11-17.
- [30] Gardner, T.H., Berry, D.A., David Lyons, K., Beer, S.K. y Freed, A.D. (2002). Fuel processor integrated H₂S catalytic partial oxidation technology for sulphur removal in fuel cell power plants. *Fuel* 81 (17), 2157-2166.
- [31] Isupova, L.A., Tsybulya, S.V., Kryukova, G.N., Budneva, A.A., Paukshtis, E.A., Litvak, G.S., Ivanov, V. P.; Kolomiichuk, V. N., Pavlyukhin, Y.T. y Sadykov, V. A. (2002). Mechanochemical synthesis and catalytic properties of the calcium ferrite Ca₂Fe₂O₅. *Kinetics and Catalysis* 43(1), 122-128.
- [32] Ikenaga, N., Ohgaito, Y. E. Suzuki, T. (2005). H₂S absorption behaviour of calcium ferrite prepared in the presence of coal. *Energy and Fuels* 19 (1), 170- 179.
- [33] Goifman, A., Gun, J., Gitis, V., Kamyshny, Jr. A., Lev, O., Donner, J., Bornick, H. y Worch, E. (2004). Pyrolysed carbon supported cobalt porphyrin: A potent catalyst for oxidation of hydrogen sulfide. *Applied Catalysis B: Environmental* 54 (4), 225- 235.

**Materiales adsorbentes/
catalizadores obtenidos por
gasificación y pirólisis a
diferentes temperaturas**



5 MATERIALES ADSORBENTES/ CATALIZADORES OBTENIDOS POR GASIFICACIÓN Y PIRÓLISIS A DISTINTAS TEMPERATURAS: APLICACIÓN A LA ELIMINACIÓN DEL H₂S

5.1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En el capítulo anterior se ha estudiado la influencia que tiene el tratamiento de los lodos en origen sobre la calidad de los sólidos adsorbentes obtenidos a partir de ellos mediante gasificación a 700 °C. El adsorbente/ catalizador que ha presentado mejores capacidades de retención para el H₂S es con diferencia el obtenido a partir del lodo de la Depuradora de Lloret de Mar (SL) dado su mayor contenido en Ca y Fe. En este capítulo se pretende profundizar en el comportamiento de los materiales adsorbentes/ catalizadores derivados de este precursor mediante distintos tratamientos térmicos de gasificación o bien pirólisis a temperaturas comprendidas entre los 600 °C y 1000 °C.

Al igual que en el capítulo anterior, todos los adsorbentes obtenidos, un total de doce, han sido caracterizados mediante diferentes técnicas experimentales que incluyen la difracción de rayos X, medida del pH, determinación de los elementos mayoritarios, adsorción de N₂ y CO₂, entre otras. Una vez caracterizados los materiales obtenidos se han empleado como adsorbentes/ catalizadores en la eliminación del H₂S a temperatura ambiente con el fin de determinar su capacidad de eliminación.

Los resultados son indicativos de que el tratamiento térmico de pirólisis da lugar a unos materiales más ricos en la fracción carbonosa y con áreas superficiales notablemente mayores que los materiales gasificados que son esencialmente inorgánicos. Estas diferencias composicionales y texturales entre los adsorbentes tratados a distintas atmósferas se ven reflejadas en los ensayos de eliminación del H₂S.

5.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se han preparado 12 adsorbentes/ catalizadores derivados de SL, 6 de ellos gasificados (SL-G*) y otros 6 pirolizados (SL-P*) a diferentes temperaturas comprendidas entre 600 °C y 1100 °C tal y como se ha mencionado en la introducción. Las muestras se han preparado en un horno tubular horizontal Carbolite Modelo CTF siguiendo el protocolo descrito en el apartado de Materiales y Técnicas Experimentales (recuadro verde Figura 3-5). Los adsorbentes/ catalizadores pirolizados se han denominado **SL-P** y los gasificados **SL-G** seguidos del valor de la temperatura a la que se han obtenido.

La determinación de la composición química y textural se ha realizado de nuevo mediante análisis elemental, medida del valor de pH, difracción de rayos X y adsorción de N₂ y CO₂ a 77 K y 273 K, respectivamente, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado de Materiales y Técnicas Experimentales. Adicionalmente, se han determinado las especies de azufre presentes en la superficie de las muestras agotadas. Dichas muestras se han denominado con el sufijo E al final del nombre (SL-P 600E).

Para evaluar la capacidad de eliminación del H₂S, se han realizado ensayos dinámicos de adsorción de lecho fijo a una concentración de entrada del H₂S de 0.1% v/v (1.000 ppmv) mediante la instalación experimental descrita en el apartado de Materiales y Técnicas Experimentales (Figura 3-10). Cabe mencionar que, en base a los resultados presentados en el capítulo anterior, todos los ensayos de eliminación se han llevado a cabo con humidificación previa del lecho de adsorción.

5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1 Caracterización química y textural de los adsorbentes/catalizadores

La presencia de cantidades limitadas de O₂ (1/5 aire/N₂) durante el tratamiento térmico comporta, como era esperable, diferencias sustanciales en la composición química de la serie SL-G* respecto a las muestras obtenidas bajo atmósfera de N₂ (SL-P*). Tal y como se ha mencionado en el capítulo anterior, el bajo contenido en carbono del lodo original SL (Tabla 4-2 del *Capítulo 4*) así como la presencia de cantidades considerables de Ca produce una oxidación severa de las muestras bajo condiciones de gasificación (Tabla 5-1), dando lugar a unos sólidos (SL-G*) esencialmente inorgánicos, con una escasa o nula fracción carbonosa, y limitado desarrollo de la porosidad ($S_{\text{BET}} < 24 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

La pirólisis de SL, por otro lado, preserva parte del contenido en carbono orgánico presente en el lodo, dando lugar a materiales con porcentajes de C de entre el 6-16 % y valores de S_{BET} en torno a los 20- 40 m² g⁻¹ (Tabla 5-1). Dichos valores de S_{BET} son relativamente bajos en comparación con los valores determinados en otros adsorbentes derivados de residuos bajo condiciones experimentales similares [1]. Una razón de este comportamiento podría ser la naturaleza polipeptídica de la fracción orgánica de los lodos en general, tal y como se había mencionado en el *Capítulo 4*, la cual es menos eficiente en términos de rendimiento y desarrollo de porosidad que otros precursores orgánicos, como los residuos lignocelulósicos [2].

Tabla 5-1. Propiedades químicas y texturales más relevantes de los sólidos obtenidos a partir de SL por pirólisis o gasificación a distintas temperaturas.

SL-P						
Temperatura (°C)	600	700	800	900	1000	1100
Rendimiento (% peso)	62.1	57.3	45.5	41.2	41.1	40.8
Cenizas (% peso)	70.5	74.1	85.5	89.6	92.7	91.7
pH	11.4	11.9	12.5	12.6	12.6	12.7
S _{BET} (m ² g ⁻¹)	24	30	39	54	40	41
V _{DR} N ₂ (cm ³ g ⁻¹)	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
V _{DR} CO ₂ (cm ³ g ⁻¹)	0.01	0.01	0.02	0.02	0.06	0.01
V _t (cm ³ g ⁻¹)	0.06	0.07	0.09	0.12	0.11	0.10
Análisis Elemental (% peso)						
C	16.16	14.76	8.31	6.21	7.0	8.92
N	0.54	0.47	0.27	0.13	0.10	0.10
H	0.48	0.33	0.86	1.06	0.94	0.87
S	0.65	0.67	0.80	0.85	0.85	0.85
SL-G						
Temperatura (°C)	600	700	800	900	1000	1100
Rendimiento (% peso)	54.6	51.6	41.2	40.1	40.0	38.8
Cenizas (% peso)	77.4	82.3	91.5	93.9	95.4	96.2
pH	11.3	11.5	12.6	12.5	12.5	12.8
S _{BET} (m ² g ⁻¹)	24	14	11	9	5	2
V _{DR} N ₂ (cm ³ g ⁻¹)	nulo	0.01	nulo	nulo	nulo	0.01
V _{DR} CO ₂ (cm ³ g ⁻¹)	nulo	0.03	0.01	0.02	0.01	nulo
V _t (cm ³ g ⁻¹)	0.10	0.06	0.03	0.02	0.02	0.01
Análisis Elemental (% peso)						
C	7.98	6.33	0.90	0.36	0.23	0.23
N	0.17	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00
H	0.28	0.12	0.51	0.56	0.35	0.53
S	0.60	0.76	0.91	0.91	0.92	0.57

En la Figura 5-1 se representa el desarrollo de porosidad, medido tanto en términos de área superficial (S_{BET}) como en términos de volumen total (V_t), con respecto a la temperatura a la que han sido obtenidos estos materiales adsorbentes. Los resultados demuestran que el desarrollo de porosidad en las muestras SL-P*, aumenta con la temperatura de tratamiento a partir de 700 °C hasta alcanzar un máximo a 900 °C, sufriendo una posterior reducción a temperaturas superiores. Este comportamiento es típico de la descomposición térmica de algunos materiales [4- 6] y resulta de la concurrencia de dos fenómenos asociados a la fracción orgánica: (i) el desarrollo de la porosidad

asociado a la descomposición y evolución de materia durante el tratamiento de pirólisis y (ii) al estrechamiento de la entrada de los poros, resultando en la disminución de la fracción de microporos accesible [6- 7]. Adicionalmente, tiene lugar una cierta clausura de los poros del material como resultado de la sinterización [8]. Hecho que produce una disminución importante de la porosidad y el aumento de la cristalinidad de estos materiales con la temperatura [8]. Dicho aumento de la cristalinidad se observa experimentalmente en los patrones de difracción DRX de estos materiales adsorbentes con el aumento de la temperatura, dando lugar a picos/ señales cada vez más estrechos y definidos (Figura 5-3) [7].

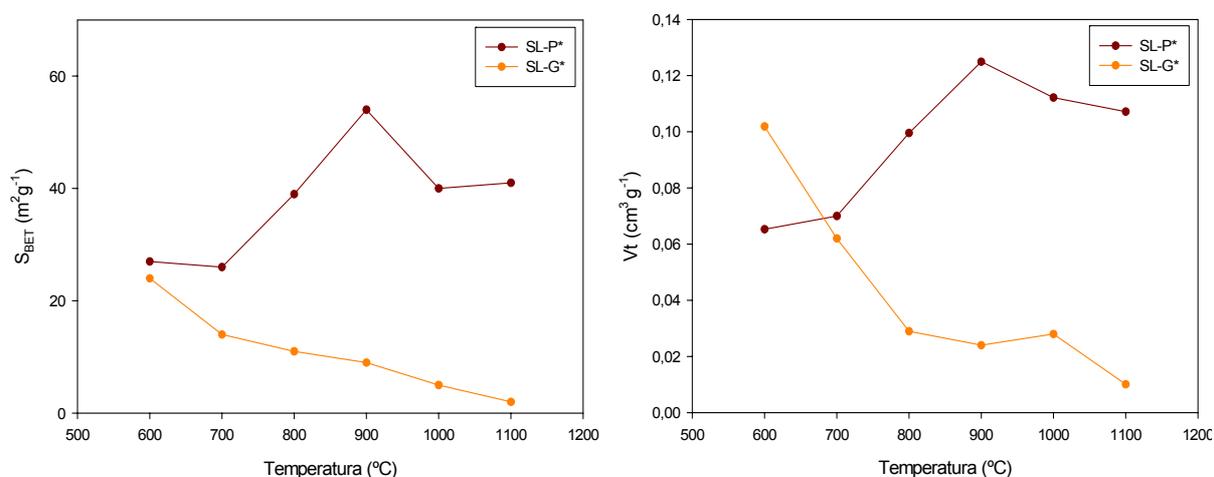


Figura 5-1. Área superficial (S_{BET}) y Volumen total de poros (V_t) en función de la temperatura para SL-P* y SL-G*.

En el caso de las muestras gasificadas SL-G*, el desarrollo de la porosidad (S_{BET} , V_t) en función de la temperatura presenta un comportamiento totalmente opuesto al de las muestras SL-P*. Para estas muestras el mayor desarrollo de porosidad se observa a 600 °C como resultado de la activación de la fracción carbonosa remanente por acción del oxígeno presente en la atmósfera. Sin embargo, la oxidación progresiva de la fracción carbonosa, al ir incrementando la temperatura, da lugar a la disminución del área superficial, S_{BET} . Adicionalmente, al igual que en el caso de las muestras pirolizadas, el incremento progresivo de la cristalinidad con el aumento de la temperatura observado en los patrones de DRX, también se suma a la reducción de la porosidad en dichas muestras (Tabla 5-1, Figura 5-1).

La evolución del rendimiento (% en peso) y del porcentaje de carbono presente en las muestras SL-P* y SL-G* en función de la temperatura a la que han sido obtenidas se presenta en la Figura 5-2. En el caso de las muestras SL-P*, observamos una disminución importante del rendimiento a medida que incrementa la temperatura hasta los 900 °C, a partir de esa temperatura el rendimiento

se mantiene constante. Atendiendo a la composición química presentada en la Tabla 5-1 y observando la Figura 5-2, vemos que para las muestras SL-P* a medida que incrementa la temperatura de tratamiento (600 - 1100 °C) se produce una disminución progresiva importante del porcentaje de carbono hasta los 900 °C, coincidiendo con la disminución del rendimiento, tal y como era de esperar.

Un comportamiento muy similar al de las muestras SL-P*, se observa para las muestras SL-G*, de modo que a medida que incrementa la temperatura también disminuye el rendimiento y el porcentaje de carbono hasta los 900 °C. Sin embargo, en este caso la presencia de oxígeno acelera la velocidad de descomposición en comparación con el tratamiento de pirólisis, de modo que a medida que se va gasificando el adsorbente se va quemando el carbono, tal y como ocurre con la combustión de varios materiales [9]. No obstante, la disminución más importante del porcentaje de carbono para ambas series (SL-P* y SL-G*) se sitúa en torno a los 700 - 800 °C hecho que coincide con la descomposición de la calcita CaCO_3 [10, 11], con la consiguiente evolución del CO_2 , y la formación de CaO o Ca(OH)_2 por hidratación del óxido formado (ver patrones de DRX, Figura 5-3 y 5-4).

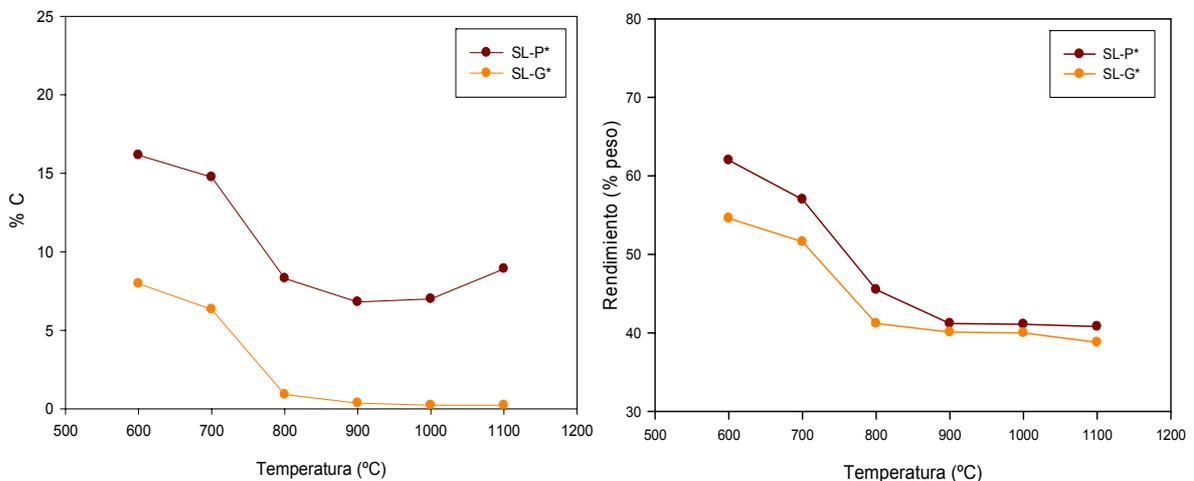


Figura 5-2. Evolución del porcentaje de carbono y del rendimiento en función de la temperatura para SL-P* y SL-G*.

Adicionalmente, en la Tabla 5-1 también se presentan los valores de pH de ambas series de muestras (SL-P* y SL-G*). Se observa que todos los materiales derivados de lodos bajo estudio presentan un pH superior a 6.5 (pH del agua destilada) y consecuentemente son adsorbentes básicos. Trabajos previos demuestran que, independientemente a las condiciones de pirólisis, todos los residuos carbonosos pirolizados tienen naturaleza básica [3]. El incremento de pH con respecto al lodo original (pH SL= 11.2) es indicativo que han tenido lugar reacciones de policondensación y

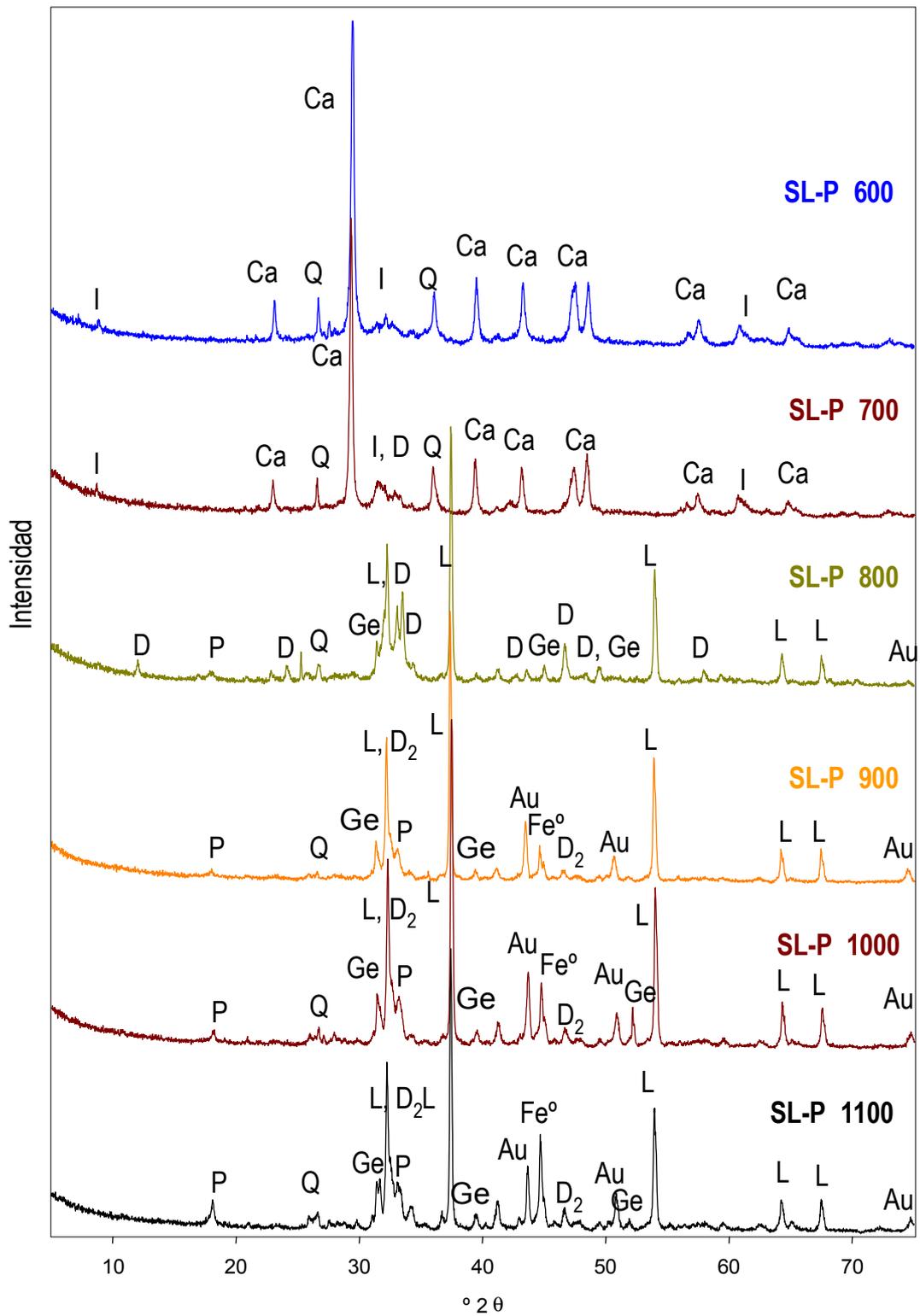
polimerización deshidrogenativa con una significativa pérdida de estructuras oxigenadas, hecho que esta directamente relacionado con el incremento del contenido en cenizas [3]. Aparte de las reacciones que han tenido lugar en la fracción carbonosa, que es muy pequeña en las muestras gasificadas, el progresivo enriquecimiento de la fracción inorgánica a medida que incrementa la temperatura de aplicación y la transformación del CaCO_3 en CaO y Ca(OH)_2 , también ha contribuido notablemente al incremento del pH en dichas muestras (Tabla 5-1).

Atendiendo a los patrones de DRX de las muestras SL-P*, de forma general dichas muestras podrían dividirse en dos grandes grupos en función de la temperatura a la que han sido tratadas. El primer grupo estaría constituido por las muestras obtenidas a $T \leq 700$ °C muestras que presentan un patrón de DRX muy sencillo indicando básicamente la presencia de calcita, cuarzo y algún aluminosilicato. También se hace incipiente en la región situada entre $31.5-34$ ° 2θ una zona muy activa de evolución de óxidos mixtos de calcio y hierro (representados con una D (Fe^{3+}) en la Figura 5-3.

La muestra a SL-P800 se encuentra en la zona de transición entre ambos grupos. Entre 700 y 800 °C tiene lugar la desaparición de la calcita con la consiguiente aparición de CaO o bien Ca(OH)_2 , coincidiendo con la disminución importante del % de C en dichas muestras, tal y como se había apuntado anteriormente (Tabla 5-1). A esta temperatura los óxidos mixtos de calcio y hierro están bien formados.

El segundo grupo es el que estaría formado por las muestras obtenidas a $T \geq 900$ °C. A partir de esta temperatura las condiciones de pirólisis son muy reductoras y propician la formación de nuevas especies dando lugar a cambios mineralógicos importantes con respecto a las muestras ya estudiadas. Los patrones de DRX de dichas muestras son muy similares entre ellos. Atendiendo a los patrones de DRX se observa la presencia de un óxido mixto de calcio y hierro diferente al que habíamos determinado a 800 °C, con un estado de oxidación inferior (Fe^{2+}), identificado como D₂. Las condiciones reductoras del medio propician también la aparición de nuevas especies tales como hierro en estado elemental y la austenita (carburo de hierro).

Adicionalmente se mantienen intactos la portlandita, el cuarzo, el óxido de calcio y la gehlenita (aluminosilicato de calcio), ya detectados a temperaturas inferiores. Con el incremento de la temperatura los picos se hacen más intensos, indicando la formación de estructuras cristalinas con cristales de mayor tamaño [7], tal y como se ha mencionado anteriormente.



LEYENDA: Ca, Calcita; D, Ferrita dicálcica (óxidos mixtos de calcio y hierro (Fe³⁺)) D₂; Ferrita dicálcica (Fe²⁺) L, Óxido de calcio; Fe⁰, Hierro elemental; Au, Austenita; I, illita; Ge, Gehlenita; P, Portlandita; Q, Cuarzo

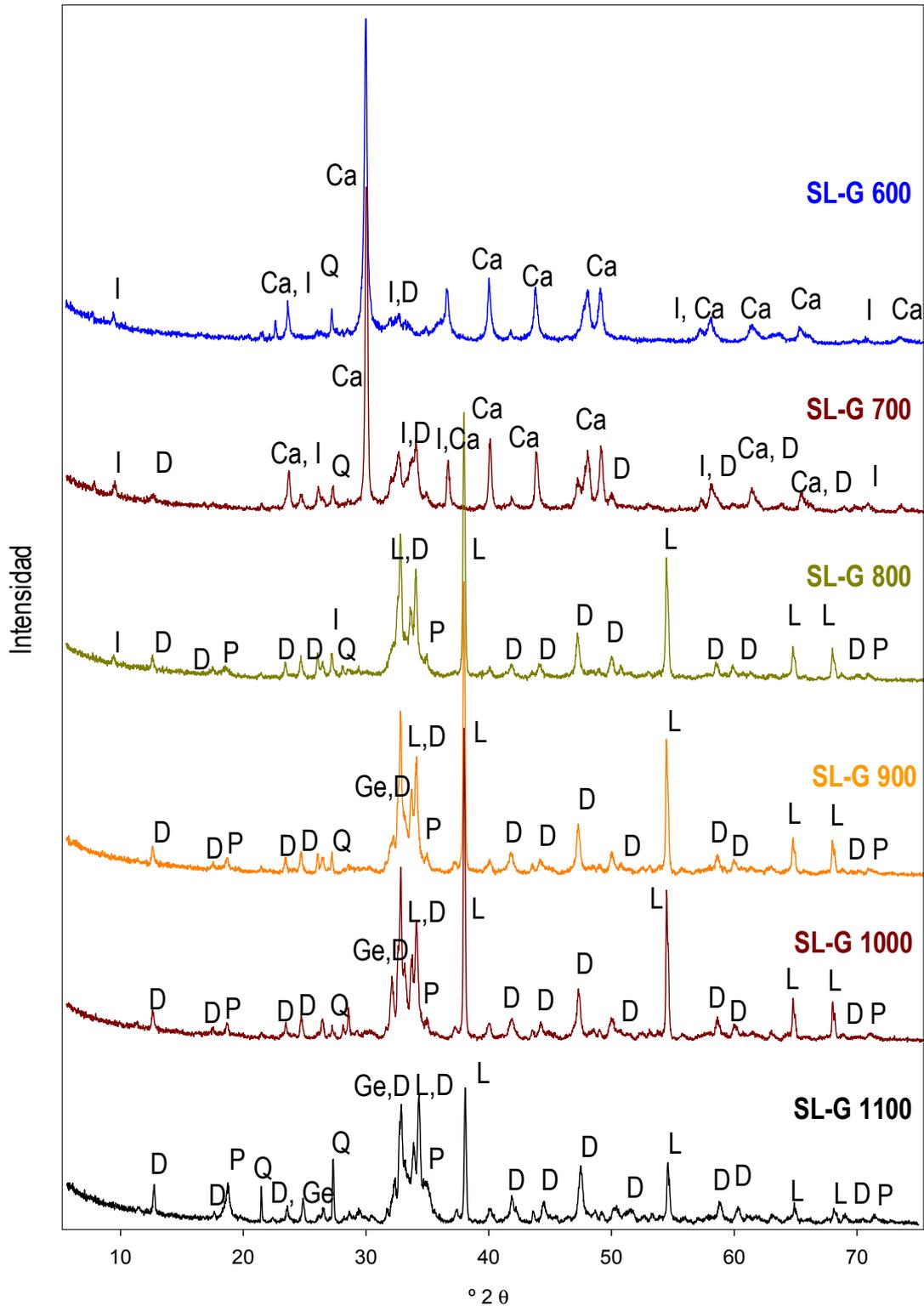
Figura 5-3. Patrones de DRX de las muestras SL-P*.

En el caso de las muestras gasificadas (Figura 5-4) y en particular para SL-G 600 y SL-G 700 presentan unos patrones de difracción bastante sencillos, y muy parecidos al de las muestras SL-P equivalentes. A medida que se va incrementando la temperatura (800 °C), al igual que en el caso de las muestras pirolizadas se producen cambios importantes en cuanto a la composición y la mineralogía de la muestra. Se produce la desaparición de la calcita y aparecen la portlandita y el óxido de calcio. Adicionalmente se observa la formación del óxido mixto de calcio y hierro (D) mucho más evolucionado que a 700 °C.

A 900 °C de temperatura al contrario de lo que era esperable en comparación con las muestras SL-P*, no se observa ningún cambio mineralógico demasiado importante. Se produce un estrechamiento de las líneas correspondientes a los picos del óxido mixto de calcio y hierro indicando la formación de compuestos más evolucionados y posiblemente la formación de cristales de mayor tamaño [7]. Desaparece la illita y al igual que para las muestras SL-P*, se forma la gehlenita. Permanecen en el mismo estado la portlandita, el óxido de calcio y el cuarzo.

Finalmente al tratar la muestra a temperaturas superiores 1000 y 1100 °C no se observan diferencias importantes en comparación con la SL-G 900, solo que las reflexiones correspondientes al óxido mixto de calcio y hierro ganan en intensidad.

En resumen, tal y como se ha observado por DRX la muestras pirolizadas y las gasificadas son muestras muy diferentes en términos de mineralogía. Las muestras gasificadas con el incremento de temperatura dan lugar a la formación del óxido mixto de calcio y hierro con reflexiones cada vez más intensas, a diferencia de las muestras SL-P* que las condiciones reductoras de la pirólisis y las elevadas temperaturas a las que se han obtenido las muestras propician la formación de óxidos mixtos de calcio y hierro más reducidos así como de hierro elemental y compuestos de hierro con estados de oxidación cercanos al estado elemental.



LEYENDA: Ca, Calcita; D, Ferrita dicálcica (óxidos mixtos de calcio y hierro (Fe^{3+})); L, Óxido de calcio; I, illita; Ge, Gehlenita; P, Portlandita; Q, Cuarzo

Figura 5-4. Patrones de difracción de las muestras SL-G*.

5.3.2 Determinación de la capacidad de eliminación del H₂S

Tal y como se ha mencionado en la introducción, los sólidos resultantes de los tratamientos térmicos se han empleado como adsorbentes para la eliminación del H₂S con el fin de determinar qué tratamiento térmico permite obtener materiales con una mayor capacidad de eliminación del H₂S.

En la Figura 5-5 se representan las curvas de ruptura obtenidas para cada uno de los adsorbentes estudiados (SL-P* y SL-G*). A partir de las curvas de ruptura, al igual que en el capítulo anterior, se ha determinado la capacidad de eliminación (x/M mg g⁻¹) mediante la integración del área bajo la curva y la aplicación de la Ecuación 3-1 descrita en el apartado de Materiales y Técnicas Experimentales.

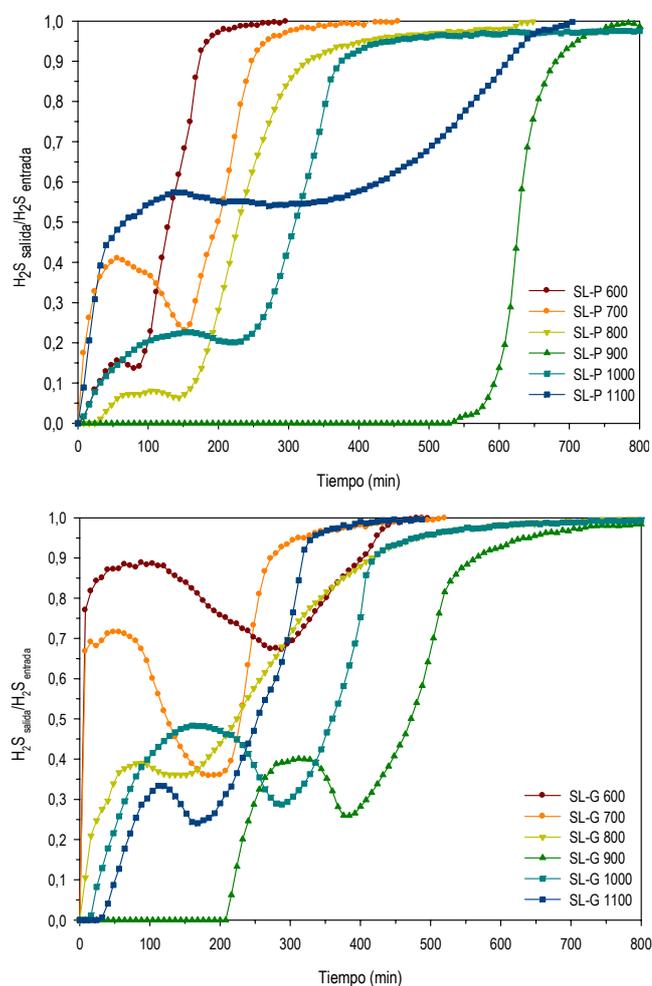


Figura 5-5. Curvas de ruptura obtenidas a partir de los adsorbentes/ catalizadores SL-P*E y SL-G*E. La concentración de H₂S a la entrada de la columna es de 1000 ppm. El flujo total 150 ml/min.

Los ensayos de eliminación del H_2S se han realizado por triplicado con el fin de determinar la desviación estándar, que ha sido en todos los casos inferior al $< 10\%$. La media de los valores de x/M obtenidos para cada una de las muestras se presenta la Figura 5-6. Todos los experimentos de eliminación del H_2S se han realizado humidificando previamente la muestra antes de los ensayos [9-13].

De forma general, los resultados obtenidos a partir de SL-G* dan lugar a valores de x/M relativamente inferiores a los valores determinados para SL-P* (Figura 5-6). En el caso de SL-P* los valores de x/M observados se sitúan en torno a los 95 - 250 mg g^{-1} en función de la temperatura de tratamiento a la que han sido sometidos. Mientras que en el caso de SL-G* la capacidad de retención oscila en torno a 75-195 mg g^{-1} .

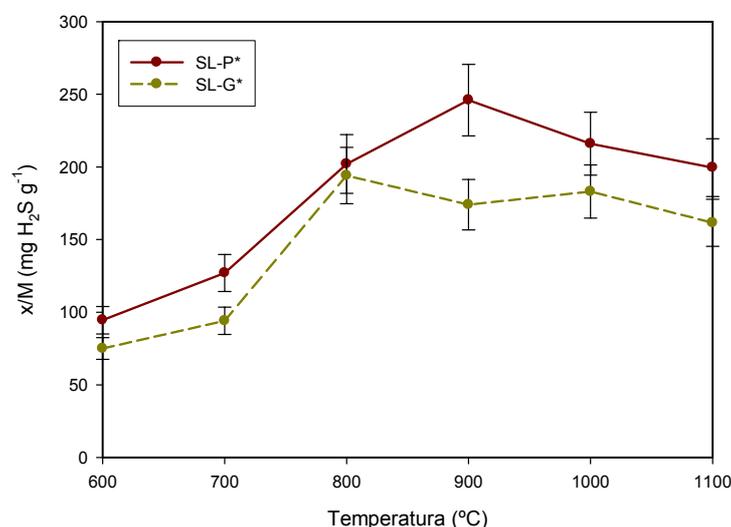


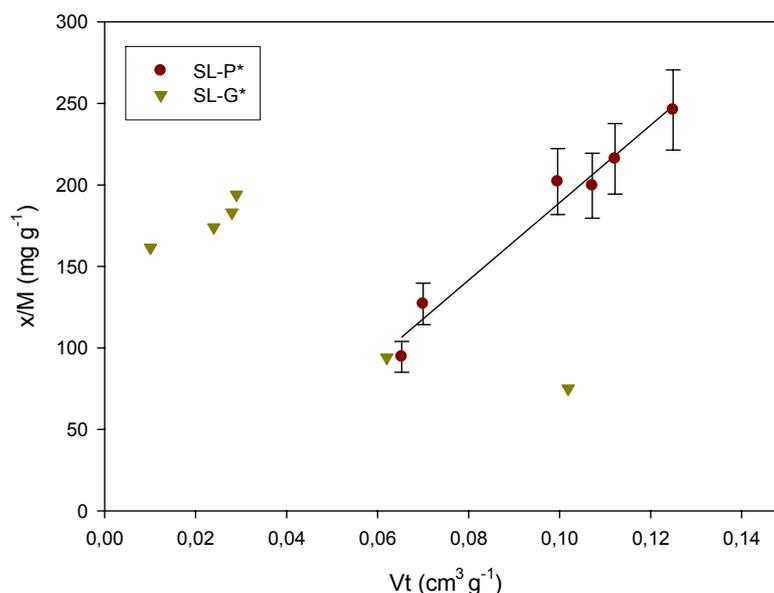
Figura 5-6. Relación entre la temperatura y la capacidad de eliminación del H_2S en las muestras SL-P* y SL-G*.

A pesar de ello, los valores de x/M determinados tanto para SL-P* como SL-G* son del orden e incluso superiores a los valores de capacidad de eliminación obtenidos, bajo las mismas condiciones experimentales, utilizando compuestos comerciales denominados Sorbalit, basados en una matriz de carbón activado e hidróxido de calcio u óxido de calcio en distintas proporciones (Tabla 5-2). Tal y como se observa en la Tabla 5-2 los materiales adsorbentes Sorbalit presentan un área superficial relativamente pequeña, puesto que la proporción de carbón que presentan es relativamente baja en comparación con la fracción de CaO o $\text{Ca}(\text{OH})_2$; aun así, los valores de S_{BET} de estos materiales están muy por encima de los determinados en los adsorbentes derivados de lodos.

Tabla 5-2. Valores de x/M determinados en los materiales Sorbalit, bajo las mismas condiciones experimentales.

	Composición	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	x/M ($mg g^{-1}$)
Sorbalit ¹	20% CaO	-	152
Sorbalit ²	20% NSA5 CaO	107	257
Sorbalit ³	20% Ca(OH) ₂	-	173
Sorbalit ⁴	20% NSA5 Ca(OH) ₂	145	131

Los resultados mostrados en la Figura 5-6 indican que los parámetros texturales y de composición comentados en el apartado anterior tienen una clara incidencia en la eficiencia de estos materiales para la eliminación del H₂S, observándose un perfil de evolución distinto en cada una de las series de muestras (SL-P* y SL-G*). Por un lado, la pirólisis a 900 °C del lodo generado en la depuradora de Lloret de Mar (SL) permite obtener el adsorbente que presenta la mayor capacidad de eliminación, coincidiendo con el máximo desarrollo de la estructura porosa (Tabla 5-1 y Figura 5-6). De hecho, la representación gráfica de los valores de capacidad de eliminación y del volumen total de poros de las muestras obtenidas por pirólisis a distintas temperaturas ponen de manifiesto que existe una clara correlación entre dichos parámetros (Figura 5-7).

**Figura 5-7.** Relación entre el V_t de poros y el valor de x/M de las muestras SL-P* y SL-G*.

Por otro lado la porosidad no parece ser el factor determinante en las elevadas capacidades de eliminación obtenidas a partir de las muestras gasificadas. A diferencia de SL-P*, las muestras SL-G* que presentan mayores capacidades de eliminación son las muestras obtenidas a temperaturas superiores a los 800 °C, presentando todas ellas un bajo desarrollo de la porosidad. A partir de dicha temperatura los valores de x/M también se mantienen más o menos constantes con la

temperatura. La esperable mejora con la temperatura de la cristalinidad de los óxidos mixtos de calcio y hierro (III), cuya actividad catalítica resultaría determinante en el proceso de eliminación del H_2S , no parece afectar a las prestaciones finales de las muestras gasificadas [7].

De nuevo, igual que en el capítulo anterior, con el fin de profundizar en el mecanismo de eliminación del H_2S en la superficie de estos sólidos se ha realizado el estudio de las especies de azufre presentes en la superficie de los adsorbentes tras los ensayos de eliminación.

Tal y como se observa en la Figura 5-8 el azufre elemental ($S-S_{el}$) es la especie mayoritaria en todos los adsorbentes/ catalizadores ($SL-P^*$ y $SL-G^*$) estudiados tras los ensayos de eliminación del H_2S . Parece ser que las elevadas capacidades de eliminación obtenidas con ambas muestras ($SL-P^*$ y $SL-G^*$) van en conjunción con una elevada selectividad en el proceso de oxidación del H_2S a $S-S_{el}$. Por otro lado el azufre en forma de sulfato ($S-SO_4^{2-}$) y el azufre en forma de sulfuro ($S-S^{2-}$) en las muestras $SL-G^*$ son otras de las especies que se ha encontrado en concentraciones relativamente importantes a $T > 900$ °C.

Adicionalmente, la particular forma de las curvas de ruptura obtenidas constatan la existencia de un proceso de oxidación catalítico (Figura 5-5) [12]. Por lo que el efecto catalítico parece ser el responsable de la existencia de los picos que aparecen en la curva de ruptura, justo en el punto de ruptura, es decir tras mantenerse la concentración a cero durante un tiempo determinado.

Para ambos tipos de muestras ($SL-P^*$ y $SL-G^*$) la elevada selectividad hasta 800 °C sólo puede entenderse asumiendo la presencia de especies activas en estos materiales, especies que se han determinado por DRX tales como los óxidos mixtos de calcio y hierro en distintos estados de oxidación (representados en ambos patrones de DRX como D y D_2).

No obstante, a partir de 900° C las diferencias en las capacidades de eliminación entre estos dos tipos de materiales ($SL-P^*$ y $SL-G^*$) pueden explicarse en base a las características de los adsorbentes/ catalizadores, que al mismo tiempo están relacionadas con los cambios físico-químicos que han sufrido durante el tratamiento térmico del lodo original SL a diferentes temperaturas.

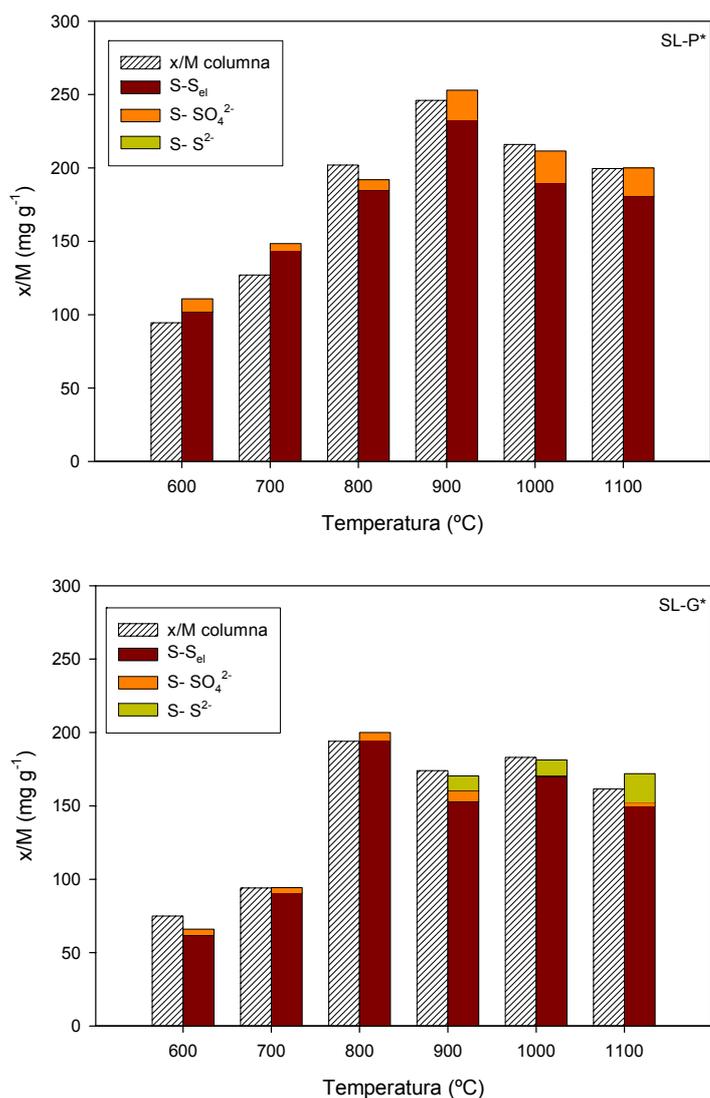


Figura 5-8. Balances de azufre en la columna y especiación del azufre (en mg de S por g⁻¹ de adsorbente) tras la saturación de las muestras SL-G*E y SL-P*E.

Las muestras SL-P tratadas a $T \geq 900$ °C durante el tratamiento térmico, han desarrollado una cierta estructura porosa que, como se mencionó anteriormente, podría asociarse a la parte carbonosa de dichos adsorbentes/ catalizadores. Este material carbonoso algo activado, en conjunción con especies catalíticamente activas (óxidos mixtos de Ca y Fe (D₂)) [7, 13] y especies de hierro más reducidas podrían ser las responsables de los elevados valores de capacidad de eliminación que presentan estos materiales. Esto explicaría la disminución de la selectividad en la oxidación del H₂S a azufre elemental en dichas muestras a partir de 900 °C [14, 15], puesto que junto con la progresiva reducción del (Fe³⁺) a (Fe²⁺) pasando de D a D₂ propiciarían la oxidación del azufre a compuestos de mayor valencia como S-SO₄²⁻.

En la Figura 5-9 se representa el porcentaje de sulfatos en función de la temperatura de modo que se observa claramente que a partir de 900 °C y hasta 1100 °C hay un incremento destacable del porcentaje de sulfatos disminuyendo la selectividad del proceso para las muestras SL-P*E. Este comportamiento no se detecta para las muestras SL-G*E puesto que el porcentaje de sulfatos se mantiene más o menos constante en todo el rango de temperaturas estudiado, con unos valores inferiores al 10 %.

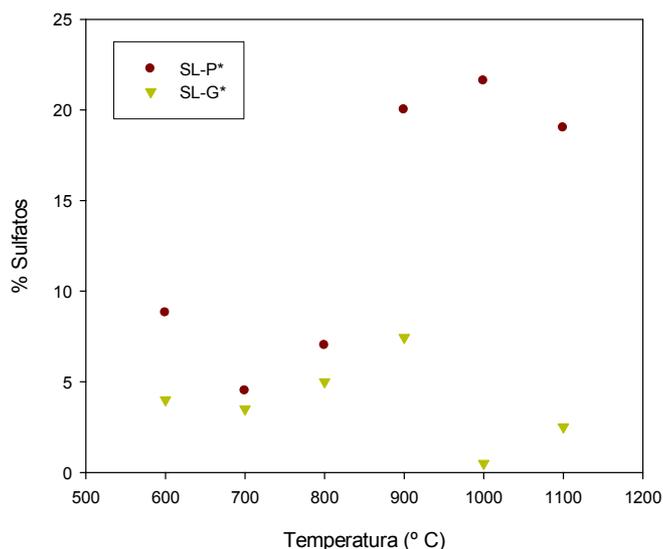


Figura 5-9. Representación gráfica del porcentaje de sulfatos presente en las muestras SL-P* E y SL-G* E en relación con la temperatura.

Si bien, para las muestras SL-G* a partir de dicha temperatura se detecta la presencia de sulfuros ($S-S^2-$) que hasta el momento no se habían determinado. Este hecho es esperable si tenemos en cuenta la posibilidad neutralizar el H_2S mediante CaO (identificado como L en los patrones de DRX, Figura 5-4) según la reacción ácido/ base convencional ($H_2S(ac) + CaO(s) \rightarrow CaS + H_2O$). Bajo estas condiciones de gasificación parece ser que la reacción de neutralización del H_2S se ve favorecida dando lugar a la formación de $S-S^2-$, y por tanto disminuyendo la selectividad del proceso.

Las razones del porque este comportamiento no tiene lugar en las muestras SL-P* no están muy claras, puesto que en los patrones de DRX de las muestras SL-P* también se detecta la presencia de L en señales de intensidad similares a SL-G* (Figura 5-3 y Figura 5-4). Para las muestras SL-P* parece que se ve más favorecida la oxidación del H_2S a $S-S_{el}$ y $S-SO_4^{2-}$ frente a la reacción ácido base convencional. Una posible explicación a este fenómeno, esta en el hecho que el propio azufre elemental formado durante la oxidación del H_2S podría formar una película en la superficie del CaO ,

haciéndolo inaccesible para el H_2S , de modo que este no podría actuar como base, por lo que no tendría lugar la formación de los sulfuros. El efecto de la adición de una base en este tipo de materiales adsorbentes, simulando el efecto de carbones activados con cáusticos se estudiará en más profundidad en el *capítulo 8*.

Por otro lado la disminución de los valores de x/M de las muestras SL-G* con respecto a las muestras equivalentes SL-P* parece atribuible a las diferencias determinadas en el valor de S_{BET} . Si bien, se han determinado especies catalíticamente activas, distintas en ambas muestras a partir de 900 °C y por tanto pueden tener efectos distintos. En las muestras SL-P* es posible que el catalizador esté dispersado en la red de poros de la fracción carbonosa, en un procedimiento similar a los carbones que se utilizan como soportes de partículas catalíticas. Tal y como se ha visto en la Figura 5-7 se observa que el valor de x/M en las muestras SL-P* incrementa a medida que aumenta el V_t .

En el caso particular de SL-P 800 y SL-P 900 que presentan casi el mismo V_t de poros las diferencias en el porcentaje de sulfatos se atribuyen al incremento del efecto de la fracción carbonosa sobre el efecto catalítico del óxido mixto de calcio y hierro (Tabla 5-1 y Figura 5-9).

Por otro lado, en el caso de los adsorbentes/ catalizadores obtenidos por gasificación, no se observa ninguna tendencia destacable, puesto que el porcentaje de sulfatos se mantiene más o menos constante con las variaciones del V_t , es decir, la influencia de los parámetros texturales en la oxidación del H_2S es despreciable, tal y como ya se había comentado anteriormente (Tabla 5-1).

5.4 CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se recogen de los resultados obtenidos en este capítulo se presentan a continuación:

- El estudio del efecto de la temperatura sobre el tratamiento térmico de gasificación y pirólisis en SL nos ha permitido estudiar los cambios composicionales y mineralógicos que experimentan dichas muestras en las distintas condiciones experimentales a las que ha sido sometida.
- Las condiciones reductoras del tratamiento de pirólisis propician la formación compuestos de hierro con estados de oxidación bajos, hierro elemental y carburos de hierro a temperaturas superiores a los 900 °C. Mientras que para las muestras gasificadas no se

observan dichos compuestos y prevalecen los óxidos mixtos de calcio y hierro (III) en todas las muestras y rangos de temperatura estudiados.

- Ambas muestras SL-P* y SL-G* son altamente básicas y presentan una disminución importante del porcentaje de C a 800 °C coincidiendo en la descomposición de la calcita. Si bien, las muestras SL-P* preservan una parte importante del contenido en carbono a $T > 800$ °C, mientras que las muestras SL-G* son esencialmente inorgánicas.
- Las capacidades de eliminación obtenidas a partir de los derivados de lodos superan, en algunos de los casos, los valores de x/M obtenidos con materiales adsorbentes comerciales, tales como el Sorbalit.
- De forma general las muestras SL-P* dan mejores resultados de eliminación del H₂S que las SL-G*, hecho que se atribuye al mayor desarrollo de porosidad y a la presencia de especies catalíticas activas. Si bien, para ambos tipos de muestras la especie predominante tras los ensayos de eliminación es el S-S_{el}.
- Las muestras SL-P* obtenidas a $T > 900$ °C presentan una disminución de la selectividad producida básicamente por las condiciones reductoras del medio y el incremento de la porosidad que propiciaría la oxidación del azufre a compuestos de mayor valencia como S-SO₄²⁻.
- Las muestras SL-G* obtenidas a $T > 900$ °C dan lugar a la formación de S-S²⁻ que se atribuye a la reacción de neutralización entre el H₂S y el CaO. Sin embargo, esta reacción parece no tener lugar para las muestras SL-P*, puesto que el azufre podría actuar de pasivador, reduciendo la accesibilidad del H₂S al CaO.

5.5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Lu G.Q (1996). Preparation and evaluation of adsorbents from waste carbonaceous materials for SO_x and NO_x removal. *Environmental Progress* 15 (1), 12-18.
- [2] Hansson, K.M., Amand, L.E., Habermann, A. y Winter, F. (2003). Pyrolysis of poly-L-leucine under combustion-like conditions. *Fuel*, 82, 653- 660.
- [3] Méndez, A., Gascó, G., Freitas, M. M. A., Siebielec, G., Stuczynski, T. y Figueiredo. J.L. (2005). Preparation of carbon-based adsorbents from pyrolysis and air activation of sewage sludges. *Chemical Engineering Journal* 108, 169- 177.
- [4] Singla, P. K., Miru, S., Hudgins R. y Silveston, P. L. (1983). Pore development during carbonization of coals. *Fuel*, 62, 645-648.

- [5] Lopez-Gonzalez, J. D. (1986). Carbonization of olive wood: evolution of surface area and porosity with treatment temperature. *Adsorption Science Technology* 3, 41-48.
- [6] Gutierrez, M. D., Cukierman, A. L. y Lemcoff, N. O. (1988). Study of subbituminous coal chars: Effects of heat treatment temperature on their structural characteristics. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 41 (2), 85-93.
- [7] Isupova, L.A., Tsybulya, S.V., Kryukova, G. N., Budneva, A. A., Paukshtis, E. A., Litvak, G.S., Ivanov, V.P. kolomiichuk, V. N., Pavlyukhin, Y. T. y Sadykov A. A. (2002). Mechanochemical synthesis and catalytic properties of the calcium ferrite $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. *Kinetic Catalysis* 43, 122- 128.
- [8] Lu, G.Q., Low, J. C. F., Liu, C. Y. y Lua, A. C. (1995). Surface area development of sewage sludge during pyrolysis. *Fuel* 74 (3), 344-348.
- [9] Font, R., Fullana, A., Conesa, J.A. y Llavador, F. (2001). Analysis of the pyrolysis and combustion of different sewage by TG. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58-59, 921-941.
- [10] Rio, S., Faur-Brasquet, C., Lê Coq, L., Lecomte, D. y Lê Cloirec, P. (2004). Preparation and characterization of activated carbon from sewage sludge: carbonization step. *Water Science & Technology* 49(1), 139-146.
- [11] Zheng, G., y Kozinski, J. A. (2000). Thermal events occurring during the combustion of biomass residue. *Fuel* 79, 181-192.
- [12] Meeyoo, V., Trimm S. L. y Cant N. W. (1997). Adsorption-reaction processes for the removal of hydrogen sulphide from gas streams. *Journal Chemical Technology Biotechnology* 68, 411-416.
- [13] Ikenaga, N., Ohgaito, Y. E., Suzuki, T. (2005). H_2S absorption behaviour of calcium ferrite prepared in the presence of coal. *Energy and Fuels*, 19, 170-179.
- [14] Bagreev, A. y Bandoz, T. J. (2005). On the mechanism of hydrogen sulfide removal from moist air on catalytic carbonaceous adsorbents. *Industrial Engineering Chemical Research* 44, 530- 538.
- [15] Gardner, T. H., Berry, D. A., Lyons, K. D., Beer, S. K., y A. D., Freed, A. D. (2002). Fuel processor integrated H_2S catalytic partial oxidation technology for sulphur removal in fuel cell power plants. *Fuel* 81, 2157- 2166.

**Preparación de materiales
adsorbentes a partir de lodos
de depuradora por activación
física y química**



6 PREPARACIÓN DE MATERIALES ADSORBENTES A PARTIR DE LODOS DE DEPURADORA POR ACTIVACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA

6.1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En este capítulo se pretende estudiar la preparación de materiales adsorbentes a partir de lodos de depuradora mediante distintos procesos de activación y comparar los resultados obtenidos con los distintos procesos de activación empleados. Para ello se estudiará en profundidad la activación física con CO_2 y la activación química con distintos agentes activantes H_3PO_4 , NaOH y KOH .

Con este objetivo se han activado muestras derivadas de dos lodos (SB y SL) mediante activación física con CO_2 y química con H_3PO_4 basándonos en las condiciones experimentales descritas en la bibliografía. Los resultados obtenidos en ambos casos son indicativos de que en las condiciones estudiadas, estos agentes activantes (CO_2 y H_3PO_4) no son efectivos para el desarrollo de la porosidad en este tipo de precursores.

También se ha probado la activación de estos materiales con hidróxidos alcalinos, método que hasta el momento no se había descrito en la bibliografía para este tipo de precursores, tal y como se ha mencionado en el *capítulo 2*. La activación con hidróxidos se ha llevado a cabo mediante 3 métodos distintos de mezcla. Se ha demostrado que la eficiencia de la activación química con hidróxidos alcalinos viene influenciada por el método de mezcla del agente activante y el precursor. Los valores de S_{BET} obtenidos por el método de mezcla física triturada (MFt), doblan en muchos casos los valores de S_{BET} obtenidos mediante los otros dos procedimientos empleados.

6.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para la realización de los experimentos de activación se han empleado como precursores los lodos secos SB, SL y los respectivos pirolizados (SB-P y SL-P), siguiendo el protocolo descrito en el apartado Materiales y Técnicas Experimentales (Figura 3-5 (recuadro rojo)). Eventualmente, se han utilizado también como precursores SB-PA y SL-PA, los cuales se han obtenido lavando con HCl 5 M una muestra del lodo correspondiente previamente pirolizada.

La caracterización de los materiales ha comprendido de nuevo el análisis directo de los elementos mayoritarios (C, H, N, S y O), el estudio de los metales por espectrometría de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES), la determinación del contenido en cenizas, el estudio de los patrones de DRX y la caracterización de la porosidad de los materiales por adsorción física

de N_2 y CO_2 a 77 y 273 K, respectivamente (ver isotermas de adsorción Anexo VII). Adicionalmente, en este capítulo se ha empleado la espectroscopia infrarroja (FT-IR) como técnica complementaria para la caracterización de los materiales.

Las etapas de los procesos de activación física con CO_2 y química con H_3PO_4 y $NaOH/KOH$ que se han llevado a cabo se resumen en la Figura 6-1 y en la Figura 6-2 (ver más detalles en el apartado de Materiales y Técnicas Experimentales).

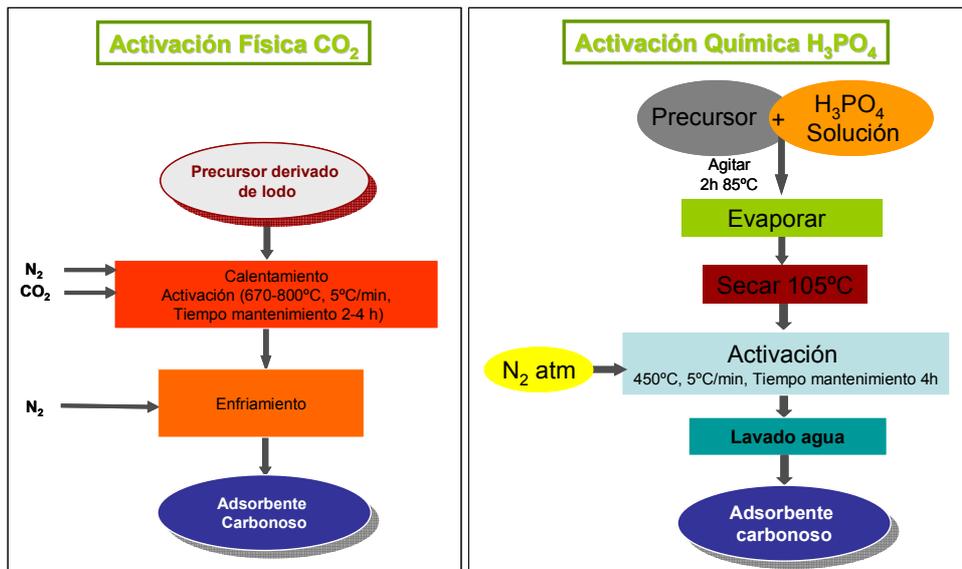


Figura 6-1. Cuadro esquemático de la activación física con CO_2 y de la activación química con H_3PO_4 .

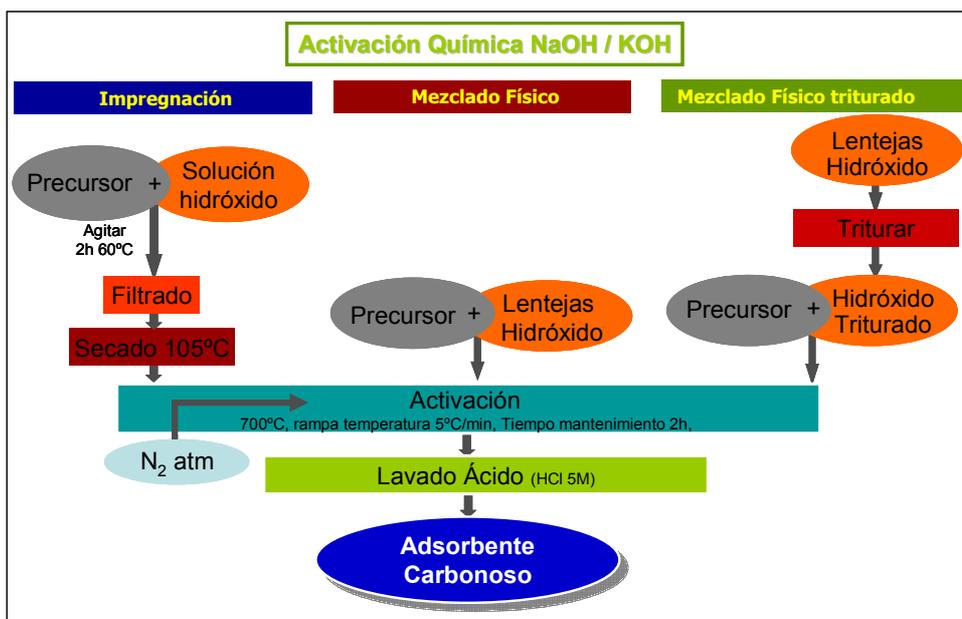


Figura 6-2. Cuadro esquemático de los diferentes métodos de mezcla que se han llevado a cabo con $NaOH/KOH$.

Adicionalmente a los tres métodos de mezcla empleados en la activación con NaOH/ KOH se han preparado muestras por el método de impregnación convencional (Ic), es decir, siguiendo el mismo procedimiento descrito para la impregnación (I) pero en este caso sin filtrar la muestra tras la agitación (2h a 60°C) y poniéndola a secar directamente en estufa a 110°C (Figura 6-2).

6.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.3.1 Caracterización de los precursores empleados

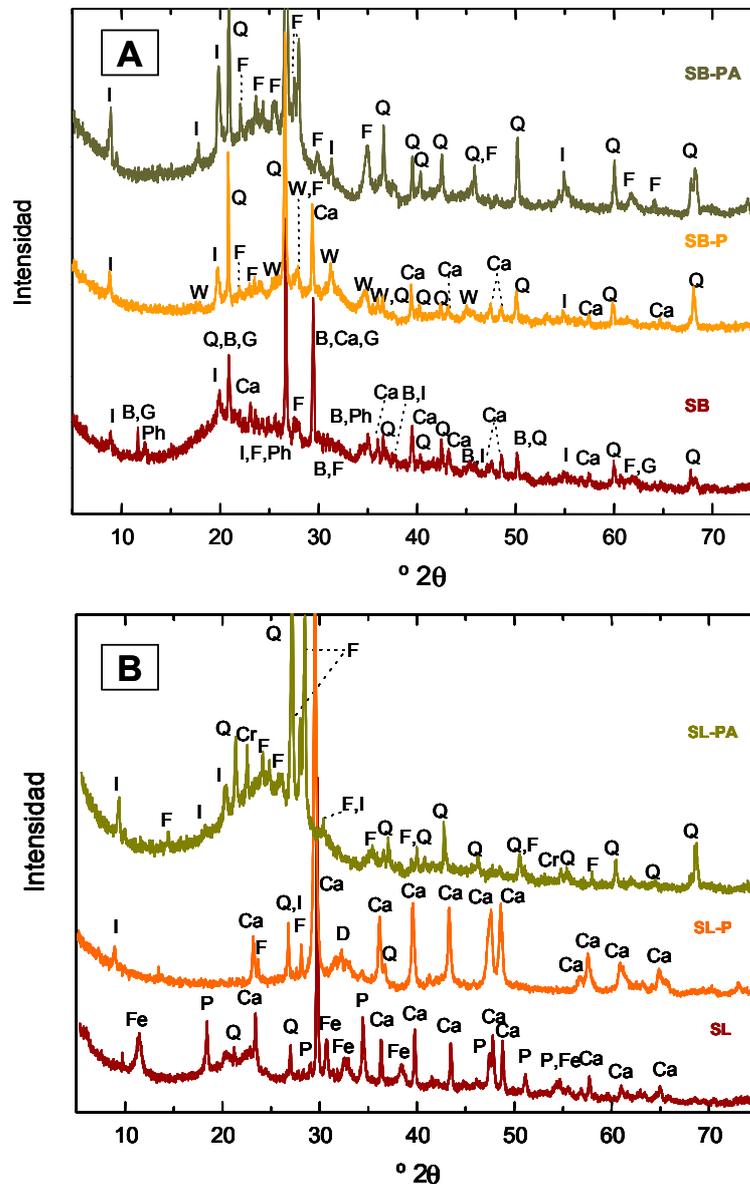
En la Figura 6-3A y B se presentan los patrones de DRX de las muestras que se han empleado como precursores, los materiales derivados de SB (SB, SB-P y SB-PA) y los derivados de SL (SL, SL-P y SL-PA) para realizar la activación ya sea física con CO₂ o química con H₃PO₄, NaOH o KOH.

Del patrón de DRX del precursor SB destaca, tal y como se ha mencionado en el *capítulo 4*, la gran cantidad de fosfatos hidratados principalmente de calcio (como la brushita) y cantidades significativas de distintas variedades de Na y Fe. Es importante destacar que en este lodo se ha detectado también la presencia de: cuarzo, calcita, caolinita, feldespatos de Na-Ca (albita y anortita) y micas. Para SL, sin embargo, el rasgo distintivo con referencia a SB es el elevado contenido en calcio, tal y como se ha descrito también en el *capítulo 4*. El patrón de DRX del lodo SL revela la presencia de elevadas cantidades de hidróxido de calcio, a parte de precipitados de calcita originados durante el proceso de estabilización del lodo en origen.

En la Figura 6-4 se presentan los espectros de IR de los lodos de partida estudiados. En el caso de SB (Figura 6-4 izquierda), su heterogeneidad se refleja en el espectro de IR, dando lugar a bandas que corresponden a la fracción inorgánica y otras que deben asociarse a la fracción orgánica del lodo. Así, el cuádruplo a 2955, 2920, 2870 y 2850 cm⁻¹ corresponde a bandas características del modo tensión C-H de compuestos alifáticos, más concretamente asociadas a la parte glicídica de los lípidos. A 1735 cm⁻¹ (C=O) hay otra banda en forma de hombro, que se asocia a la presencia de lípidos. Por otro lado, la banda del modo flexión de C-H que aparece a 1470 cm⁻¹, un poco solapada por la banda de la calcita a 1430 cm⁻¹, más las bandas detectadas a 725-720 cm⁻¹ en conjunción con las bandas débiles que aparecen en la región entre 800-650 cm⁻¹, son indicativas de estructuras de cadenas largas de carbonos alifáticos.

En el espectro de IR también se ha detectado la presencia de dos bandas más, características de la estructura de proteínas. Estas bandas se asocian a las llamadas amida I y amida II, con picos localizados a 1660 y 1540 cm⁻¹ [1, 2].

Los ácidos nucleicos, otro compuesto fundamental de los sistemas biológicos, podrían ser los responsables de la banda que aparece a 1235 cm^{-1} (hombro), puesto que sólo aparece en el lodo SB. Esta banda es característica del modo tensión $\text{P}=\text{O}$ y puede ser consecuencia del fósforo que contienen los lípidos o quizás de sustancias orgánicas de fósforo (detergentes).



LEYENDA: B – Brushita; Ca – Calcita; F- Na-Ca Feldspatos (albita, anortita); G – Yeso; I – Illita; K – Caolinita; Q – Cuarzo; W – Whitlockita; Fe- carbonato de hierro y calcio hidratado; D- Ferrita dicálcica; P- Portlandita; Cr- Cristobalita.

Figura 6-3. Patrones de DRX de los precursores empleados: A) lodos EDAR de Banyoles-Terri (SB, SB-P, SB-PA) y B) lodos EDAR Lloret de Mar (SL, SL-P, SL-PA).

La banda ancha que aparece en torno a los 3300 cm^{-1} es característica de las vibraciones N-H y O-H (también orgánico). El resto de las bandas presentes en el espectro de IR se han asignado a la materia inorgánica (no carbonosa), las cuales validan las observaciones de DRX, siendo las bandas que aparecen a 3620 , 1095 (hombro), 1030 , 915 , 875 , 470 y 430 cm^{-1} características de micas del tipo illita [3].

La banda más intensa a 1030 cm^{-1} presenta un pequeño hombro a 1150 cm^{-1} provocado seguramente por la presencia de feldespatos en la muestra (albita y anortita), los cuales presentan otras reflexiones a 1095 y 1035 cm^{-1} que solapan con las bandas asignadas previamente a las micas. A 530 cm^{-1} aparece una banda muy marcada que se asocia a fosfatos inorgánicos (brushita). La banda presente a 3700 cm^{-1} es indicativa de la presencia de caolinita en la muestra. La caolinita también absorbe a 915 cm^{-1} y especialmente a 540 , 470 y 430 cm^{-1} , bandas que son también características de las micas y los feldespatos, tal y como se ha descrito anteriormente.

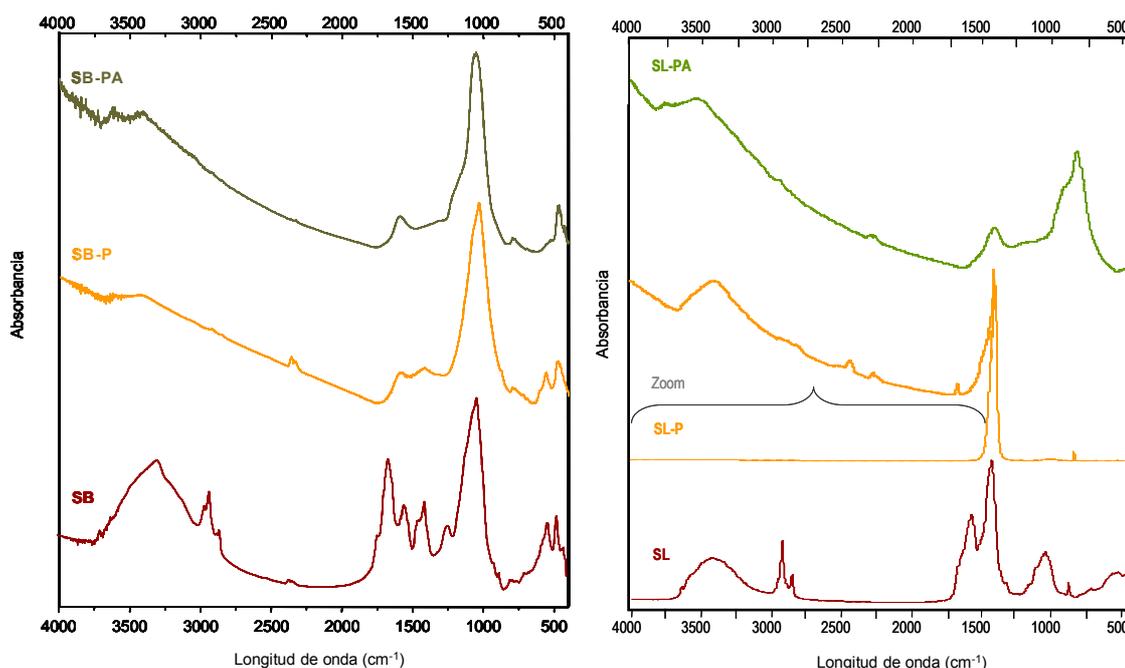


Figura 6-4. Espectros de IR de los precursores utilizados en este capítulo: el lodo seco (SB), el pirolizado (SB-P), el pirolizado con un posterior lavado con ácido (SB-PA) (izquierda) y el lodo seco (SL), el pirolizado (SL-P) y el pirolizado lavado con HCl (SL-PA) (derecha).

Las bandas correspondientes a la calcita aparecen a 1420 - 30 , 875 y 710 cm^{-1} . La presencia de cuarzo (ver patrones de DRX) se confirma por la aparición de bandas a 800 y 780 cm^{-1} (las bandas a 1170 y 1080 cm^{-1} podrían haber quedado ocultas bajo la banda de 1035 cm^{-1}). El yeso, la

brushita, los feldspatos y las micas son los responsables del resto de bandas de baja intensidad presentes entre la región de 800-600 cm^{-1} . La banda que aparece a 1400 cm^{-1} es difícil de asignar. No obstante, teniendo en cuenta la forma de la banda y la composición, es probable que indique la presencia de sulfatos orgánicos en la muestra SB.

El espectro de IR de SL (Figura 6-4 derecha) no difiere mucho del de SB. No obstante, a 1570 cm^{-1} aparece una banda muy intensa que se asocia al modo de tensión asimétrico de COO^- producido por la presencia de oxalatos. Dicha banda no aparecía en el espectro de SB. A 3645 cm^{-1} aparece otra banda que se puede asignar a la presencia de portlandita (ver patrón de DRX) junto con las bandas de 1795 cm^{-1} y la banda de baja intensidad a 875 cm^{-1} .

En ambos lodos, la subsiguiente transformación de los lodos secos (SB y SL) a los pirolizados SB-P y SL-P conlleva grandes cambios en la composición química, mineralógicos y también texturales. Durante el tratamiento térmico, la volatilización parcial de la materia orgánica conlleva una disminución en el contenido de carbono y un incremento del contenido en materia inorgánica de los materiales obtenidos (Tabla 6-1). En los dos casos, la concentración de los metales detectados por ICP en los lodos secos se duplica tras el tratamiento de pirólisis en concordancia con los rendimientos del proceso (Tabla 6-1).

Como es de esperar, los principales cambios mineralógicos que se producen durante la fase de transformación son debidos básicamente a la pérdida de agua de cristalización de los compuestos hidratados que presenta el lodo original. En el caso de SB, la brushita se trasforma en whitlockita durante el tratamiento térmico y tiene lugar la descomposición de algunos minerales, tales como la caolinita y el yeso, que no aparecen en el pirolizado. En el caso de SL, es el carbonato de calcio y hierro el que se transforma en ferrita dicálcica tras el tratamiento térmico (SL-P). Por otro lado, muchos minerales como las micas, los feldspatos, los silicatos y la calcita permanecen inalterados bajo las condiciones de pirólisis empleadas, tal y como se observa en la Figura 6-3.

El espectro de IR de SB se simplifica mucho después del tratamiento térmico de pirólisis (Figura 6-4) a consecuencia de la volatilización parcial de la materia orgánica. La banda ancha situada a 1590 cm^{-1} es característica de los materiales de carbono, mientras que todas las bandas relacionadas con la calcita, las micas, el cuarzo y los feldspatos en el espectro de IR de SB permanecen inalteradas. Por otro lado, la banda asociada a los fosfatos inorgánicos en SB, situada a 530 cm^{-1} , se ha desplazado a longitudes de onda mayores (570 cm^{-1}) en SB-P como consecuencia de la transformación de la brushita a whitlockita.

Tabla 6-1. Propiedades químicas de los precursores empleados: (SB, SB-P y SB-PA) y (SL, SL-P y SL-PA)

	SB	SB-P	SB-PA	SL	SL-P	SL-PA
Rendimiento (% peso)	-	44.6 ^a	53 ^b	-	61.5 ^a	27.7 ^b
Contenido cenizas (% peso)	31.2	66.1	45.5	40.9	64.9	35.8
S _{BET} (m ² g ⁻¹)	< 5	13	188	< 5	49	428
V _{DR} N ₂ (cm ³ g ⁻¹)		0.01	0.09	-	0.02	
Análisis elemental (% peso)						
C	31.4	24.4	37.2	27.9	17.7	45.6
N	4.4	2.7	4.1	1.5	0.5	2.3
H	4.8	1.0	1.6	4.3	0.5	1.9
S	1.0	0.4	0.7	0.2	0.2	1.4
O	21.5	14.9	11.8	24.0	20.7	12.6
Elementos seleccionados (mg g⁻¹)						
Si	56.3	94.6	149	28.3	44.5	173
Fe	10.5	25.4	6.9	40.2	55.0	54
Ca	38.3	89.2	3.0	205.6	393.9	244
Al	11.5	27.5	14.4	6.5	11.6	11.5
P	24.1	53.7	6.5	5.8	9.3	3

^a: Rendimiento de pirólisis; ^b: Rendimiento del lavado con ácido

La banda ancha que aparecía en SB a 3300 cm⁻¹ se ve considerablemente reducida tras el tratamiento de pirólisis y ligeramente desplazada a longitudes de onda mayores (3450 cm⁻¹), hecho que sugiere una drástica reducción de los enlaces N-H y el mantenimiento de los grupos O-H unidos a la materia inorgánica, tales como los grupos silanol y el agua. Al igual que en SB, para SL el espectro de IR de la muestra pirolizada SL-P (Figura 6-4) también se ha simplificado. La banda más intensa continúa siendo calcita a 1430 cm⁻¹, junto con dos reflexiones a 875 y 715 cm⁻¹, hecho que coincide con el patrón de DRX. Ha habido una importante disminución de la banda ancha que aparecía en SL a 3430-20 cm⁻¹. Sin embargo, el hecho de que no haya desaparecido indica que a pesar del tratamiento térmico aplicado se mantienen los grupos O-H. Al igual que en SB, para SL las bandas asociadas a muchos de los minerales, como las illitas, los feldspatos y el cuarzo permanecen inalteradas bajo las condiciones de pirólisis empleadas y aparecen las típicas bandas entre la región de 800-600 cm⁻¹.

Recordando las propiedades texturales de estos materiales, el área superficial S_{BET} del pirolizado SB-P y del SL-P continúan siendo bajas. Sin embargo, si que ha habido cierto desarrollo de la porosidad durante el tratamiento térmico de ambos lodos (Tabla 6-1). Finalmente, el tratamiento con HCl 5 M de las muestras pirolizadas (SB-P y SL-P) ha dado lugar, tal y como se observa en la Tabla

6-1, a una reducción del 66.1 % al 45.5 % y del 64.9 % al 35.8 % en peso de las cenizas presentes en los materiales, respectivamente, que corresponden a un enriquecimiento en el contenido en materia carbonosa en ambos casos. Este hecho se ha confirmado por DRX con la aparición de una banda ancha situada aproximadamente a $22^\circ 2\theta$ (Figura 6-3 A y B).

El espectro de IR de la muestra SB-PA es similar al obtenido para SB-P salvo algunos pequeños cambios debidos a la desaparición de algunas bandas tales como las de 1420 y 875 cm^{-1} por un lado y la de 560 cm^{-1} , atribuidas previamente a la presencia de calcita y whitlockita, respectivamente. El rasgo más destacado del espectro de IR de SB-PA es la banda a $1065\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$, que se ve desplazada de su posición original en el espectro de IR de SB y SB-P (1035 cm^{-1}), lo que indica la prevalencia de cuarzo en las muestras lavadas con ácido (Figura 6-3).

Para SL-PA también el rasgo más destacado es la desaparición de la enorme banda de calcita que aparecía en torno a los 1430 cm^{-1} y sus réplicas a intensidades más bajas (875 y 715 cm^{-1}) y la prevalencia del cuarzo en las muestras lavadas con HCl 5M (banda a 1085 cm^{-1}).

Los parámetros texturales recogidos en la Tabla 6-1 revelan las diferencias existentes entre la muestra SB-PA y SL-PA y los otros precursores utilizados (SB, SB-P y SL, SL-P). El tratamiento con ácido sobre las muestras pirolizadas (SB-P y SL-P) conlleva un incremento del área superficial a valores de 188 y $428\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, respectivamente. Mientras que, estudios previos sobre el lavado con ácido de las muestras pirolizadas sólo observaban un ligero incremento en el valor del área superficial [4], en este caso se ha obtenido un aumento considerable. El incremento del área superficial S_{BET} mostrado en SB-PA y especialmente en SL-PA es destacable por la simplicidad del proceso de preparación y obtención de la misma.

Este aumento tan importante del área superficial S_{BET} , no es debido únicamente a la eliminación de la materia inorgánica de las muestras pirolizadas tal y como se ha observado por IR y DRX con la pérdida de especies tales como calcita y whitlockita en SB-PA y calcita y ferrita dicálcica en SL-PA, sino que también se debe a una mejor accesibilidad a la fracción de carbono remanente en ambos lodos. Esto se puede ejemplificar en forma de ecuación (Ecuación 6-1), considerando el rendimiento de la etapa de lavado con ácido y el valor de S_{BET} obtenido para las muestras pirolizadas en ambos casos (Tabla 6-1).

$$\frac{S_{\text{BET}}^{\text{SB-P}}}{[\text{Rendimiento lavado ácido}]} \ll S_{\text{BET}}^{\text{SB-PA}} \quad [\text{Ecuación 6-1}]$$

6.3.2 Activación Física con CO₂

La activación física con CO₂ se ha probado como método de activación para obtener materiales adsorbentes a partir de lodos. En particular se han empleado como precursores SB-P, SB-PA, SL-P y SL-PA (Tabla 6-2 y Tabla 6-3). Los experimentos se han realizado utilizando distintas temperaturas de activación (Figura 6-1).

Tabla 6-2. Caracterización de la porosidad (N₂ y CO₂ a 77K y 273K respectivamente) de los adsorbentes obtenidos a partir de SB, SB-P y SB-PA por activación física con CO₂ y activación química con H₃PO₄ y NaOH.

Activación Física: CO₂					
Precursor	T (°C)	Porcentaje Activación (%)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{DR} N ₂ (cm ³ g ⁻¹)	V _{DR} CO ₂ (cm ³ g ⁻¹)
SB-P	670	10	12	0.01	-
	750	17	62	0.03	0.02
	800	33	7	-	-
SB-PA	800	35	269	0.11	0.09
Activación Química: H₃PO₄					
Precursor	% (peso) de H ₃ PO ₄	Rendimiento (%)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{DR} N ₂ (cm ³ g ⁻¹)	V _{DR} CO ₂ (cm ³ g ⁻¹)
SB	30	70	< 5	-	-
	50	63	< 5	-	-
SB-P	30	67	6	-	-
	50	80	17	0.01	-
Activación Química: NaOH					
Precursor	Método de mezclado ^a	Rendimiento (%)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{DR} N ₂ (cm ³ g ⁻¹)	V _{DR} CO ₂ (cm ³ g ⁻¹)
SB-P	I	47	294	0.12	0.10
	MF	37	353	0.16	0.12
	MFt	31	689	0.29	0.19
SB-PA	I	70	233	0.15	0.08
	MF	67	423	0.21	0.14
	MFt	67	454	0.20	0.15
Activación Química: KOH					
Precursor	Método de mezclado ^a	Rendimiento (%)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{DR} N ₂ (cm ³ g ⁻¹)	V _{DR} CO ₂ (cm ³ g ⁻¹)
SB-P	I	50	287	0.11	0.11
	MFt	34	853	0.34	0.25

a: I: Método mezcla por *Impregnación*; MF: Método mezcla por *Mezcla Física*; MFt: Método mezcla por *Mezcla Física triturada*.

En el caso de SB-P, los porcentajes de activación conseguidos oscilan en torno al 10-35 %. No obstante, no se ha producido un desarrollo importante de la porosidad en los materiales resultantes de la activación. El valor de S_{BET} más elevado que se ha obtenido es de $62 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, con un 17 % de porcentaje de activación, valor que decrece hasta unos $7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para una muestra que presenta un 33 % de porcentaje de activación. Esta disminución viene provocada básicamente por la importante disminución del material carbonoso remanente durante el proceso de activación (Tabla 6-2). Los resultados obtenidos para SL-P no difieren mucho de los obtenidos para SB-P, a pesar de las diferencias en la composición de los mismos (Tabla 6-3).

Los bajos resultados obtenidos durante la activación con CO_2 concuerdan con los resultados que se encuentran en la bibliografía [5], indicando que este método de activación no es adecuado para preparar materiales adsorbentes a partir de lodos pirolizados procedentes de estaciones depuradoras de aguas residuales.

Por otro lado, si utilizamos SB-PA y SL-PA como precursores se observa un ligero incremento en el desarrollo de la porosidad. De este modo, se han obtenido valores de S_{BET} de hasta 269 y $514 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente, bajo atmósfera de CO_2 y a una temperatura de activación de $800 \text{ }^\circ\text{C}$. En ambos casos el porcentaje de activación ha sido superior al 35 %. No obstante, cabe remarcar que los precursores (SB-PA y SL-PA) presentan un valor de área superficial inicial de 188 y $428 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente, hecho que indica que el valor relativamente elevado de S_{BET} obtenido en comparación con los valores de S_{BET} de los adsorbentes solamente pirolizados podría deberse al elevado valor de S_{BET} que presentan los precursores originales (SB-PA y SL-PA) y no a una mejor activación del material desmineralizado (Tabla 6-2 y Tabla 6-3).

Con la intención de profundizar más en el proceso de activación física con CO_2 , se ha calculado el valor de S_{BET} de los materiales resultantes, asumiendo que la materia inorgánica no contribuye en el valor de la área superficial, es decir, asumiendo que el material está libre de materia inorgánica. El valor de S_{BET} corregido se ha calculado aplicando la Ecuación 6-2:

$$S_{BET} \text{ Corregido} = \frac{S_{BET} \text{ Medido}}{\left[1 - \frac{\% \text{ Cenizas}}{100 - \text{Porcentaje Activación}} \right]} \quad [\text{Ecuación 6-2}]$$

Tabla 6-3. Caracterización de la porosidad (N₂ y CO₂ a 77K y 273K respectivamente) de los adsorbentes obtenidos a partir de SL, SL-P y SL-PA por activación física con CO₂, y activación química con H₃PO₄ y NaOH.

Activación Física: CO₂					
Precursor	T (°C)	Porcentaje Activación (%)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{DR} N ₂ (cm ³ g ⁻¹)	V _{DR} CO ₂ (cm ³ g ⁻¹)
SL-P	670	20	21	0.01	-
	750	-	-	-	-
	800	-	-	-	-
SL-PA	800	22	514	0.27	0.13
Activación Química: H₃PO₄					
Precursor	% (peso) de H ₃ PO ₄	Rendimiento (%)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{DR} N ₂ (cm ³ g ⁻¹)	V _{DR} CO ₂ (cm ³ g ⁻¹)
SL	30	51	< 5	-	-
	50	64	< 5	-	-
SL-P	30	84	7	-	-
	50	88	15	0.01	-
Activación Química: NaOH					
Precursor	Método de mezclado ^a	Rendimiento (%)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{DR} N ₂ (cm ³ g ⁻¹)	V _{DR} CO ₂ (cm ³ g ⁻¹)
SL-P	I	14	505	0.21	0.13
	MF	24	474	0.2	0.12
	MFt	5.5	727	0.3	0.2
SL-PA	I	58	490	0.21	0.14
	MF	67.5	476	0.19	0.13
	MFt	58	567	0.23	0.15
Activación Química: KOH					
Precursor	Método de mezclado ^a	Rendimiento (%)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{DR} N ₂ (cm ³ g ⁻¹)	V _{DR} CO ₂ (cm ³ g ⁻¹)
SL-P	I	15	476	0.18	0.13
	MFt	6.4	960	0.36	0.24

a: I: Método mezcla por *Impregnación*; MF: Método mezcla por *Mezcla Física*; MFt: Método mezcla por *Mezcla Física triturada*.

El valor de S_{BET} corregido se expresa en m² g⁻¹ de materia orgánica y se representa, para cada uno de los precursores estudiados derivados de SB, en función del porcentaje de activación en la Figura 6-5. Para el pirolizado original SB-P con un valor de S_{BET} de 13 m² g⁻¹, el valor de S_{BET} corregido es de 38 m² g⁻¹, valor que incrementa hasta 469 m² g⁻¹ para la muestra activada a 800 °C. En el caso del precursor SB-PA con una S_{BET} de 188 m² g⁻¹, el valor de S_{BET} corregido es de 345 m² g⁻¹ y cuando la activación física tiene lugar con un 35 % de porcentaje de activación el valor de S_{BET}

corregido se incrementa hasta $897 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Es importante destacar que para este material activado, aunque parte de la materia orgánica es eliminada durante el proceso de activación, el material resultante presenta un elevado contenido de materia orgánica y el valor de S_{BET} original es cercano a los $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

En la Figura 6-5 se observa que la pendiente que relaciona el porcentaje de activación con el valor de la S_{BET} corregida es casi el mismo, independientemente de si se emplea un precursor (SB-P) u otro (SB-PA), hecho que confirma que el proceso de activación de estos dos precursores es muy similar a pesar de los distintos valores de S_{BET} conseguidos.

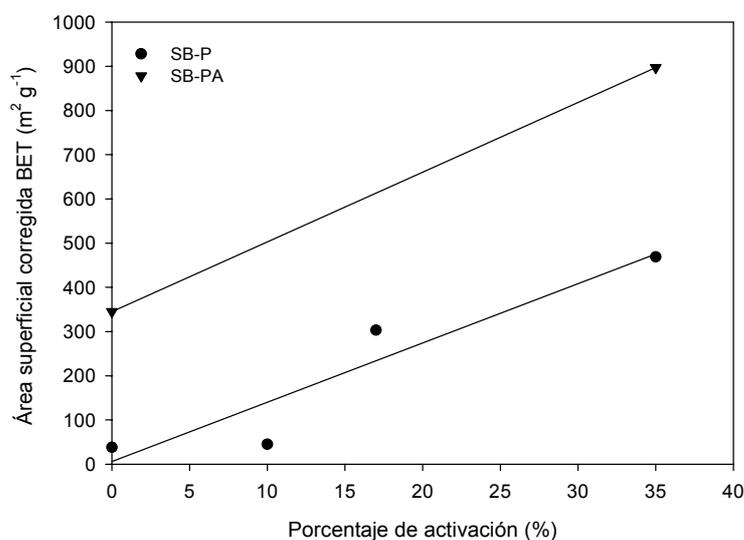


Figura 6-5. Relación entre la S_{BET} corregida y el porcentaje de activación, para la activación con CO_2 de los precursores SB-P y SB-PA.

6.3.3 Activación química con H_3PO_4

Para llevar a cabo los experimentos de activación química con H_3PO_4 , se hizo una revisión bibliográfica sobre los distintos métodos de activación empleados en este tipo de materiales [6] (sólo se encontró una única referencia bibliográfica) y materiales similares [7-10, 13-19]. Basándonos en el método de activación descrito en [7], las condiciones de operación seleccionadas fueron: $450 \text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura de activación y empleo de dos disoluciones distintas de H_3PO_4 , al 30 % y 50 % en peso (Figura 6-1).

Los resultados de la caracterización textural de los materiales obtenidos a partir de SB, SB-P y SL, SL-P, siguiendo este procedimiento se encuentran detallados en la Tabla 6-2 y Tabla 6-3. Estos resultados muestran que no se ha conseguido en ningún caso desarrollo de la porosidad, hecho que

es indicativo de que el método de activación con H_3PO_4 no es un buen método para la obtención de materiales adsorbentes con elevadas áreas superficiales. No obstante, los datos encontrados en la bibliografía revelan valores de S_{BET} en torno a los $300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ cuando se activan lodos de depuradora orgánicos con dicho agente activante [6]. La razón de estas importantes diferencias, podrían ser: temperatura de activación empleada en torno a los $650 \text{ }^\circ\text{C}$ en comparación a los $450 \text{ }^\circ\text{C}$ que hemos empleado nosotros y el posterior lavado con NaOH de las muestras ya activadas que emplean Zhang y colaboradores [6].

Considerando el importante efecto que el lavado con HCl, tienen en las propiedades texturales de los lodos pirolizados y con el fin de corroborar si en el trabajo de Zhang y colaboradores es el posterior lavado con NaOH es el que produce el desarrollo de porosidad en las muestras [6], se realizaron ensayos lavando los lodos pirolizados SL-P y SB-P con NaOH en una proporción 1:1 durante 72 h a temperatura ambiente (aproximadamente 100 ml NaOH en 5 g de adsorbente). A continuación se filtraron las muestras, se sometieron a secado en una estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ y se determinó su S_{BET} . Con los resultados se observaron dos tipos de comportamiento; en uno de los casos (SB-P) se produjo un incremento importante de la S_{BET} pasando de $13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $443 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ mientras que en otro (SL-P) casi no se observó diferencia en el valor de S_{BET} pasando de $49 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Así, los resultados son indicativos de que en función del tipo de precursor, puede que el lavado con NaOH sea el causante del tan importante desarrollo de la porosidad observado en dichas muestras y no el propio agente activante (H_3PO_4), como plantean Zhang y colaboradores [6].

6.3.4 Activación química con hidróxidos alcalinos

En este apartado se describe la preparación de adsorbentes derivados de lodos a partir de la activación química con hidróxidos alcalinos mediante tres procesos distintos de mezcla: impregnación (I), mezcla física (MF) y mezcla física triturada (MFt) (Figura 6-2).

En la Tabla 6-2 y en la Tabla 6-3 se resumen los resultados obtenidos para cada uno de los métodos de mezcla estudiados, para los precursores SB-P y SB-PA y para SL-P y SL-PA, empleando como agente activante NaOH en una relación hidróxido: precursor 1:1 y un flujo de 100 ml min^{-1} de N_2 . De los datos experimentales se deduce, al contrario que en la activación con CO_2 y H_3PO_4 , la activación con hidróxidos alcalinos es un buen método para desarrollar porosidad en este tipo de precursores.

Los resultados de S_{BET} que se presentan en la Tabla 6-2 y Tabla 6-3 indican claramente que la eficacia del método de mezcla incrementa según: impregnación \approx mezcla física \ll mezcla física triturada.

Adicionalmente, a estos métodos de mezcla, se activaron lodos de depuradora siguiendo el método de impregnación convencional (Ic) descrito en el apartado de Materiales y Técnicas Experimentales. Los resultados de S_{BET} obtenidos mediante este método (Ic), en comparación con los resultados de (MFt) en las mismas condiciones (1:1 y 100 ml min⁻¹ de flujo de N₂) fueron similares dando valores de S_{BET} en torno a los 700 m² g⁻¹.

En vista de los resultados obtenidos en ambos métodos de mezcla, la ventaja de utilizar el método de (MF) frente al método de (I) se encuentra en el hecho que es un método de preparación más corto y mucho menos laborioso [11]. Sin embargo, la trituración de las lentejas de hidróxido antes de mezclarlas con el precursor y su efectividad en este tipo de muestras, hasta el momento, no se había estudiado. Los valores de área superficial obtenidos mediante este método de mezcla duplican los valores obtenidos por I y por MF (muy similares entre ellos), tal y como se presenta en la Tabla 6-2 y en la Tabla 6-3. Mediante el proceso de mezcla física triturada (MFt) se favorece el contacto entre el precursor carbonoso y el hidróxido, dando lugar a un desarrollo muy importante de la porosidad. El buen contacto entre el material y el hidróxido también se ve favorecido cuando se utiliza el método de mezcla por Ic. Sin embargo, tal y como se ha comentado anteriormente, el método de (Ic) es mucho más laborioso que el de MFt, a pesar de que se elimine la etapa de filtrado con respecto a (I).

Atendiendo a los resultados obtenidos con el NaOH como agente activante se completó el estudio de activación química con hidróxidos utilizando como agente activante KOH. Sin embargo, en este caso se emplearon como métodos de mezcla (I) y (MFt) y se omitió el (MF) ya que los resultados son muy similares a los del método (I) (Tabla 6-2 y Tabla 6-3).

Para el KOH se sigue cumpliendo que la eficacia del método de mezcla aumenta según el orden descrito para el NaOH. Los resultados indican que el comportamiento de los dos agentes activantes es similar, si bien en el caso del KOH se observa un ligero incremento en el porcentaje de rendimiento y en los valores de porosidad (Tabla 6-2 y Tabla 6-3), coincidiendo con los resultados publicados en la bibliografía que indican que el KOH es mejor agente activante que NaOH [20].

En resumen, con el método MFt se pueden preparar fácilmente adsorbentes a partir de lodos y materiales derivados de estos, con valores de S_{BET} entre 300-700 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para el NaOH como agente activante y valores de 800-1000 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ en el caso de utilizar KOH. Los rendimientos conseguidos para estos materiales con ambos agentes activantes se sitúan entorno al 31-70 % en peso en función del precursor utilizado, siendo ligeramente más altos en el caso del KOH. Es importante destacar que se han obtenido estos valores, empleando unas condiciones de activación muy suaves, con una relación hidróxido: precursor 1:1 y un flujo de N_2 de 100 ml min^{-1} . Los rendimientos de activación obtenidos con los precursores SB-PA y SL-PA son notablemente superiores, tal y como era de esperar, a los obtenidos con los precursores SB-P y SL-P puesto que estas muestras presentan un bajo contenido en materia mineral debido al previo lavado con ácido al que se ha sometido la muestra.

De los resultados de la Tabla 6-2 y Tabla 6-3 se deriva que no es necesario el tratamiento previo con ácido de la muestra para obtener un desarrollo eficiente de la porosidad durante la activación. De hecho estos resultados están de acuerdo con los publicados en la bibliografía [11] que demuestran que para dos carbones procedentes de la misma mena, pero con diferente contenido en cenizas, los mejores resultados en la activación química se han obtenido para el precursor que tiene un contenido más elevado de cenizas.

6.4 CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes que se obtienen de este estudio se detallan a continuación:

- De los tres procesos de activación estudiados, la activación física con CO_2 y la activación química con H_3PO_4 han demostrado no ser efectivos, bajo las condiciones estudiadas, para la preparación de materiales adsorbentes derivados de lodos con elevadas áreas superficiales. Por otro lado, la activación con hidróxidos alcalinos, ya sean de sodio o de potasio, si que permite preparar materiales adsorbentes con elevadas áreas superficiales. La activación de estos materiales con hidróxidos alcalinos, hasta el momento, no se había descrito en la bibliografía.
- De los tres métodos de mezcla empleados y bajo las mismas condiciones experimentales, se ha observado un incremento de la porosidad según se emplee el método de impregnación, mezcla física, y mezcla física triturada. Los resultados obtenidos mediante el método de (Ic)

son similares a los obtenidos por MFt. Sin embargo, este último procedimiento simplifica extraordinariamente la preparación de estos materiales adsorbentes.

El estudio de las variables de proceso del método de mezcla MFt, indican que:

- El uso de KOH como agente activante da lugar a materiales con capacidades de adsorción ligeramente superiores a los obtenidos con NaOH, bajo las mismas condiciones experimentales. A pesar de ello, se deben resaltar los resultados obtenidos con NaOH, ya que es un agente activante cuyo precio es menor que el del KOH y además es menos corrosivo que éste.

El estudio llevado a cabo permite la selección de las condiciones experimentales necesarias para la preparación de materiales adsorbentes derivados de lodos con la porosidad que se desee.

6.5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Sócrates, G. (1994). *Infrared Characteristic Group Frequencies*, Wiley, Chichester, UK, p. 118.
- [2] Smidt, E., Lechner, P., Schwanninger, M., Haberhauer, G. y Gerzabek, M. H. (2002). Characterization of waste organic matter by FT-IR spectroscopy: Application in waste science. *Applied Spectroscopy* 56, 1170-1175.
- [3] Van Der Marel, H. W. y Beutelspacher, H. (1976). *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay minerals and their Admixtures*. Elsevier Amsterdam.
- [4] Bagreev, A., Bashkova, S., Locke, D. C. y Bandosz, T. J. (2001). Sewage sludge-derived materials as efficient adsorbents for removal of hydrogen sulfide. *Environmental Science & Technology* 35, 1537-1543.
- [5] Lu, G.Q.M. (1996). Preparation and evaluation of adsorbents from waste carbonaceous materials for SO_x and NO_x removal. *Environmental Progress*, 15, 12-18.
- [6] Zhang, F. S., Nriagu, J. O. y Itoh, H. (2005). Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge. *Water Research* 39, 389-395.
- [7] Solum M.S., Pugmire R. J., Jagtoyen M. y Derbyshire F. (1995). Evolution of carbon structure in chemically activated wood. *Carbon* 33, 1247-1254.
- [8] Martin-Gullon, I., Marco-Lozar, J. P., Cazorla-Amorós, D. y Linares-Solano, A. (2004). Analysis of the microporosity shrinkage upon thermal post-treatment of H₃PO₄ activated carbons. *Carbon* 42 (7), 1333-1337.
- [9] Moreno-Castilla, C., Carraco-Marín, F., López-Ramón, M. V., y Alvarez-Merino, M. A. (2001). Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons. *Carbon* 39, 1415-1420.
- [10] Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, F., Caturla, F., Sellés, M. J. (1995). Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. *Carbon* 33 (9), 1247-1254.
- [11] Lillo-Ródenas, M. A., Lozano-Castelló, D., Cazorla-Amorós, D. y Linares-Solano A. (2001). Preparation of activated carbons from Spanish Anthracite: II Activation by NaOH. *Carbon* 39 (5), 751-759.
- [12] Lozano-Castelló, D., Lillo-Ródenas, M. A., Cazorla-Amorós, D. Y Linares-Solano, A. (2001). Preparation of activated carbons from Spanish Anthracite: I Activation by KOH. *Carbon* 39 (5), 741-749.

- [13] Díaz-Díez, M. A., Gómez-Serrano, V., Fernández González, C., Cuerda-Correa, E.M. y Macías-García, A. (2004). Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of woods. *Applied Surface Science* 238, 309-313.
- [14] Laine, J., Calafat, A. y Labady, M. (1989). Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated with phosphoric acid. *Carbon* 27, 191-195.
- [15] Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, F., Caturla, F. y Sellés, M. J. (1996). Development of porosity in combined phosphoric acid-carbon dioxide activation. *Carbon* 34, 457- 462.
- [16] Suárez-García, F., Martínez-Alonso, A. y Tascón, J. M. D. (2002). Pyrolysis of apple pulp: chemical activation with phosphoric acid. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 63, 283-301.
- [17] Jia Guo y Aik Chong Lua. (2003). Textural and chemical properties of adsorbent prepared from palm shell by phosphoric acid activation. *Materials Chemistry and Physics* 80, 114-119.
- [18] Puziy, A. M., Poddubnaya, O. I., Martínez-Alonso, A., Suárez-García, F. y. Tascón, J. M. D. (2002). Characterization of synthetic carbons activated with phosphoric acid. *Applied Surface Science* 200, 196-202.
- [19] Molina-Sabio, M., Almansa, C. y Rodríguez-Reinoso, F. (2003). Phosphoric acid activated carbon discs for methane adsorption. *Carbon* 41, 2113-2119.
- [20] Lillo-Ródenas, M. A., Cazorla-Amorós, D. y Linares-Solano, A. (2003). Understanding chemical reactions between carbons and NaOH y KOH: an insight into the chemical activation mechanism. *Carbon* 41 (2), 267-275.

**Estudio de la activación
química de lodos de
depuradora con hidróxidos
alcalinos**



7 ESTUDIO DE LA ACTIVACIÓN QUÍMICA DE LODOS DE DEPURADORA CON HIDRÓXIDOS ALCALINOS

7.1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En vista de los resultados obtenidos en el *capítulo* 6 sobre la activación de lodos y materiales derivados de lodos con hidróxidos alcalinos, en el presente capítulo se pretende profundizar en el estudio de la activación química con hidróxidos alcalinos mediante el método de mezcla Mft. Se estudiará el efecto de la relación hidróxido/ precursor y del flujo de N₂ sobre las propiedades químicas y texturales.

Con este propósito se han combinado distintas técnicas experimentales tales como difracción de rayos X, adsorción física de gases, cenizas a baja temperatura (LTA), análisis elemental y espectrometría de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES). Los resultados obtenidos son indicativos del amplio rango de porosidades en estos materiales, siendo remarcable la importante contribución a dicha porosidad de la materia inorgánica presente en estos materiales adsorbentes derivados de lodos ($\approx 50\%$) en comparación con los carbones activados obtenidos a partir de precursores más convencionales (carbones, fibras, breas, materiales lignocelulósicos, etc.) [1-6].

7.2 SECCIÓN EXPERIMENTAL

Para la realización de este estudio se han seleccionado tres lodos, dos de ellos ya estudiados (SB y SL) y el tercero es un lodo biológico (BIO) procedente de una planta piloto de laboratorio (ver detalles en el capítulo dedicado a Materiales y Técnicas Experimentales). Este precursor presenta una composición química totalmente diferente a la de los otros dos lodos SB y SL.

Los tres lodos seleccionados han sido pirolizados a 700 °C bajo atmósfera de N₂ (Figura 3-5, recuadro rojo del capítulo de Materiales y Técnicas Experimentales). Los materiales obtenidos SB-P, SL-P y BIO-P han sido utilizados como precursores para la activación con hidróxidos siguiendo el protocolo de mezcla también descrito en dicho capítulo.

Por otro lado, una fracción del lodo BIO-P ha sido lavada con agua (BIO-P_{H2O}). El proceso de lavado se ha realizado con agua caliente (70 °C aprox) agitando durante toda la noche. A continuación la muestra se ha centrifugado y se ha medido el pH de la solución sobrenadante. Este proceso se ha

repetido hasta un total de 4-5 veces, con el fin de obtener pH constante. El objetivo básico de este lavado es el de eliminar parte de la materia inorgánica soluble presente en el mismo. La activación de este precursor denominado BIO-P_{H₂O}, también se ha estudiado.

La nomenclatura de las muestras activadas incluye el *nombre del precursor*, el *método de mezclado*, el *tipo de agente activante* (K de KOH, o bien N de NaOH) y un *número* (correspondiente a la relación hidróxido / precursor) seguido de A indicando el *lavado con ácido*. A modo de ejemplo BIO-P-AMFtK1-A corresponde a la muestra de BIO-P activada mediante el método MFt usando la relación KOH/ precursor 1/1 y lavada con ácido.

De nuevo en este capítulo el estudio de la composición química de los precursores y los adsorbentes/ catalizadores obtenidos se ha realizado mediante el análisis directo de los elementos mayoritarios (C, H, N, S y O), la determinación del contenido en metales por ICP-AES, la determinación del contenido en cenizas, el análisis por DRX y SEM/ EDX. Las propiedades texturales se han determinado por adsorción física de gases N₂ y CO₂ a 77 y 273 K, respectivamente. Adicionalmente, en este capítulo se ha aislado la fracción mineral remanente de SB-P-AMFtK1-A mediante un equipo de LTA (Low Temperature Ashing).

Con el fin de profundizar en los cambios químicos producidos en la materia mineral durante el proceso de activación química, los lavados con H₂O y con HCl posteriores a la activación se han omitido y las muestras se han referido como “muestras no lavadas” (NL). En su nomenclatura se ha añadido NL, (p.ej., SB-P-AMFtK1-NL).

7.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.3.1 Activación química de los diferentes precursores derivados de lodos seleccionados

Atendiendo a los resultados obtenidos en el *capítulo 6*, en el presente capítulo se ha profundizado en la activación química con hidróxidos alcalinos estudiando el efecto de la relación hidróxido/ precursor, empleando como agentes activantes NaOH y KOH y el efecto del flujo de N₂, de modo que se han realizado ensayos a 100 y 500 ml min⁻¹ de N₂.

La caracterización de la porosidad de las muestras obtenidas para cada uno de los agentes activantes y los dos flujos estudiados se presentan en la Tabla 7-1. Tal y como se ha apuntado en el capítulo anterior, el comportamiento de los dos agentes activantes empleados es similar, si bien con

KOH se observa, bajo las mismas condiciones experimentales, un ligero incremento en los valores de porosidad obtenidos.

Tabla 7-1. Caracterización de la porosidad por N₂ y CO₂ a 77K y 273K, respectivamente, de los adsorbentes resultantes de la activación química de SB-P y SL-P mediante el método de mezcla MFt a diferentes relaciones hidróxido: precursor y a diferentes flujos de N₂.

Adsorbente	Relación Na/KOH: adsorbente	Flujo N ₂ (ml. min ⁻¹)	ACTIVACIÓN NaOH				ACTIVACIÓN KOH			
			Rendimiento (% peso)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{DR} N ₂ (cm ³ g ⁻¹)	V _{DR} CO ₂ (cm ³ g ⁻¹)	Rendimiento (% peso)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{DR} N ₂ (cm ³ g ⁻¹)	V _{DR} CO ₂ (cm ³ g ⁻¹)
SB-P-AMFt	1:1		30.5	689	0.29	0.19	34.1	853	0.34	0.26
	2:1	100	24.9	1079	0.41	0.26	27.3	1061	0.40	0.25
	3:1		2.23	1220	0.44	0.28	10.5	1686	0.64	0.41
	1:1		39.6	725	0.29	0.20	34.5	1058	0.46	0.33
	2:1	500	33.4	969	0.38	0.25	32.3	1494	0.60	0.34
	3:1		2.6	1226	0.52	0.30	16.4	1607	0.64	0.37
SL-P-AMFt	1:1		5.5	727	0.30	0.20	6.4	960	0.36	0.24
	2:1	100	nulo	-	-	-	-	-	-	-
	3:1		nulo	-	-	-	-	-	-	-
SL-P-AMFt	1:1		9.7	943	0.38	0.27	11.5	1301	0.59	0.34
	2:1	500	nulo	-	-	-	-	-	-	-
	3:1		nulo	-	-	-	-	-	-	-
SB-P-AMFt (LTA)	1:1	500	-	-	-	-	480	0.19	0.12	

- : no realizado

Los resultados de la Tabla 7-1 indican que a medida que aumenta la relación hidróxido /precursor, se produce un incremento importante de la porosidad, al mismo tiempo que disminuye considerablemente el rendimiento del proceso. Obtenemos valores de S_{BET} de hasta 1220 m² g⁻¹ en el caso de NaOH y de hasta 1690 m² g⁻¹ en el caso del KOH, con rendimientos de proceso que se sitúan en torno al 2 y el 10 % en peso, respectivamente. Dichos rendimientos aumentan sustancialmente cuando se incrementa el flujo de N₂ hasta 500 ml min⁻¹; aunque los rendimientos continúan siendo muy bajos (Tabla 7-1). Dejando de lado lo espectacular de estos valores de S_{BET}, y teniendo en cuenta el origen de los precursores, los resultados que centran nuestra atención son los valores de S_{BET} obtenidos en condiciones más suaves (relación hidróxido/ precursor 1:1), puesto que si bien son más bajos, los rendimientos de proceso obtenidos se encuentran en torno al 35 %

en el caso de los derivados de SB y en torno al 10% para los derivados de SL, dando lugar a procesos más eficientes desde el punto de vista tecnológico.

En la Figura 7-1 A y B se presentan las isothermas de adsorción de N₂ a 77K para los materiales activados con NaOH y KOH, respectivamente, en un flujo de N₂ 100 ml min⁻¹.

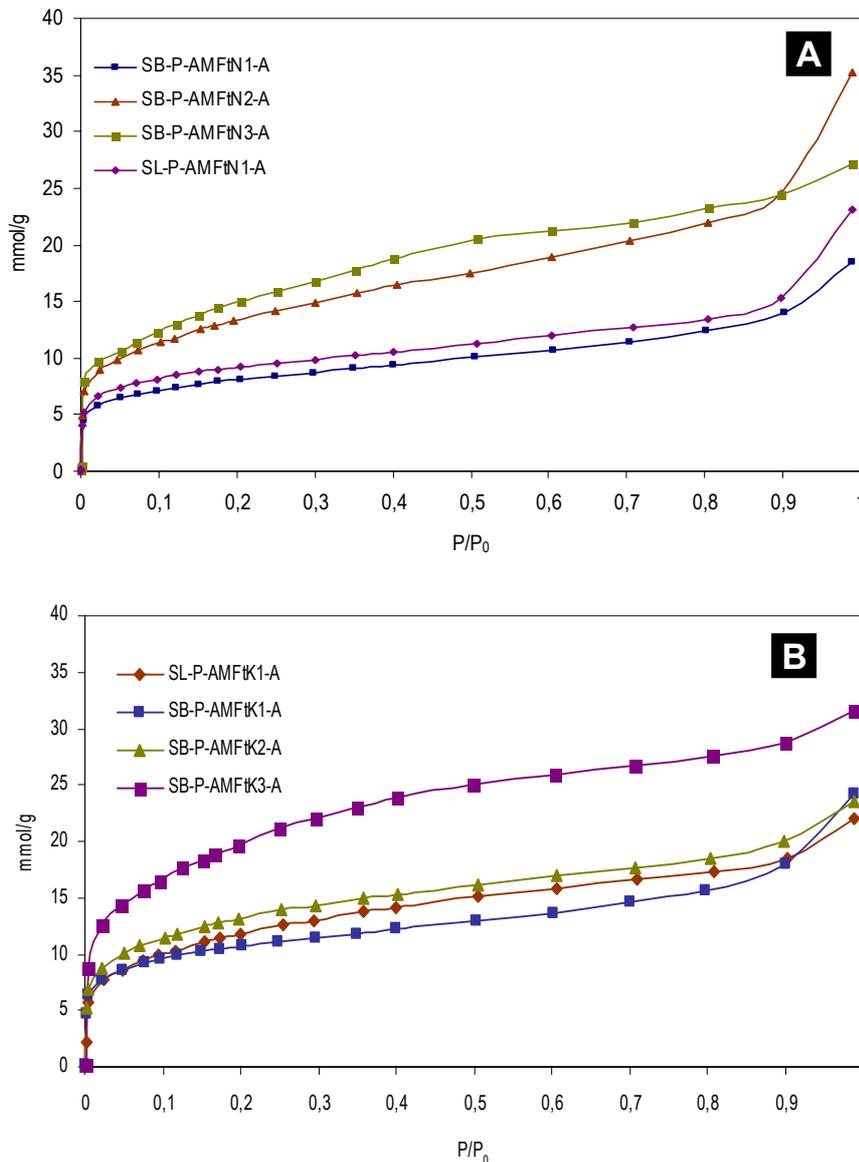


Figura 7-1. Isothermas de adsorción de nitrógeno a 77K de los materiales obtenidos por activación química mediante mezcla física triturada. A) NaOH, B) KOH

Tal y como indican las formas de dichas isothermas, esos materiales combinan una cierta microporosidad con mesoporosidad y en ningún caso presentan macroporosidad. A grandes rasgos se observa que, a medida que aumenta la relación hidróxido/ precursor, se produce un incremento

del área superficial que se traduce en un aumento de la microporosidad, mientras que la mesoporosidad se mantiene más o menos constante. Es importante destacar que la contribución de microporos estrechos ($< 0,7$ nm) en el total de la microporosidad en ambas muestras, determinado con la relación $V_{DR} CO_2 / V_{DR} N_2$, se mantiene esencialmente constante en cada uno de los adsorbentes preparados.

Los valores de porosidad obtenidos mediante la activación con hidróxidos alcalinos son muy elevados en comparación con otros resultados encontrados en la bibliografía, ya sea por pirólisis o carbonización directa del lodo [7 - 14] o por activación química con otros agentes activantes tales como H_3PO_4 [15], $ZnCl_2$ [15 -20], o bien H_2SO_4 [15- 17, 21 - 23].

Los adsorbentes preparados mediante activación química con los agentes activantes descritos presentan valores de S_{BET} de como máximo $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Sin embargo, los resultados obtenidos en el presente estudio son destacables no sólo desde el punto de vista de la activación, sino también si se comparan con los resultados obtenidos a partir de la activación de otros precursores carbonosos. Los resultados de activación con hidróxidos presentados en la bibliografía de distintos materiales carbonosos tales como carbones, fibras, materiales lignocelulósicos, breas y otros materiales [1-6] en condiciones similares (1/1 hidróxido/ precursor) presentan valores de porosidad máximos en torno a $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. En otras palabras, con un amplio rango de precursores activados en condiciones similares a las estudiadas para los lodos se obtienen valores de porosidad inferiores a los obtenidos a partir de dichos lodos ($1058 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para SB y $1300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para SL) (Tabla 7-1). Por lo que estos resultados son indicativos de que la activación con hidróxidos alcalinos, y en especial con KOH, puede aplicarse efectivamente a la activación de lodos de depuradora con diferente composición química y tratamientos, obteniendo adsorbentes con porosidades más elevadas que las áreas obtenidas por activaciones de otros de los precursores “clásicos” en condiciones experimentales similares.

7.3.2 Composición de los adsorbentes derivados de lodos

Tal y como se ha ido mostrando a lo largo de la Tesis, los lodos de depuradora son muy heterogéneos y esta heterogeneidad les confiere una elevada complejidad a la hora de estudiarlos. Teniendo en cuenta que la composición de los lodos de depuradora difiere ampliamente de la composición de cualquiera de los precursores carbonosos empleados típicamente en activación (carbón, materiales lignocelulósicos, fibras de carbón, breas, entre otros) [1-6] tanto por la

complejidad como por el elevado contenido en materia inorgánica, la atención en estos materiales se ha dirigido hacia la fracción inorgánica.

En la Tabla 7-2 se presenta la composición química de los precursores y algunos de los adsorbentes/ catalizadores seleccionados obtenidos tras la activación de KOH o NaOH bajo unas condiciones de activación suaves (1:1 relación hidróxido/ precursor y flujo de N₂ de 500 ml min⁻¹).

En la Tabla 7-2 se muestra que el porcentaje de cenizas presentes en los adsorbentes activados se sitúa en torno al 50 %, presentando un elevado contenido en Si. Atendiendo a su composición química resulta singular el alto desarrollo de porosidad observado en estas muestras (Tabla 7-1).

Tabla 7-2. Composición elemental y contenido en cenizas de los precursores y los adsorbentes/ catalizadores obtenidos tras la activación con NaOH o bien KOH en proporción 1:1 y flujo de N₂ 500 ml min⁻¹.

MUESTRAS	Cenizas (% peso)	Análisis Elemental (% peso)					Elementos Seleccionados (mg g ⁻¹)				
		C	N	H	S	O	Si	Fe	Ca	Al	Na
SB	31,2	31,4	4,4	4,8	1,1	21,5	56,3	10,5	38,3	11,5	2,3
SB-P	66,1	24,2	2,7	1,0	0,4	14,9	94,6	25,4	89,2	27,5	4,5
SB-P-AMFtN1-A	46,2	35,7	2,7	1,7	0,5	13,8	151	8,5	2,0	5,2	3,3
SB-P-AMFtK1-A	48,4	32,5	1,7	1,8	0,3	30,4	109	6,9	0,8	4,6	-
SL	53,4	27,9	1,5	4,2	0,2	24,0	28,3	40,2	206	6,5	0,8
SL-P	64,9	17,7	0,5	0,5	0,2	20,7	44,5	55,0	394	11,6	1,0
SL-P-AMFtN1-A	48,2	30,1	1,3	1,9	0,6	8,4	173	0,8	3,4	3,2	2,8
SL-P-AMFtK1-A	47,6	30,8	1,1	1,6	0,7	16,8	119	11,4	2,7	13,8	-
BIO	47,1	25,7	4,4	3,9	0,6	22,1	nd	7,3	27,8	19,6	112,8
BIO-P	57,1	34,2	4,0	0,6	0,4	8,8	nd	9,6	39,9	16,2	145,4
BIO-P H ₂ O	39,8	51,1	3,0	1,0	0,6	12,6	nd	5,4	56,4	11,0	54,3
BIO-P AMFtK1-A	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BIO-P _{H2O} -AMFtK1-A	3,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

nd: no detectado
- : no analizado

Un estudio de SEM/ EDX realizado sobre las muestras SB-P-AMFtK1-A y SB-P-AMFtK2-A reveló la presencia de partículas con apariencia esponjosa, detectándose en la superficie más externa una elevada concentración de Si. Estos resultados coinciden con los datos determinados por ICP-AES.

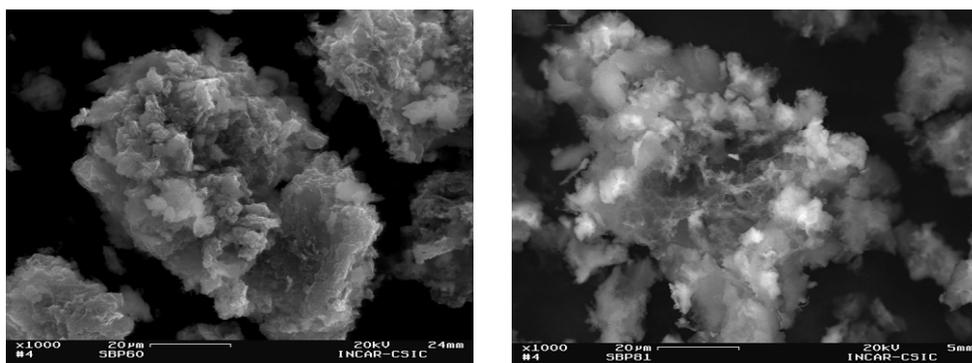


Figura 7-2. Imágenes de SEM de los materiales obtenidos por activación con KOH de SB-P en una proporción 1:1 (izquierda) y 2:1 (derecha).

Para clarificar la incidencia de la materia mineral en las propiedades texturales de los materiales obtenidos se ha procedido a la caracterización de la fracción mineral de la muestra SB-P-AMFtK1-A, previa eliminación de la materia orgánica mediante plasma a baja temperatura (LTA) siguiendo el procedimiento descrito en el apartado de Materiales y Técnicas Experimentales.

Los estudios mediante SEM/EDX de dicha muestra revelaron que la materia mineral resultante se compone fundamentalmente de sílice, asociado ocasionalmente a aluminio (Al) (Figura 7-3).

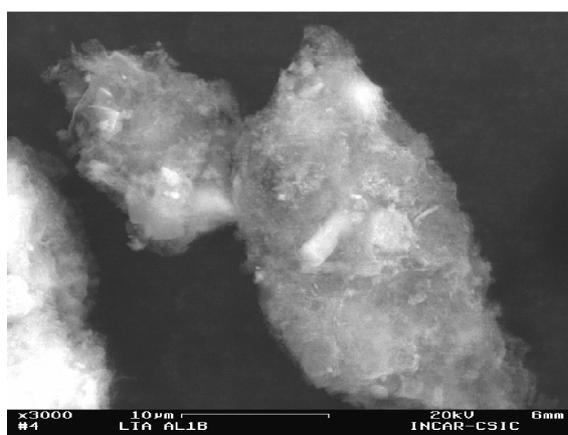


Figura 7-3. Imagen de SEM de la fracción mineral de SB-P-AMFtK1-A obtenida mediante plasma a baja temperatura.

Adicionalmente al estudio de SEM/EDX se obtuvo la isoterma de adsorción de N_2 de dicha muestra. En la Tabla 7-1 y la Figura 7-4 se resumen las propiedades texturales de la muestra en cuestión y se comparan las isotermas de SB-P-AMFtK1-A con SB-P-AMFtK1-A LTA, respectivamente.

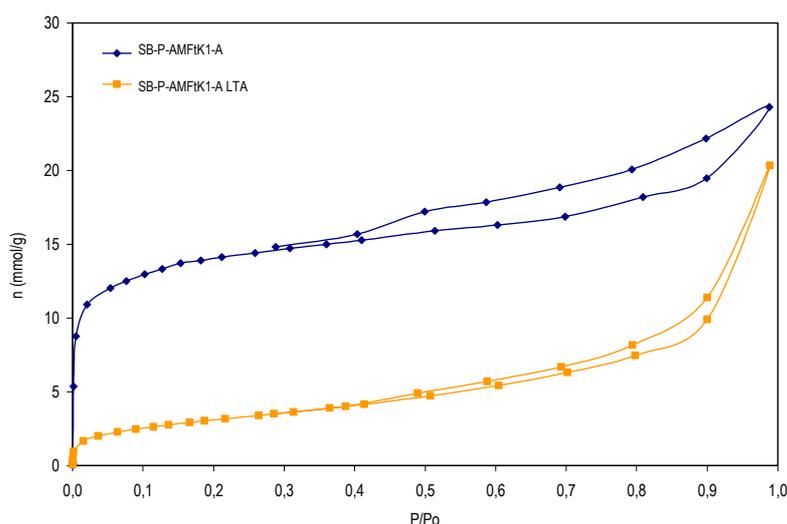


Figura 7-4. Isotermas de adsorción de N₂ a 77K de SB-P-AMFtK1-A y SB-P-AMFtK1-A LTA.

Los resultados son indicativos de que, si bien la materia mineral contenida en SB-P-AMFtK1-A, la llamada SB-P-AMFtK1-A LTA es porosa y presenta valores de S_{BET} cercanos a los $480 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, la mayor contribución a la porosidad de estos materiales obtenidos por activación con hidróxidos alcalinos se asocia principalmente a la fracción carbonosa. Puesto que el 46 % en peso de SB-P-AMFtK1-A es de materia inorgánica y presenta una porosidad de $480 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, el 53 % restante es atribuible a la fracción carbonosa. Esto implica una S_{BET} asociada a la fracción carbonosa de en torno a los $1700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Tabla 7-1).

La incidencia de la materia mineral en el propio proceso de activación ha sido estudiada mediante la realización de ensayos de activación con KOH de un lodo con propiedades totalmente diferentes a los lodos que se han estudiado hasta el momento, eliminándose de este modo la contribución de compuestos inorgánicos presentes en los lodos de EDAR asociados al lodo primario.

Los estudios se llevaron a cabo tomando como tercera muestra un lodo biológico (BIO) obtenido de una planta piloto a escala de laboratorio tratada con agua residual sintética, tal y como se describe en el capítulo de Materiales y Técnicas Experimentales. Las principales diferencias del lodo BIO, con respecto a los lodos ya estudiados se encuentran en el contenido en cenizas, relativamente más elevado en el caso del lodo BIO (> 47 %) que en SB (Tabla 7-2). Otro parámetro químico que les confiere importantes diferencias es a pesar del contenido en cenizas, es el elevado contenido en carbono en comparación con SB y SL una vez tratados térmicamente (Tabla 7-2). Por lo que respecta al contenido en metales de los elementos seleccionados, cabe destacar que en el lodo BIO no se ha detectado la presencia de Si, mientras que su contenido en Na es elevado, debido

básicamente, a la composición del alimento sintético que recibe la planta piloto en cuestión (Tabla 7-2) (composición del alimento capítulo de Materiales y Técnicas Experimentales). El análisis DRX determinó que la halita (NaCl) es la fase predominante en el lodo BIO.

Tras el tratamiento de pirólisis, el BIO-P presenta una estructura porosa poco desarrollada (Tabla 7-3), un elevado contenido en cenizas (57%) y un porcentaje en metales que no difiere mucho del adsorbente SB-P (Tabla 7-2). Tras someter al material a un lavado con agua (BIO-P_{H2O}), el contenido en cenizas se reduce al 40 %, aumentando el área superficial por gramo de material hasta 40 m² g⁻¹ (Tabla 7-3).

Tabla 7-3. Propiedades texturales de los adsorbentes obtenidos mediante activación con KOH de precursores obtenidos a partir de lodo BIO.

MUESTRA	Rendimiento ^(a) (% peso)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{DR} N ₂ (cm ³ g ⁻¹)	V _{DR} CO ₂ (cm ³ g ⁻¹)
BIO	-	< 5	-	-
BIO-P	49	7	0.06	0
BIO-P _{H2O}	50	39	0.08	0.02
BIO-P-AMFtK1-A	23	1882	0.89	0.67
BIO-P _{H2O} -AMFtK1-A	44	1355	0.65	0.57

a: Los rendimientos han sido calculados respecto de cada paso sucesivo

La activación de los pirolizados BIO-P y BIO-P_{H2O} mediante el método de mezcla Mft utilizando como agente activante KOH en una proporción 1:1 ha dado lugar a materiales con estructuras porosas altamente desarrolladas (Tabla 7-3) y contenidos en cenizas similares a los que presentan carbones activados comerciales. Los mejores resultados se obtienen al activar BIO-P, con valores de S_{BET} cercanos a 1900 m² g⁻¹ frente a los 1350 m² g⁻¹ obtenidos al partir del precursor con menos cenizas (BIO-P_{H2O}), si bien es cierto que, el rendimiento del adsorbente/ catalizador obtenido a partir del BIO-P_{H2O} es superior al del BIO-P (Tabla 7-3). Este hecho coincide con los resultados publicados en la bibliografía sobre dos carbones procedentes de la misma mena que sólo difieren en el contenido en cenizas ^[1]. Por ello, estos resultados corroboran que el desarrollo de porosidad se ve favorecido en materiales que presenten un contenido elevado en materia inorgánica.

En la Figura 7-5 se recogen las isotermas de adsorción de N₂ de los adsorbentes preparados por activación de KOH de los diferentes lodos bajo condiciones de activación suaves (relación hidróxido/ precursor 1/1 y flujo de N₂ de 500 ml min⁻¹).

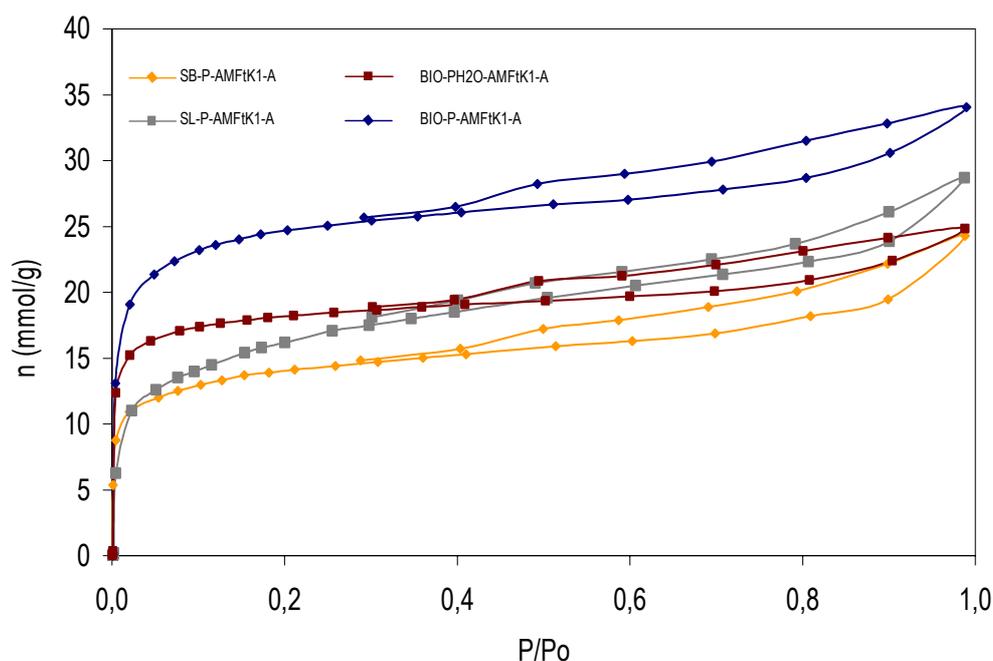


Figura 7-5. Isotermas de N_2 a 77K de los adsorbentes preparados a partir de los distintos precursores

Los resultados presentados en la Figura 7-5 muestran que los lodos seleccionados, con composiciones químicas y tratamientos bien diferentes, pueden activarse fácil y efectivamente con KOH en unas condiciones suaves. Las porosidades son diferentes en función del precursor. Sin embargo, la forma de las isotermas son muy parecidas en todos los casos. Las isotermas indican que los materiales obtenidos son básicamente microporosos, aunque la contribución de mesoporosidad también es importante, tal y como muestran las pendientes y el ciclo de histéresis de las isotermas.

Los resultados de porosidad presentados en la Tabla 7-3 indican que el precursor BIO-P-AMFtK1-A presenta mejores resultados que el propio SB-P-AMFtK1-A y SL-P-AMFtK1-A (Tabla 7-1). Sin embargo, el rendimiento es relativamente bajo. La muestra BIO-P-AMFtK1-A presenta un gran desarrollo de porosidad e incluso mayor que el de la muestra SB-P-AMFtK3-A (Tabla 7-1), usando condiciones de activación más fuertes [24].

La mayor activación conseguida por los precursores del lodo BIO con elevados porcentajes de cenizas se explicaría en base a la dosis efectiva de agente activante utilizada, entendiendo como tal la cantidad de hidróxido añadida por gramo de materia orgánica (MO) en el material precursor. Para el cálculo de la dosis efectiva o *Relación Efectiva* se determinó el contenido en cenizas de los

precursores y también de los adsorbentes obtenidos tras la activación y se empleó según la Ecuación 7-1:

$$Relación.Efectiva = \frac{R \times 100}{100 - Cenizas} \quad [Ecuación 7-1]$$

Donde la *Relación Efectiva* se expresa en g XOH/ g M.O. precursor y X = Na, K y R corresponde a la relación hidróxido/ precursor utilizada durante la activación. El contenido inorgánico determinado en los adsorbentes se ha utilizado, juntamente con el valor de área específica de la fracción inorgánica (la cual se ha asumido que presenta un valor constante de 400 m² g⁻¹) para calcular la porosidad en relación con la fracción orgánica de las muestras [Ecuación 7-1].

En la Figura 7-6 se representa la S_{BET} desarrollada por la fracción orgánica de los adsorbentes estudiados versus la relación efectiva de agente activante (cantidad de hidróxido potásico/ cantidad de materia orgánica en el precursor).

Los resultados son indicativos de que existe una relación entre ambos parámetros, de forma que determinan la importancia de la caracterización del contenido en materia orgánica de estos precursores antes de llevar a cabo la propia activación. Adicionalmente, se observa que la materia orgánica procedente de los distintos precursores estudiados (SB, SL y BIO) es esencialmente activada de la misma manera, independientemente de los distintos pretratamientos aplicados en la depuradora de origen y la composición química. Del gráfico se extrae que la mayor proporción de agente activante respecto a la materia orgánica en el precursor sería, siguiendo el mismo razonamiento, el factor que explicaría el mayor desarrollo de porosidad obtenido al utilizar como precursor el lodo de la EDAR de Lloret (SL), cuyo contenido en cenizas es superior al de la EDAR de Banyoles (SB).

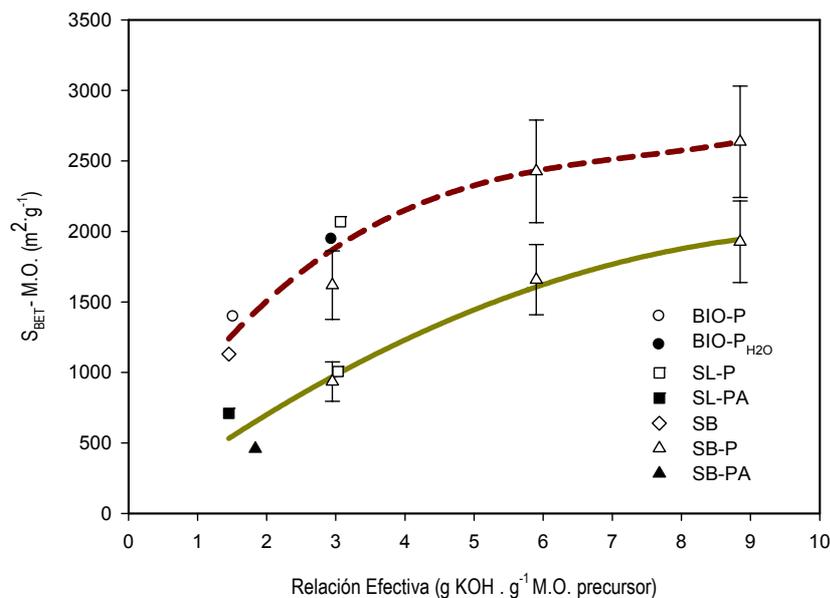


Figura 7-6. Relación entre el ratio de hidróxido alcalino añadido por gramo de Materia Orgánica en el precursor y el área superficial desarrollada tras la activación, expresada por gramo de Materia Orgánica. La línea discontinua se refiere al uso de KOH como agente activante y la línea continua a NaOH.

El hecho de que la composición de la mayoría de los adsorbentes derivados de lodos incluya una importante fracción inorgánica puede tener un gran interés en varias aplicaciones medioambientales (eliminación de contaminantes gaseosos, eliminación de metales, etc.) en las cuales la materia inorgánica puede actuar como catalizador. En el siguiente capítulo se seleccionarán algunos de los materiales adsorbentes/ catalizadores obtenidos por activación química con hidróxidos alcalinos, para aplicarlos a la eliminación del H₂S y NH₃ a temperatura ambiente.

Para concluir este capítulo se estudiará de forma un poco más detallada como evoluciona la fracción inorgánica durante el proceso de activación en este tipo de materiales.

7.3.3 Cambios químicos producidos durante la activación química de los adsorbentes derivados de lodos

En las secciones anteriores se ha remarcado la importancia del desarrollo de la porosidad conseguido en la activación con hidróxidos alcalinos de los materiales derivados de lodos y la diferencia en la activación de estos materiales en comparación con otros precursores carbonosos (carbones, materiales lignocelulósicos, fibras de carbón y breas, entre otros) [1- 6]. De forma general, las dos principales diferencias son:

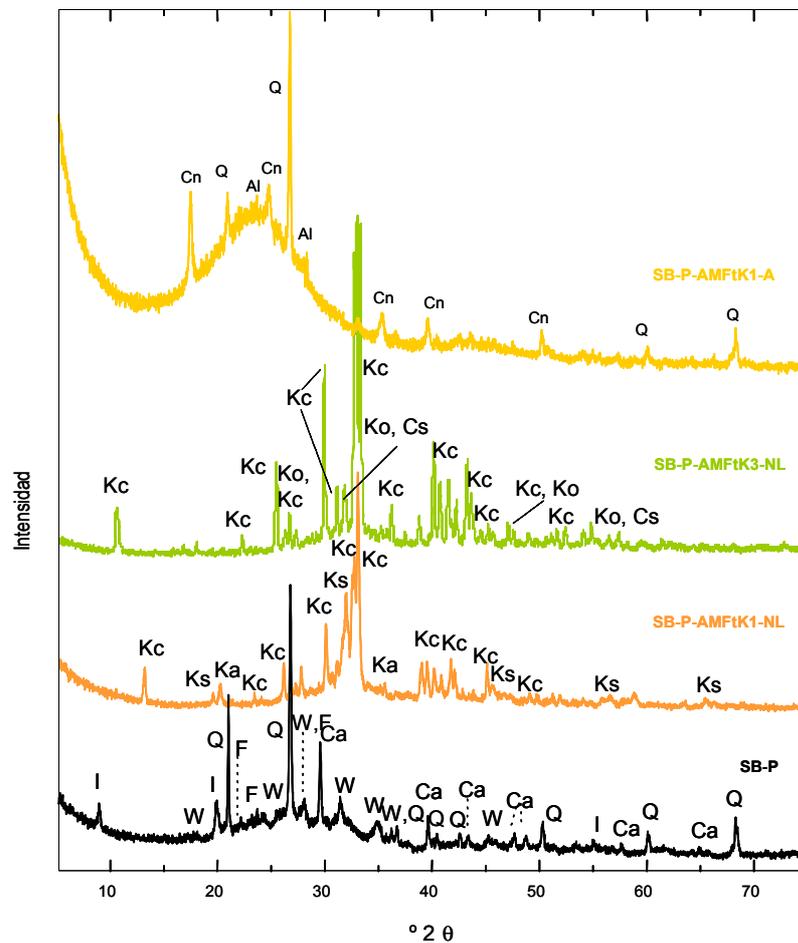
- Los elevados valores de porosidad obtenidos a partir de estos materiales, en comparación con los precursores carbonosos típicamente activados en las mismas condiciones o condiciones similares y,
- la existencia en estos materiales derivados de lodos de una estructura porosa proveniente de la fracción inorgánica, la cual contribuye en casi la mitad del peso del adsorbente.

Con el propósito de analizar este comportamiento, se han estudiado los cambios químicos ocurridos en la fracción inorgánica durante la activación de SB-P. La finalidad del estudio es caracterizar el proceso de activación y comparar si existen diferencias entre las reacciones involucradas en estos materiales derivados de lodos y las involucradas con otros precursores.

El seguimiento de los cambios químicos producidos en estas muestras se ha realizado por difracción de rayos X. Las muestras estudiadas son SB-P y la misma justo tras la activación, es decir después de la adición del hidróxido alcalino y de poner la muestra en el horno y justo antes del lavado con ácido de la muestra (SB-P-AMFtK1-NL (No Lavado)). Para estudiar las diferencias en los cambios químicos que tienen lugar durante la activación al incrementar la relación hidróxido/ precursor se ha estudiado la muestra SB-P-AMFtK3-NL, muestra que se ha preparado bajo las mismas condiciones que SB-P-AMFtK1-NL, exceptuando la relación hidróxido/ precursor, que en este último caso es de 3/1 (g KOH/ g precursor). Finalmente se ha estudiado el patrón de DRX de la muestra SB-P-AMFtK1-A una vez se ha procedido al lavado con ácido.

En la Figura 7-7 se muestran los resultados de DRX obtenidos con estas cuatro muestras. Los patrones de difracción de la muestra SB-P revelan la complejidad de este precursor compuesto por un gran número de especies cristalinas; calcita, cuarzo, feldespatos de sodio (albita) y de calcio (anortita), illitas y whitlockita, tal y como se había descrito con anterioridad en el *capítulo 6*. No obstante, cuando SB-P es sometido al proceso de activación, en el cual se añade el KOH en una proporción 1/1 o 3/1, los cambios mineralógicos observados son muy importantes. La mayoría de las especies cristalinas presentes en el precursor inicial desaparecen, siendo notoria la desaparición del cuarzo, y la aparición de otras especies como consecuencia de la activación, principalmente carbonatos de potasio hidratados procedentes de la evolución térmica del agente activante (KOH, en este caso). Estos resultados están de acuerdo con lo observado en la bibliografía [25- 27]. Adicionalmente, se detecta la presencia de óxidos de potasio y varios silicatos mixtos de calcio/

potasio y de calcio/ aluminio (Figura 7-7), compuestos no observados en muestras derivadas de la activación de otros precursores.



LEYENDA: Ca- Calcita; Cs- Aluminosilicato de calcio; F- Na-Ca Feldespatos (albita, anortita); I – Illita; Ka- Aluminosilicato de potasio; Kc- Carbonato de potasio; Ko- Óxido de potasio; Ks- Silicato de potasio; Q – Cuarzo; W – Whitlockita; Al-Silicato de aluminio y calcio; Cn- Ferrocianato de hierro.

Figura 7-7. Patrones de difracción de SB-P, SB-P-AMFt1K-NL, SB-P-AMFt3-NL y SB-P-AMFt1K-A.

Finalmente, en el difractograma de la muestra SB-P-AMFt1K-A se observa que el agente activante ha actuado de fundente de la materia mineral presente en el precursor, por lo que el lavado ácido posterior resulta muy efectivo a la hora de eliminar la materia mineral, solo permanecen intactas algunas partículas de cuarzo y algún aluminosilicato de potasio con respecto al precursor inicial, hecho que resulta curioso, considerando el elevado contenido en cenizas que presenta este material. Según los resultados de SEM/EDX del LTA de dicha muestra, las partículas de materia mineral de los sólidos activados eran principalmente de constituidos por sílice, por lo que el contenido en cenizas de esta muestra correspondería básicamente a sílice amorfa. Por otro lado, el

patrón de DRX viene dominado por una amplia banda amorfa situada aproximadamente en torno a $22^\circ 2\theta$, característica de la fracción carbonosa (Figura 7-7 y Tabla 7-2). Las principales reflexiones presentes en el patrón de difracción de dicha muestra se asignan a $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$. La formación de este compuesto es probable que sea consecuencia del relativo alto contenido en N en el precursor inicial (SB-P), el cual se enlaza con la materia orgánica (Tabla 7-2). La posterior activación con hidróxidos alcalinos promovería la conversión de estas especies de carbono-nitrógeno a cianuros.

Así algunas de las reacciones involucradas en el proceso de activación de los precursores derivados de lodos son similares a las obtenidas en los precursores carbonosos “tradicionales” (carbones activados, fibras de carbón, breas, etc.) [25-27], por lo que las diferencias existentes entre unos materiales y otros parece ser que se encuentra en la fracción inorgánica presente en los derivados de lodos.

7.4 CONCLUSIONES

Las conclusiones más importantes que se obtienen del presente estudio son:

- Los lodos procedentes de EDAR presentan una elevada heterogeneidad que les confiere en primera instancia, unas propiedades totalmente diferentes a la de los otros materiales típicamente empleados para la obtención de materiales adsorbentes.
- Los adsorbentes obtenidos a partir de lodos presentan un elevado porcentaje de materia inorgánica al mismo tiempo que presentan elevados valores de S_{BET} . Se ha determinado que la materia inorgánica también contribuye a la porosidad de estos adsorbentes. Sin embargo, la fracción con más peso sobre el desarrollo de la porosidad es la fracción orgánica, que representa más del 80 % del total.
- Se ha determinado que existe una relación directa entre el desarrollo de la porosidad y la cantidad de hidróxido añadida, con relación a la cantidad de materia orgánica presente en el adsorbente de partida. Esta relación efectiva se cumple por todos los precursores estudiados (SB, SL, BIO), a pesar de tener diferencias muy importantes en su composición.
- Finalmente, según el estudio realizado por DRX sobre varias muestras activadas, los cambios mineralógicos que sufren estos materiales durante el proceso de activación son comparables a los que experimentan otro tipo de materiales más comúnmente utilizados para la obtención de adsorbentes.

7.5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Lillo-Ródenas, M. A., Lozano-Castelló, D., Cazorla-Amorós, D. y Linares-Solano, A. (2001). Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: II. Activation by NaOH. *Carbon* 39 (5), 751-759.
- [2] Ahmadpour, A. y Do, D. D. (1996). The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon* 34 (4), 471-479
- [3] Zhonghua Hu. y Srinivasan, M. P. (1999). Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell. *Microporous and Mesoporous Materials* 27 (1), 11-18
- [4] Jia Guo, y Aik Chong Lua. (2002) Textural and Chemical Characterizations of Adsorbent Prepared from Palm Shell by Potassium Hydroxide Impregnation at Different Stages. *Journal of Colloid and Interface Science* 254, 227-233
- [5] Maciá-Agulló, J. A., Moore, B. C., Cazorla-Amorós, D. y Linares-Solano, A. (2004). Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation. *Carbon* 42 (7), 1367-1370.
- [6] Mora, E., Blanco, C., Pajares, J. A., Santamaría, R. y Menéndez, R. (2006). Chemical activation of carbon mesophase pitches. *Journal of Colloid and Interface Science* 298 (1), 341-347.
- [7] Rio, S., Faur-Brasquet, C., Le Coq, L., Lecomte, D. y Le Cloirec, P. (2004). Preparation and characterization of activated carbon from sewage sludge: carbonization step. *Water Science and Technology* 49(1), 139-146.
- [8] Bagreev, A., Bashkova, S., Locke D.C. Y Bandosz, T.J. (2001). Sewage sludge-derived materials as efficient adsorbents for removal of hydrogen sulfide. *Environmental Science & Technology* 35(7), 1537-1543.
- [9] Bagreev, A., Bandosz, T. J. y Locke, D. C. (2001). Pore structure and surface chemistry of adsorbents obtained by pyrolysis of sewage sludge-derived fertilizer. *Carbon* 39(13), 1971-1979.
- [10] Bashkova, S., Bagreev, A., Locke, D. C. y Bandosz, T. J. (2001). Adsorption of SO₂ on Sewage Sludge-Derived Materials. *Environmental Science & Technology* 35 (15), 3263-3269.
- [11] Bagreev, A. y Bandosz, T. J. (2004). Efficient Hydrogen Sulphide Adsorbents Obtained by Pyrolysis of Sewage Sludge Derived Fertilizer Modified with Spent Mineral Oil. *Environmental Science & Technology* 38 (1), 345-351.
- [12] Ansari, A., Bagreev, A. y Bandos, T. J. (2005). Effect of adsorbent composition on H₂S removal on sewage sludge-based materials enriched with carbonaceous phase. *Carbon* 43 (5), 1039-1048.
- [13] Méndez, A., Gascó, G., Freitas, M. M. A., Siebielec, G., Stuczynski, T. y Figueiredo, J. L. (2005). Preparation of carbon-based adsorbents from pyrolysis and air activation of sewage sludges. *Chemical Engineering Journal* 108 (1-2), 169-177
- [14] Rozada, F., Otero, M., Parra, J. B., Morán, A. y García, A. I. (2005). Producing adsorbents from sewage sludge and discarded tyres: Characterization and utilization for the removal of pollutants from water. *Chemical Engineering Journal* 114 (1-3), 161-169
- [15] Zhang, F.S., Nriagu J. O. y Itoh, H. (2005). Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge. *Water Research*; 39 (2-3), 389-395.
- [16] Martín, M.J., Balaguer, M. D. Y Rigola, M. (1996). Feasibility of activated carbon production from biological sludge by chemical activation with ZnCl₂ and H₂SO₄. *Environmental Technology* 17(6), 667-672.
- [17] Lanlan Yu y Qin Zhong. (2006). Preparation of adsorbents made from sewage sludges for adsorption of organic materials from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, In Press, Corrected Proof, Available online 6 March 20006

- [18] Bagreev, A., Locke, D. C. y Bandosz, T. J. (2001). H₂S Adsorption/Oxidation on Adsorbents Obtained from Pyrolysis of Sewage-Sludge-Derived Fertilizer Using Zinc Chloride Activation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40 (16), 3502-3510.
- [19] Tay, J. H., Chen X. G., Jeyaseelan, S. y Graham, N. (2001). Optimising the preparation of activated carbon from digested sewage sludge and coconut husk. *Chemosphere* 44 (1), 45-51.
- [20] Tay, J. H., Chen, X. G., Jeyaseelan, S. y Graham, N. (2001). A comparative study of anaerobically digested and undigested sewage sludges in preparation of activated carbons. *Chemosphere* 44 (1), 53-57
- [21] Rio, S., Faur-Brasquet, C., Le Coq, L., Courcoux, P. y Le Cloirec, P. (2005). Experimental design methodology for the preparation of carbonaceous sorbents from sewage sludge by chemical activation—application to air and water treatments. *Chemosphere* 58 (4), 423-437
- [22] Bagreev, A. y Bandosz, T. J. (2002). H₂S adsorption/oxidation on materials obtained using sulphuric acid activation of sewage sludge-derived fertilizer. *Journal of Colloid and Interface Science* 252 (1), 188-194.
- [23] Martín, M.J., Serra, E., Ros, A., Balaguer, M. D. y Rigola, M. (2004). Carbonaceous adsorbents from sewage sludge and their application in a combined activated sludge-powdered activated carbon (AS-PAC) treatment. *Carbon* 42(7), 1389-1394.
- [24] Ros, A., Lillo-Ródenas, M. A., Fuente, E., Montes-Morán, M. A., Martín, M. J. y Linares-Solano, A. (2006). High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors. *Chemosphere* 65 (1), 132-140.
- [25] Lillo-Ródenas, M. A., Cazorla-Amorós, D. y Linares-Solano, A. (2003). Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism. *Carbon* 41(2), 267-275.
- [26] Díaz-Terán, J., Nevskaja, D. M., Fierro, J. L. G., López-Peinado, A.J. y Jerez, A. (2003). Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD. *Microporous and Mesoporous Materials* 60 (1-3), 173-181.
- [27] Lillo-Ródenas, M. A., Juan-Juan, J., Cazorla-Amorós, D. y Linares-Solano, A. (2004). About reactions occurring during chemical activation with hydroxides. *Carbon* 42 (7), 1371-1375.

**Aplicación de materiales
adsorbentes/ catalizadores
obtenidos por activación a la
eliminación del H₂S y NH₃**



8 APLICACIÓN DE MATERIALES ADSORBENTES/ CATALIZADORES OBTENIDOS POR ACTIVACIÓN A LA ELIMINACIÓN DEL H₂S Y DEL NH₃

8.1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En el capítulo anterior se ha profundizado en el proceso de activación química de los adsorbentes derivados de lodos con hidróxidos alcalinos con el objetivo de elucidar la contribución de la materia mineral en las propiedades texturales y en el desarrollo de la porosidad durante el proceso de activación química mediante el método de mezclado MFt.

En el presente capítulo se pretende evaluar la capacidad de retención (H₂S y NH₃) de algunos de los adsorbentes/ catalizadores obtenidos a partir de la activación de los lodos con hidróxidos alcalinos mediante diferentes métodos de mezcla (MFt e I) en comparación con los mismos únicamente pirolizados o bien pirolizados y lavados con HCl (las muestras que se utilizan en este capítulo se han presentado en el *capítulo 6* y en el *capítulo 7*).

8.2 SECCIÓN EXPERIMENTAL

Para la realización de los ensayos se han utilizado materiales derivados de los lodos SB y SL activados químicamente con hidróxidos alcalinos siguiendo los protocolos de (I) y (MFt) descritos en el capítulo de Materiales y Técnicas Experimentales. Las muestras pirolizadas se han referido como *-P. Parte de las muestras pirolizadas han sido lavadas con HCl y se han denominado *-PA. Adicionalmente, las muestras que han sido activadas químicamente mediante el método de Impregnación (I) (relación hidróxido/ precursor (1:1), flujo 100 ml min⁻¹) han sido denominadas *-P-AIN1-A (muestras presentadas en el *capítulo 6*) y las activadas químicamente mediante el método de Mezclado Físico triturado (MFt) (relación hidróxido/precursor (1:1), flujo 500 ml min⁻¹) se han denominado *-P-AMFt(*)1-A (tal y como se han presentado en el *capítulo 7*, (*) será N o K en función del agente activante.

Para comparar los resultados obtenidos con los derivados de lodos se han empleado diferentes carbones activados (WV-A1100, Centaur y AA obtenido según el método descrito en ^[1]) y materiales carbonosos Sorbalit como materiales de referencia.

Para la determinación de la composición química y textural de nuevo se ha realizado el análisis elemental, la medida del pH, se ha determinado el contenido en cenizas, los patrones de DRX, se ha llevado a cabo la adsorción física de gases N₂ y CO₂ a 77 y 273 K respectivamente [2, 3], estudios de SEM/EDX y adicionalmente, se han determinado las especies de azufre en la superficie de las muestras saturadas siguiendo los procedimientos descritos en el apartado de Materiales y Técnicas Experimentales.

Con el propósito de evaluar la capacidad de retención de estos materiales se ha llevado a cabo el ensayo de adsorción de H₂S a bajas concentraciones siguiendo el protocolo descrito según el apartado de Materiales y Técnicas Experimentales y una variante de este que consiste en mezclar físicamente el adsorbente con NaOH triturado, con fin de mejorar la habilidad de retención de los materiales que presentan un pH ácido. Adicionalmente, con algunos de los adsorbentes se han realizado ensayos de eliminación de NH₃, para ampliar el campo de aplicabilidad de estos adsorbentes a otros compuestos causantes de malos olores.

8.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.3.1 Caracterización química y textural de los materiales de partida

Tal y como se ha visto en los capítulos anteriores, los lodos seleccionados (SB y SL) difieren ampliamente respecto a sus propiedades físico-químicas (Tabla 8-1) (para facilitar la comparación en la Tabla 8-1 se presentan de nuevo los datos ya mostrados en el *capítulo 7*, a los que se han añadido las muestras activadas con hidróxidos alcalinos mediante el método de mezcla por impregnación) [5].

También se ha visto en los capítulos anteriores que el tratamiento térmico de pirólisis de los lodos conlleva un esperado incremento del contenido en cenizas, debido a la volatilización parcial de la materia orgánica, al mismo tiempo que produce un cierto desarrollo de la porosidad e incrementa significativamente el carácter básico del material (Tabla 8-2).

Tabla 8-1. Composición elemental y contenido en cenizas de los lodos y los materiales derivados de lodos bajo estudio (a los resultados ya presentados en el capítulo 7 se han añadido las muestras activadas por impregnación).

MUESTRAS	Rendimiento (^a) (% peso)	Cenizas (% peso)	Análisis Elemental (% peso)					Elementos Seleccionados (mg g ⁻¹)			
			C	N	H	S	O	Si	Fe	Ca	Al
SB	-	31,2	31,4	4,4	4,8	1,1	21,5	56,3	10,5	38,3	11,5
SB-P	44,6	66,1	24,2	2,7	1,0	0,4	14,9	94,6	25,4	89,2	27,5
SB-PA	53,0	45,5	37,2	4,1	1,6	0,7	11,8	149	6,9	3,0	14,0
SB-P-AIN1-NL	81,3	68,0	24,6	2,4	1,0	0,3	12,8	73,1	26,4	91,0	24,9
SB-P-AIN1-A	57,7	44,9	38,1	4,0	1,6	0,6	10,1	128	8,1	10,9	29,1
SB-P-AMFtN1-A	39,6	46,2	35,7	2,7	1,7	0,5	13,8	151	8,5	2,0	5,2
SB-P-AMFtK1-A	34,5	48,4	32,5	1,7	1,8	0,3	30,4	109	6,9	0,8	4,6
SL	-	53,4	27,9	1,5	4,2	0,2	24,0	28,3	40,2	206	6,5
SL-P	61,5	64,9	17,7	0,5	0,5	0,2	20,7	44,5	55,0	394	11,6
SL-PA	22,7	35,8	45,6	2,3	1,9	1,4	12,6	173	54,0	244	11,5
SL-P-AIN1-NL	80,8	72,1	12,4	0,4	0,8	0,3	20,8	102	55,9	220,1	2,7
SL-P-AIN1-A	17,2	40,4	38,2	1,3	2,2	0,7	19,2	245	2,8	7,3	18,5
SL-P-AMFtN1-A	11,5	48,2	30,1	1,3	1,9	0,6	8,4	173	0,8	3,4	3,2
SL-P-AMFtK1-A	5,5	47,6	30,8	1,1	1,6	0,7	16,8	119	11,4	2,7	13,8

a: Los rendimientos han sido calculados respecto de cada paso sucesivo

El posterior lavado con ácido sobre las muestras pirolizadas (SB-PA y SL-PA) es efectivo disolviendo cantidades importantes de la fracción inorgánica presente en los adsorbentes. Parece ser que la materia inorgánica actúa de catalizador durante el tratamiento térmico y la posterior eliminación de la misma producida por el propio lavado con ácido enriquece las muestras en fracción carbonosa. En contraste con los resultados encontrados en la bibliografía [6, 7], el elevado incremento en el valor de S_{BET} observado en las muestras *-PA se encuentra por encima de cualquier valor esperado, teniendo en cuenta que sólo se ha llevado a cabo un lavado con ácido.

Tabla 8-2. Propiedades texturales y valores de pH de los adsorbentes/ catalizadores bajo estudio. Las dos últimas columnas corresponden a las capacidades de eliminación calculadas en los experimentos llevados a cabo con los materiales puros (Ads/cat) y los mezclados con NaOH en una proporción 1:1.

MUESTRAS	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{DR-N₂} (cm ³ g ⁻¹)	V _{DR-CO₂} (cm ³ g ⁻¹)	V _t (cm ³ g ⁻¹)	pH	x/M (mg H ₂ S g ⁻¹) ^(a)	
						Ads/cat	Ads/cat + NaOH
SB-P	13	0,01	0,03	0,04	8,2	73	113
SB-PA	188	0,09	0,07	0,22	3,4	48	149
SB-P-AIN1-NL	118	0,05	0,04	0,14	8,7	280	242
SB-P-AIN1-A	294	0,12	0,10	0,32	3,6	93	266
SB-P-AMFtN1-A	725	0,30	0,20	0,71	3,4	95	333
SB-P-AMFtK1-A	1058	0,46	0,34	0,84	3,2	119	298
SL-P	49	0,02	0,01	0,08	10,2	183	201
SL-PA	428	0,16	0,11	0,55	2,7	153	386
SL-P-AIN1-NL	52	0,02	0,01	0,16	10,7	288	262
SL-P-AIN1-A	505	0,21	0,13	0,59	4,1	179	456
SL-P-AMFtN1-A	943	0,38	0,27	0,91	3,8	-	350
SL-P-AMFtK1-A	1301	0,60	0,34	0,99	3,2	-	446
AA ^(b)	1494	0,64	0,48	0,74	2,7	16	315
WV-A1100 ^(c)	1767	0,67	0,36	1,19	6,6	45	330
Sorbalit ^{2(d)}	107	-	-	-	-	257	-
Sorbalit ^{4(d)}	145	-	-	-	-	131	-

- : No determinado

(b) Antracita activada (apartado de Materiales y Técnicas Experimentales)

(c) Carbón activado de Westvaco (apartado de Materiales y Técnicas Experimentales)

(d) Compuesto carbonoso (apartado de Materiales y Técnicas Experimentales)

Las capacidades de retención obtenidas por los materiales (*-P y *-PA) (Tabla 8-2) se han calculado a partir de las curvas de ruptura (Figura 8-1), integrando el área bajo la curva y aplicando la Ecuación 3-1 (descrita en el capítulo de Materiales y Técnicas Experimentales). Los valores obtenidos son considerablemente altos y relevantes, particularmente si se tienen en cuenta los posibles beneficios medioambientales [8, 9].

Tal y como se comentó en el *capítulo 4* [4], las diferencias entre las capacidades de eliminación de los adsorbentes/ catalizadores derivados de SB y SL dependen de las características particulares de cada lodo. Así, los adsorbentes derivados de SL presentan capacidades de retención mucho más altas que los correspondientes derivados de SB, debido básicamente al elevado contenido en Fe y

Ca y al importante desarrollo de porosidad observado en los derivados de SL (Tabla 8-1 y Tabla 8-2).

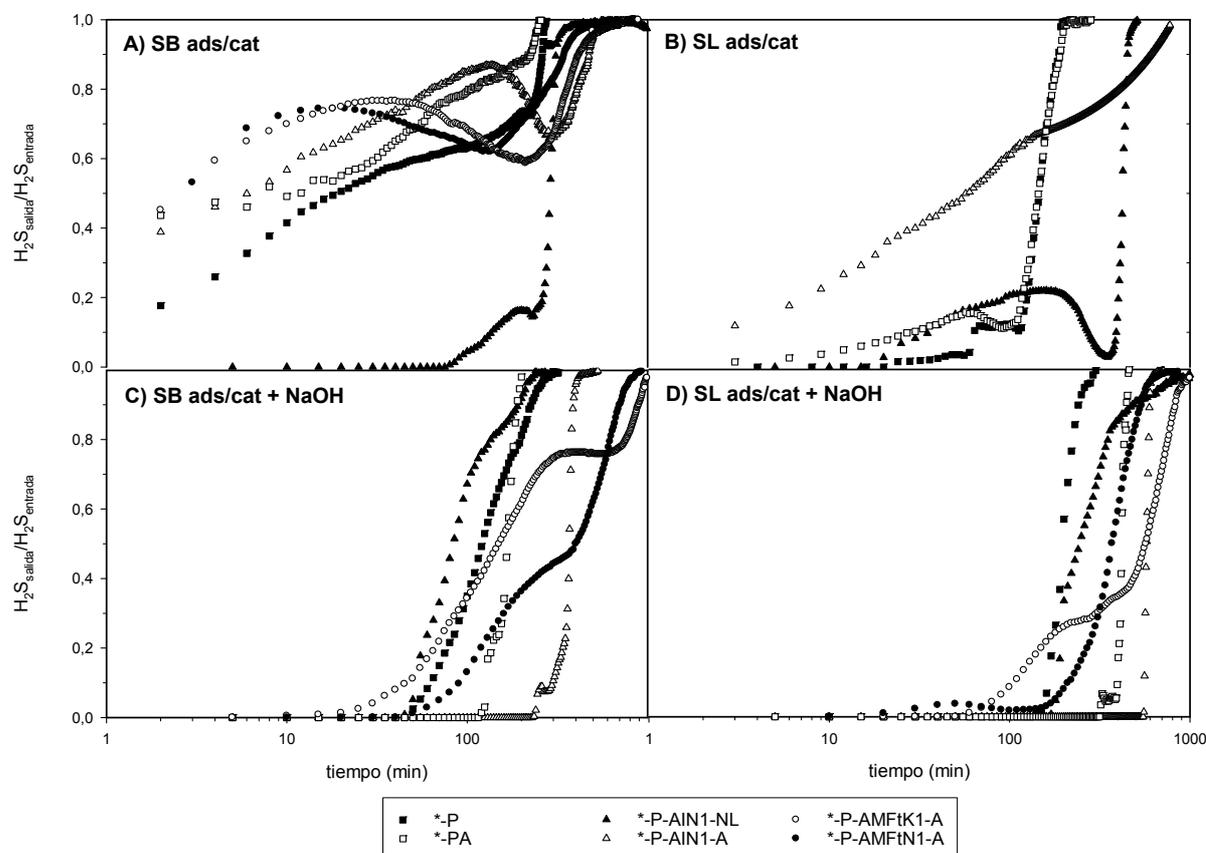


Figura 8-1. Curvas de ruptura obtenidas experimentalmente. Serie SB; A y C, Serie SL; B y D.

Las capacidades de eliminación/ oxidación obtenidas por los adsorbentes sin adición de NaOH al lecho de reacción son comparables a los valores obtenidos por dos materiales carbonosos comerciales (Sorbalit), que ya se habían utilizado como materiales de referencia en el capítulo 5. Los resultados obtenidos a partir de estos compuestos, bajo las mismas condiciones experimentales, se presentan en la Tabla 8-2 (ver características en el apartado de Materiales y Técnicas Experimentales).

En la Tabla 8-2 se puede ver que las capacidades de eliminación de H₂S de las muestras pirolizadas no han mejorado significativamente tras la activación ya sea por Impregnación o Mezclado Físico triturado. Este hecho es sorprendente si consideramos el sustancial incremento de las propiedades texturales de estos materiales activados (Tabla 8-2). Este tipo de comportamiento podría relacionarse con el comportamiento mencionado anteriormente de las muestras *-PA, cuando

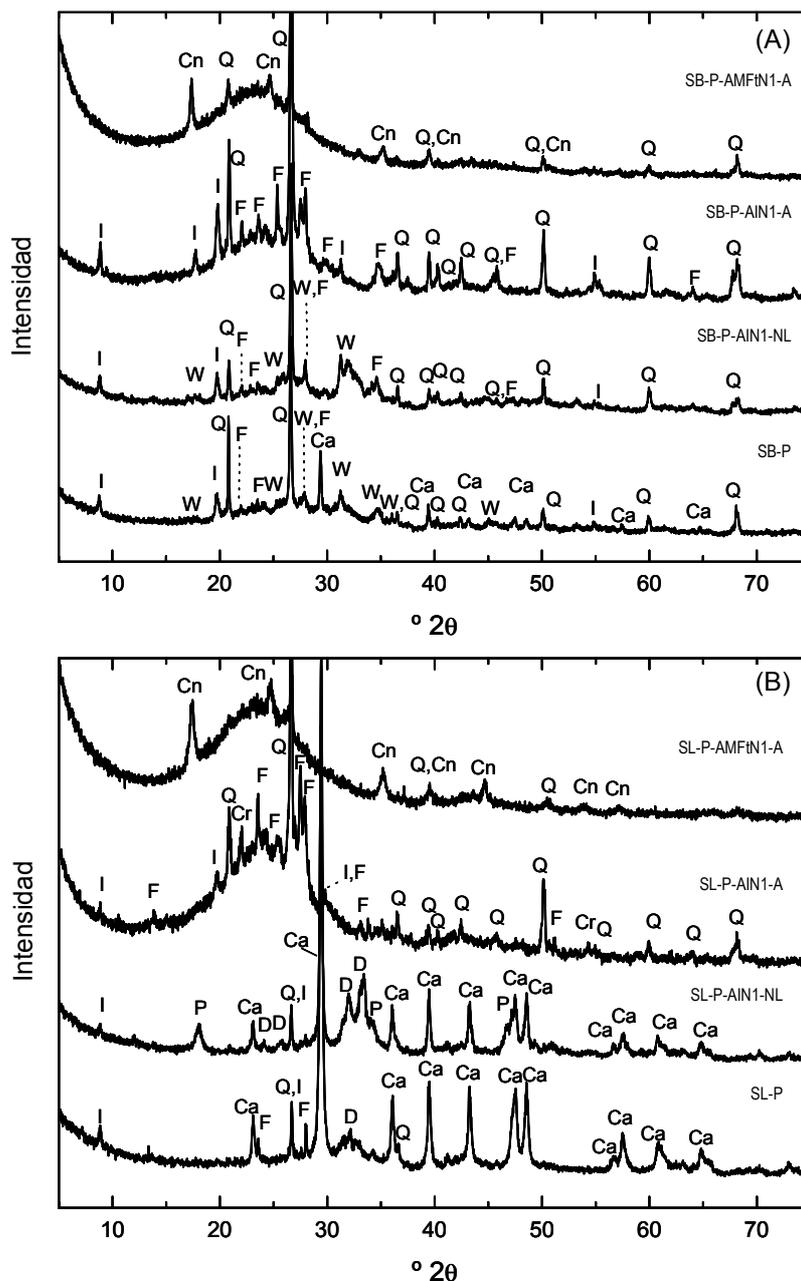
por efecto del lavado con ácido se producía una disminución del contenido en cenizas de la muestra (Tabla 8-1). Así, los elementos que podrían contribuir favorablemente a la eliminación/ oxidación del H₂S (Ca y Fe) han disminuido sustancialmente su cantidad tras la activación y el posterior lavado con ácido (HCl).

En la Figura 8-2 A y B se presentan los patrones de DRX de las muestras *-P-AIN1-A a los que también se ha añadido el patrón de DRX de las muestras -P*-AMFt*-A, para facilitar la comparación (presentado en el capítulo 7).

Estos patrones son comparables a los patrones de DRX de las muestras *-PA (Figura 6-3 del capítulo 6), en particular en los picos que corresponden a cuarzo, micas, feldespatos y cristobalita. Sin embargo, cabe destacar que la activación química mediante el método de impregnación (I), contribuye a cambios sutiles en la textura y composición de las muestras obtenidas, puesto que las áreas superficiales (S_{BET}) obtenidas en estos materiales son relativamente superiores a las obtenidas por las muestras *-PA (Tabla 8-2).

Por otro lado, la ausencia de picos correspondientes a carbonatos alcalinos en las muestras *-P-AI como resultado de la descomposición térmica del agente activante (NaOH) [10, 11] indica que el protocolo de impregnación llevado a cabo no es un proceso tan efectivo depositando NaOH en los lodos pirolizados como el método de MFt. Esto podría explicar porque las áreas de S_{BET} de los materiales activados por impregnación son relativamente moderadas en comparación con las áreas S_{BET} determinadas por MFt (Tabla 8-2) y justificaría las diferencias observadas entre los patrones de DRX de las muestras *-P-AIN1-A y las equivalentes activadas mediante el método de Mezcla Física triturada (MFt) (Figura 8-2 A y B).

No obstante, parece ser que las diferencias en la composición no tendrían que ser el factor determinante en la capacidad de retención de las muestras activadas. De hecho, un estudio exhaustivo de los resultados obtenidos a partir de las muestras *-PA sugiere que el contenido en metales no es siempre el factor limitante a la hora de determinar el comportamiento de los materiales bajo estudio. Los valores de x/M de las muestras *-PA son inferiores a las mismas solo pirolizadas (*-P), a pesar del incremento significativo del valor de área superficial de las muestras lavadas con ácido (Tabla 8-2).



LEYENDA: B: Brucita; Ca: Calcita; Cr: cristobalita; D: ferrita dicálcica; F: Na-Ca: Feldespatos (albita y anortita); I: Illita; P: Portlandita; Q: Cuarzo; W: Whitlockita; AI: Silicato de aluminio y calcio Cn: Ferrocianato de hierro.

Figura 8-2. Patrones de DRX de los adsorbentes/ catalizadores *-P, *-P-AIN1-NL, *-P-AIN1-A y -P*-AMFtN1-A. (A) Series SB y (B) Series SL.

El análisis por ICP-AES de SB-PA y SL-PA revela la importancia del comportamiento del Ca y del Fe durante el tratamiento con ácido (Tabla 8-1). En las muestra SB-PA gran parte del Ca y del Fe es eliminado por el propio lavado con ácido, mientras que para SL-PA se observa una disminución del

contenido en Ca, al mismo tiempo que el contenido en Fe se mantiene inalterado. En otras palabras, el Fe y parte del Ca presente en SL-PA forman parte de los compuestos estables bajo las condiciones expuestas durante el tratamiento con ácido de SL-P. Por tanto, sería de esperar que la muestra SL-PA tuviese una habilidad de retención del H₂S más alta que SL-P. Sin embargo, esto no es así (Tabla 8-2). La razón que explicaría el peor comportamiento de las muestras *-PA en comparación a las muestras *-P es la disminución del pH producida por el lavado con ácido, efecto que puede afectar también al funcionamiento de las muestras activadas. En la bibliografía se han encontrado varios estudios que indican que el pH de la superficie del sólido es un parámetro muy crítico en los ensayos de eliminación del H₂S mediante carbones activos [12, 13]. En este estudio se ha demostrado que por debajo de pH = 5 la disociación del H₂S en fase acuosa se debilita de forma que restringe la habilidad de retención del adsorbente a eliminar (H₂S de un corriente de gas residual).

Considerando la influencia del pH de los adsorbentes, se han realizado ensayos de H₂S en las mismas condiciones usando dos materiales intermedios obtenidos durante la preparación de las muestras activadas por impregnación (*-P-AIN1-A). Estas dos muestras se han denominado *-P-AIN1-NL y son los sólidos resultantes del tratamiento térmico de las muestras pirolizadas impregnadas antes del lavado con ácido, llevado a cabo para eliminar el agente activante remanente y otros subproductos. Estas muestras presentan una porosidad muy inferior a la de las muestras activadas. Sin embargo, sus valores de pH se encuentran por encima de 7 (Tabla 8-2). Tal y como se observa en Tabla 8-1, la composición elemental de las muestras *-P y *-P-AIN1-NL son muy similares. La Figura 8-2 muestra los patrones de difracción de las muestras pirolizadas y las *-P-AIN1-NL y se observa que los cambios son mínimos entre las especies mineralógicas determinadas en ambas muestras. No obstante, los valores de x/M de las muestras *-P-AIN1-NL superan ampliamente los resultados discutidos anteriormente (Tabla 8-2, Figura 8-3).

El estudio de las especies de sulfuro llevado a cabo en las muestras *-P y *-P-AIN1-NL agotadas revelan una alta selectividad en la oxidación del H₂S a S_{el}. El efecto autocatalítico del azufre elemental durante los ensayos de H₂S es el responsable del alto valor de x/M observado en las muestras y especialmente en las muestras *-P-AI (Tabla 8-2) [14].

Adicionalmente, la selectividad de las muestras *-PA y *-P-AIN1-A no difiere entre ellas, excepto en el caso del adsorbente/ catalizador SL-PA. En este caso particular se ha determinado una cantidad similar de S-SO₄²⁻ que de S-S_{el} en la superficie del sólido agotado. El cambio hacia especies de

sulfuro con estados de oxidación superiores (S⁴⁺ y también S⁶⁺) durante los ensayos de H₂S se ve favorecido en materiales adsorbentes con superficies ácidas [15].

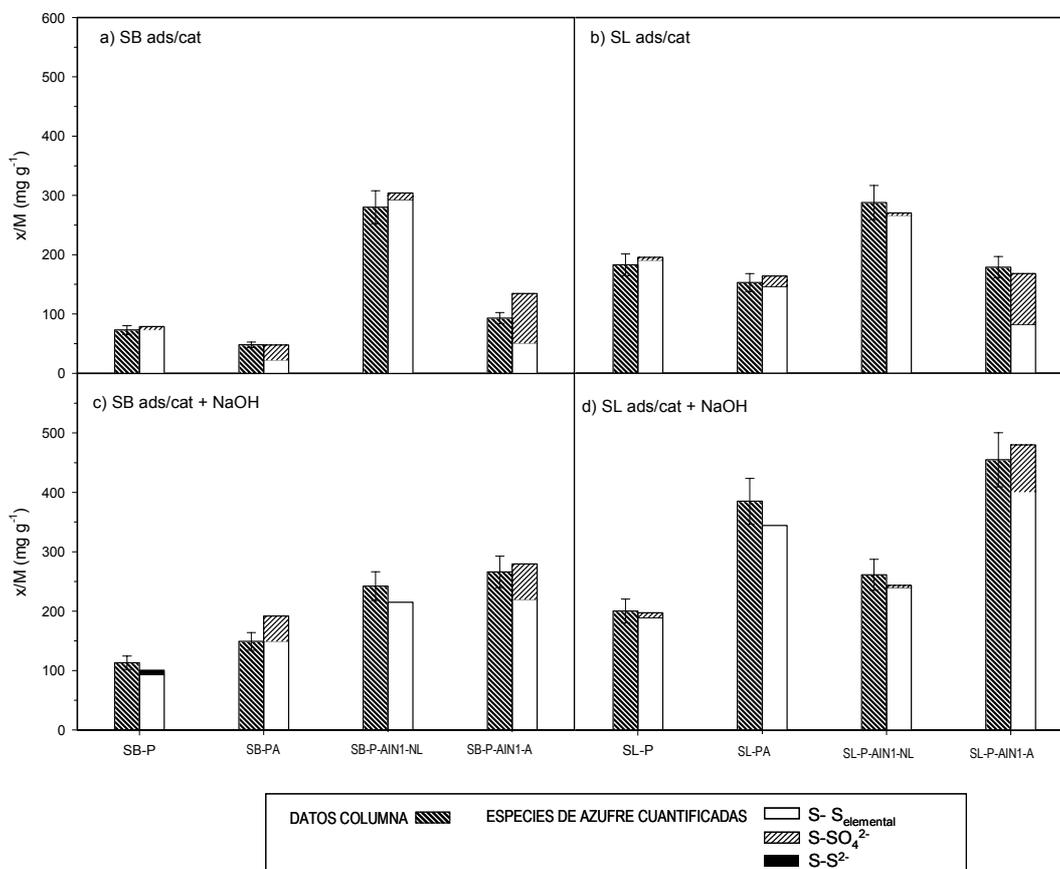


Figura 8-3. Balances de sulfuro y especiación (expresado en mg de S por g de adsorbente) después de la saturación de las muestras *-P, *-P-AIN1-NL, *-PA y *-P-AIN1-A. Parte superior sólidos puros, parte inferior mezclas con NaOH proporción 1:1.

Sin embargo, la alta selectividad observada por el adsorbente/ catalizador SL-PA, a pesar del bajo valor de pH, se ve favorecida a consecuencia del elevado contenido en Ca y Fe presente en la muestra justo después del lavado con ácido (Tabla 8-1). Se ha comprobado, tal y como se discutió en el capítulo 4, que estos metales son capaces de promover mecanismos de mediación de cargas (por ejemplo mecanismos redox que involucren especies tales como M^{x+} y S²⁻) de forma más favorable que la propia oxidación del O₂ en la superficie del sólido, puesto que en la especiación se han determinado pocas especies oxigenadas [4, 16].

8.3.2 Capacidad de eliminación de H₂S mediante materiales derivados de lodos/ NaOH

Con la intención de contrarrestar el carácter ácido de los adsorbentes/ catalizadores lavados con HCl, y aprovechar así su elevada área superficial, las muestras han sido mezcladas físicamente con NaOH triturado (ver sección experimental). Sin embargo, los ensayos de adsorción se han llevado a cabo bajo las mismas condiciones que los ensayos anteriores. Es importante destacar que se ha utilizado un procedimiento similar al que se ha empleado en la preparación de los sólidos comerciales Sorbalit (ver apartado de Materiales y Técnicas Experimentales).

En primer lugar se han realizado ensayos de eliminación de H₂S mezclando con el adsorbente diferentes proporciones de NaOH, con la finalidad de establecer la influencia del efecto de dilución del adsorbente/ catalizador en la habilidad de retención de H₂S [17, 18]. La Figura 8-4 muestra el grupo de experimentos realizados mezclando distintas proporciones de NaOH con el adsorbente SL-PA.

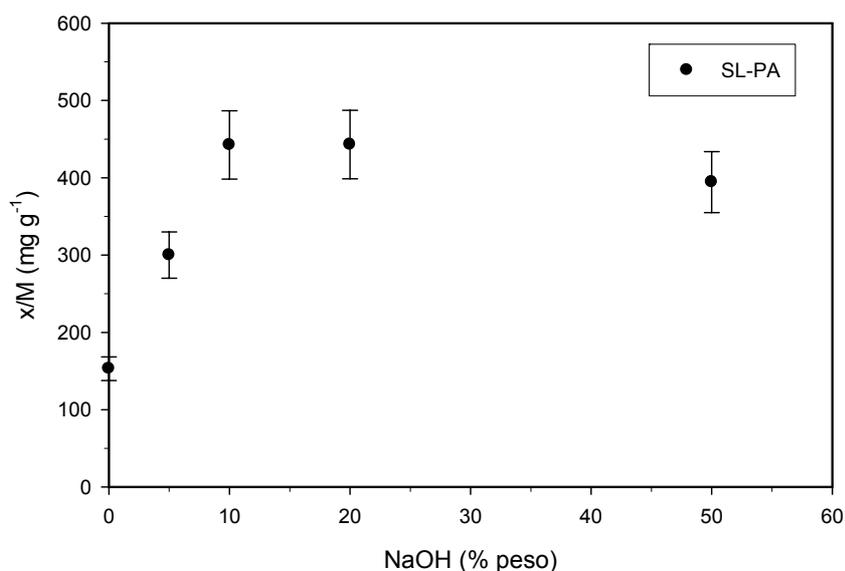


Figura 8-4. Variación de la capacidad de retención del adsorbente/catalizador SL-PA:NaOH mezclado físicamente usando diferentes proporciones.

Los valores de x/M muestran un máximo cuando la proporción de NaOH: material adsorbente es de un 10 %. A partir de ahí, la habilidad de retención del H₂S por parte de las muestras es independiente de la cantidad de NaOH añadida. Este comportamiento concuerda perfectamente con las conclusiones extraídas por algunos autores en estudios llevados a cabo con carbones activados [19].

Los valores de x/M más o menos constantes representados en la Figura 8-4 apuntan que el NaOH es esencial en la primera fase de la retención del H₂S, facilitando la disociación del H₂S necesaria para promover la consiguiente oxidación en fase acuosa, por lo que se decidió preparar mezclas de adsorbentes/ NaOH en una proporción 1:1 para asegurar una buena mezcla.

Las capacidades de retención obtenidas por estas muestras se encuentran recogidas en la Tabla 8-2 y las curvas de ruptura en la Figura 8-1. Observando los resultados podemos ver que se presentan claramente dos tipos de comportamiento. Por un lado, en los materiales que tenían un carácter básico (*-P y *-P-AIN1-NL) la mezcla adsorbente/ NaOH no ha mejorado significativamente los valores de x / M, mientras que las muestras que presentaban un carácter ácido (*-A) han experimentado un incremento espectacular de la capacidad de retención del H₂S al mezclarse con el NaOH. Particularmente, dos de los adsorbentes/ catalizadores derivados del lodo SL son capaces de almacenar casi el 50 % de su peso en forma de azufre elemental en los materiales agotados. El balance de la especiación de estas muestras mezcladas con NaOH, indica claramente un cambio hacia la oxidación del H₂S a azufre elemental. En ambas muestras la especificidad del proceso de eliminación aumenta tras la adición/ mezcla del NaOH en el adsorbente/ catalizador.

Sorprendentemente, sólo en una de las muestras mezcladas con NaOH (SB-P + NaOH) se detecta la presencia de sulfuros (Figura 8-3). Este hecho no era esperable si tenemos en cuenta la posibilidad neutralizar H₂S mediante NaOH según la reacción ácido/ base convencional. Parece ser que se ve más favorecida la oxidación del H₂S disociado a la superficie del sólido que la simple reacción de neutralización ($\text{H}_2\text{S} (\text{ac}) + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$) a consecuencia de la presencia del adsorbente/ catalizador alrededor de las partículas de NaOH. Este comportamiento también estaría de acuerdo con lo reflejado en la Figura 8-4.

Para corroborar esta hipótesis, se llevaron a cabo varios experimentos. Se realizaron estudios detallados de SEM/ EDX de diferentes muestras saturadas. La Figura 8-5 muestra las micrografías del NaOH puro y de SL-P + NaOH, trituradas ambas tras la saturación. A pesar de la diferente morfología, los resultados de EDX revelan diferencias decisivas entre las 2 muestras.

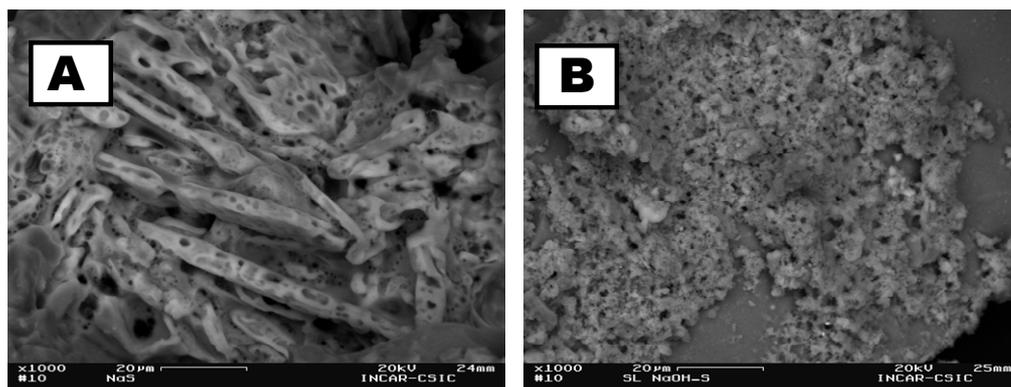


Figura 8-5. Micrografías de SEM. A) NaOH puro y B) SL-PA: NaOH 1:1 mezclado físicamente, ambos saturados.

En el caso de NaOH, el espectro de EDX corresponde a Na₂S (Figura 8-6a), mientras que en la mezcla de SL-P + NaOH se observa que la señal procedente de Na es muy inferior a la señal correspondiente a S, (Figura 8-6b) hecho que apunta a la formación de azufre elemental.

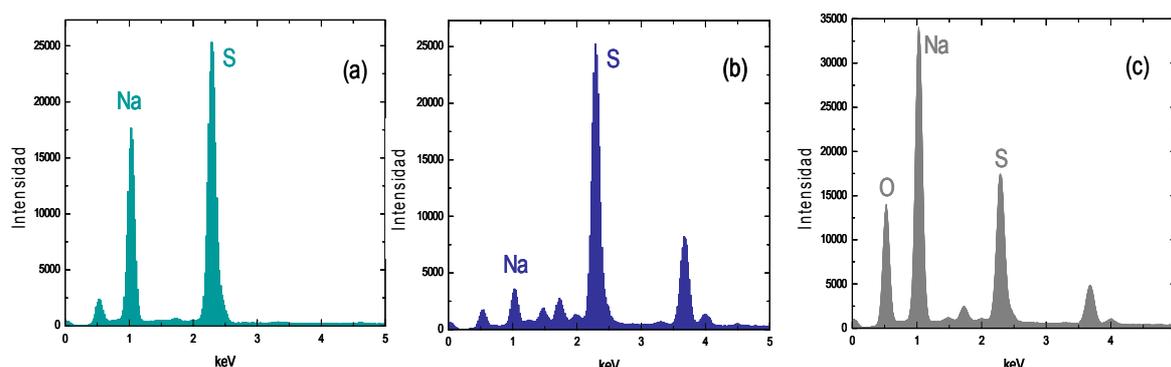


Figura 8-6. Espectro de EDX correspondientes a las muestras agotadas de; a) NaOH; b) SL-PA : NaOH 1:1 (mezcla física); c) espectro asignado a partículas de NaOH que no han reaccionado, determinadas en la muestra agotada SL-PA: NaOH (1:1 mezcla física).

Adicionalmente, en la micrografía se observan múltiples manchas de NaOH sin reaccionar, a pesar de que la señal de S sea importante (Figura 8-6c). Es posible que por la resolución espacial de la técnica de EDX, la señal de S corresponda o pueda ser interpretada como azufre elemental. Dicho azufre elemental podría formar una película en la superficie del NaOH, pasivándolo.

8.3.3 Efecto de la porosidad en la capacidad de eliminación del H₂S

En vista de los resultados discutidos, parece claro que las diferencias existentes entre los valores de x/M observados por los adsorbentes/ catalizadores en relación con la mezcla de NaOH deberían estar relacionadas con las características particulares de los materiales derivados de lodos. Los

materiales que dan mejores resultados parecen ser los que tienen sus propiedades texturales más desarrolladas, sin dejar de lado la composición química y el valor de pH. Esto implica que la combinación de estas propiedades (composición química, pH y porosidad) es la responsable de que estos materiales presenten una mayor o menor capacidad de eliminación.

Algunos autores apuntan que a los mesoporos contribuyen fuertemente al almacenamiento del azufre elemental, S_{el} [14, 20]. En esta sección se estudiará la influencia de los diferentes parámetros texturales comparando muestras similares. Si representamos las capacidades de retención obtenidas por las muestras estudiadas con relación al volumen total de poros V_t, se han observado correlaciones aceptables, siempre que se organicen las muestras en grupos en función del contenido en materia inorgánica y/o en función del valor de pH (Figura 8-7, Tabla 8-1 y Tabla 8-2).

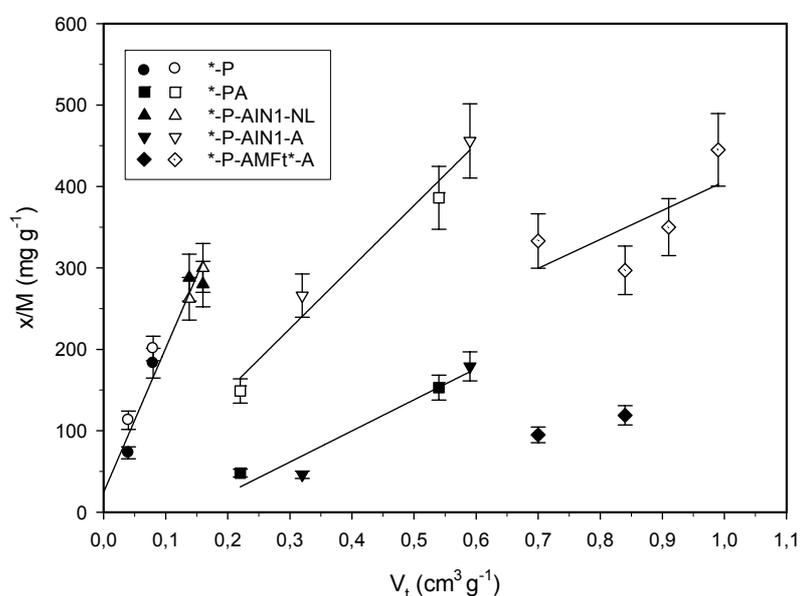


Figura 8-7. Capacidades de retención versus volumen total de poros para los adsorbentes/catalizadores bajo estudio. Símbolos negros: Experimentos llevados a cabo con los sólidos puros; Símbolos blancos: Experimentos llevados a cabo con NaOH en una proporción 1:1.

En principio, los puntos experimentales de la Figura 8-7 pueden agruparse en tres zonas diferentes en función de los valores de V_t obtenidos de los adsorbentes/catalizadores:

- El primer grupo de muestras corresponde a *-P y *-P-AIN1-NL, sólidos con relativamente bajos valores de V_t < 0,2 cm³ g⁻¹ y con un fuerte carácter básico (Tabla 8-2). Tal y como era de esperar se ha determinado la misma relación entre los resultados de x/M obtenidos con estos

materiales y con los mismos mezclados con NaOH (Vt de estas mezclas se asume que es el correspondiente al adsorbente/catalizador, a causa de la naturaleza no porosa del NaOH).

- La parte intermedia de la Figura 8-7 ($0,2 < V_t < 0,6$) corresponde a *-PA y *-P-AIN1-A (muestras ácidas y áreas superficiales relativamente altas). Para los sólidos puros, un incremento significativo del Vt no corresponde a una mejora significativa en la habilidad de retención del H₂S. El bajo valor de pH de los materiales limita claramente su actuación, tal y como se había apuntado anteriormente. Sin embargo, si evitamos la disminución del pH con la adición de NaOH en el lecho de reacción la influencia de las propiedades texturales se hace más evidente.

- No obstante, esta influencia no se mantiene cuando se utilizan materiales con una estructura porosa más desarrollada (Figura 8-7) ($0,6 < V_t < 1,0$). Los valores de capacidad de eliminación obtenidos para las mezclas *-P-AMFt*-A: NaOH son muy similares a los resultados obtenidos con el grupo de muestras (*-P-AIN*-A: NaOH). Sin embargo, las variaciones de la composición de las muestras obtenidas por impregnación o por mezcla física triturada no son importantes (Tabla 8-1). Sólo cabe destacar que el contenido en Ca de las muestras activadas por MFt es inferior al determinado en las muestras impregnadas. Es de esperar, por tanto, que su efecto sobre la capacidad de eliminación sea menor.

Otra posible razón, que podría explicar la incapacidad de superar el 50 % de retención de azufre en dichas muestras, puede estar relacionada con las propiedades texturales. Las muestras obtenidas por MFt presentan una importante estructura microporosa, hecho que puede producir la pérdida de eficiencia de dispersión del NaOH sobre la superficie de dichas muestras. Un efecto similar se ha observado cuando se utilizan carbones activados impregnados con cáusticos [19]. Como consecuencia, los carbones cáusticos-impregnados dan lugar a resultados muy similares a pesar de las diferencias texturales, debido al papel limitante que juega el NaOH en el mecanismo de eliminación del H₂S en estos materiales [19]. Adicionalmente, los dos carbones activados probados en este capítulo dan lugar a valores de x/M en torno a los 300- 330 mg g⁻¹ cuando están mezclados con NaOH a pesar de las diferencias importantes en el valor de Vt.

8.3.4 Aplicación de materiales activados a la eliminación de NH₃

Adicionalmente a los ensayos de H₂S se ha querido ampliar el campo de aplicación de estos materiales a otros compuestos causantes de malos olores. Con esta intención se han realizado pruebas de eliminación/ retención de NH₃ con varios de los adsorbentes /catalizadores preparados

por activación química con hidróxidos mediante el método de mezclado MFt. En particular, las muestras que se han empleado para hacer los ensayos de NH₃ son los lodos pirolizados (SB-P y SL-P), los mismos desmineralizados, es decir lavados con ácido HCl 5M (SB-PA, SL-PA) y las muestras activadas mediante el método de mezcla MFt con ambos agentes activantes (NaOH y KOH) en proporción 1:1 (SB-P-AMFt1-A, SL-P-AMFt1-A) (Tabla 8-1 y Tabla 8-2).

Las pruebas de eliminación de NH₃, siguiendo el protocolo descrito en el apartado de Materiales y Técnicas Experimentales. Sin embargo, tras la realización de varios ensayos se ha decidido llevar a cabo las pruebas sin prehumidificar el lecho de reacción, puesto que las capacidades de eliminación obtenidas humidificando previamente eran inferiores a las obtenidas sin prehumidificar. La concentración de trabajo ha sido de 300 ppmv (NH₃) considerando las concentraciones máximas que pueden detectarse en una EDAR de NH₃ [21]. En la Figura 8-8 se muestran las curvas de ruptura obtenidas para los adsorbentes/ catalizadores probados.

Observando las curvas de ruptura vemos que en el caso de los derivados de SL-P* se obtienen tiempos de retención más elevados y como consecuencia los valores de x/M obtenidos también serán más elevados, que los correspondientes a los derivados de SB-P*.

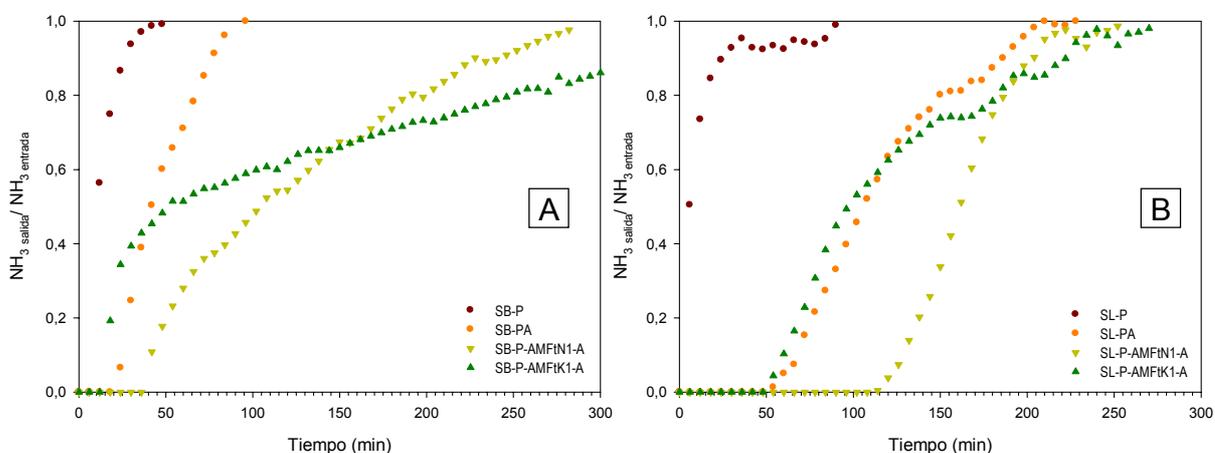


Figura 8-8. Curvas de ruptura de NH₃ obtenidas a partir de los ensayos realizados en el laboratorio de los adsorbentes/ catalizadores estudiados: A) derivados de SB, B) derivados de SL.

En la siguiente Tabla 8-3 se presentan los valores de x/M de cada una de las muestras estudiadas. El cálculo de x/M de nuevo se ha realizado igual que en el caso del H₂S, integrando el área de bajo la curva y aplicando la ecuación [Ecuación 3-1] descrita en el apartado de Materiales y Técnicas Experimentales.

Tabla 8-3. Capacidades de eliminación (mg NH₃ g⁻¹ de adsorbente) obtenidas con los adsorbentes/ catalizadores derivados de lodos de SB* y SL*

MUESTRAS	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	x/M (mg NH ₃ g ⁻¹ ads)
SB-P	13	1
SB-PA	188	8.9
SB-P-AMFtN1-A	725	16.5
SB-P-AMFtK1-A	1058	21.2
SL-P	49	4.3
SL-PA	428	23.4
SL-P-AMFtN1-A	943	21.9
SL-P-AMFtK1-A	1301	15.5

Los valores de capacidad de eliminación obtenidos se encuentran muy por debajo de las capacidades de retención determinadas para el H₂S. Sin embargo, a pesar de que la comparación directa de dichos valores de x/M con los resultados de la bibliografía no es demasiado correcta puesto que los ensayos se han realizado bajo diferentes concentraciones de NH₃ y diferentes condiciones experimentales, nuestros valores se encuentran por encima de los valores de capacidad de adsorción obtenidos por carbones activados comerciales impregnados con diferentes metales [22, 23].

De nuevo, y con el fin de proveernos de una referencia consistente, se han llevado a cabo ensayos de adsorción de NH₃, bajo las mismas condiciones establecidas para los lodos, con dos carbones activados, Centaur y el carbón WV-A1100. Las curvas de ruptura obtenidas a partir de estos carbones comerciales se presentan en la Figura 8-9.

Los valores de x/M que se han obtenido 5.8 mg g⁻¹ y 2.7 mg g⁻¹ respectivamente, son valores que nos sirven para determinar que las capacidades de eliminación obtenidas a partir de los adsorbentes/ catalizadores derivados de lodos son del orden e incluso muy superiores a los obtenidos con estos carbones comerciales. No obstante, cabe destacar que los carbones comerciales probados presentan valores de pH relativamente altos (7.8 y 6.6 respectivamente) y los adsorbentes derivados de lodos que dan mejores resultados en la retención de NH₃ presentan pHs ácidos (Tabla 8-2 y Tabla 8-3).

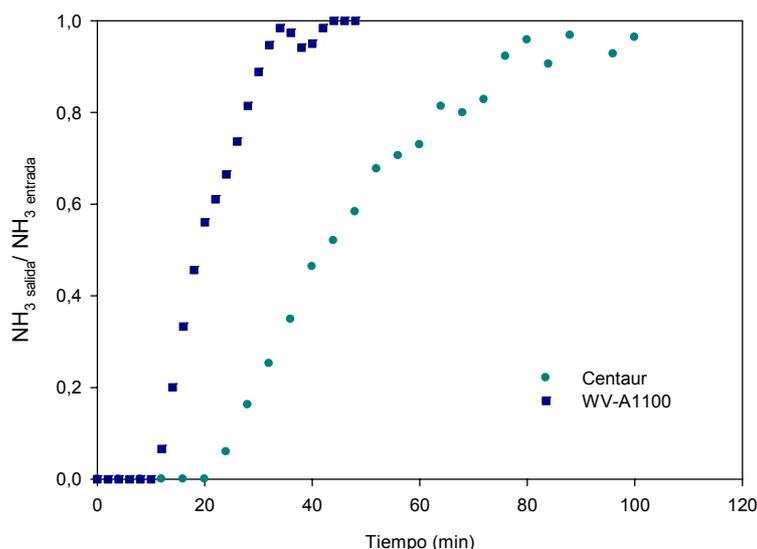


Figura 8-9. Curvas de ruptura de NH₃ obtenidas a partir de los carbones comerciales utilizados como referencia.

Para el caso del H₂S hemos visto que la porosidad en conjunción con la composición química y el pH eran los factores que gobernaban la capacidad de eliminación de estos materiales. A pesar de ser estudios preliminares, si nos centramos en los valores de porosidad de derivados de ambos lodos (SB-P* y SL-P*) en relación con los valores de x/M, vemos que existen dos comportamientos bien diferenciados (Figura 8-10).

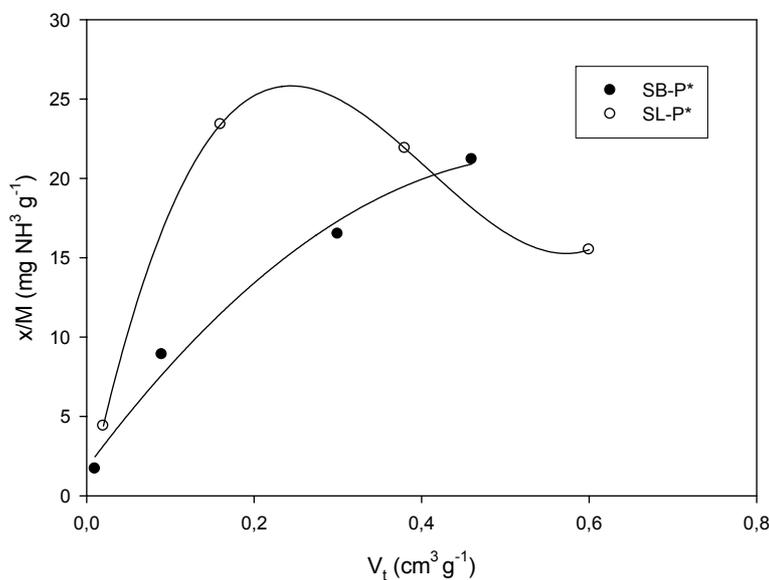


Figura 8-10. Representación de V_t con respecto a la x/M de las muestras derivadas de SB-P* y SL-P*.

Observando la Figura 8-10 vemos que para los adsorbentes/ catalizadores derivados de SB-P* la capacidad de eliminación va incrementando al aumentar la S_{BET} , sin embargo en el caso de los derivados de SL-P* este comportamiento no se observa.

8.4 CONCLUSIONES

Las principales conclusiones se han ido comentando a lo largo del capítulo. Sin embargo, las más destacadas se resumen a continuación:

- Los materiales adsorbentes/ catalizadores derivados de lodos obtenidos por activación química con hidróxidos alcalinos mediante diferentes métodos de mezcla son eficientes para la eliminación de H₂S.
- La composición química, el valor de pH y sobre todo la porosidad son parámetros que intervienen en la capacidad de eliminación de H₂S de estos materiales. El incremento de la microporosidad de los adsorbentes/ catalizadores no necesariamente aumenta su capacidad de retención. Es necesario que se de una correcta combinación de la composición inorgánica y el pH de los adsorbentes.
- También se pone de manifiesto la importancia del método de activación en cuanto a la composición química del adsorbente/ catalizador obtenido, de ahí la relevancia de los métodos de activación empleados en este trabajo.
- Los ensayos de eliminación de H₂S adicionando NaOH en el lecho de reacción dan lugar a materiales con dos tipos de comportamientos. Los materiales que inicialmente son básicos no presentan cambios importantes por el hecho de haber añadido el NaOH en el lecho de reacción y los que inicialmente son ácidos que presentan un incremento espectacular de la x/M por el hecho de haber añadido el NaOH.
- El NaOH añadido en el lecho de reacción no actúa neutralizando el H₂S según una reacción ácido base convencional, sino que facilita la disociación del H₂S a la superficie del sólido favoreciendo la oxidación del H₂S a azufre elemental.
- Los resultados de adsorción de NH₃, demuestran que estos materiales también son aptos para la eliminación de dicho contaminante.

8.5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Lillo-Ródenas, M. A.; Lozano-Castelló, D.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A. (2001). Preparation of activated carbons from Spanish anthracite II. Activation by NaOH. *Carbon* 39, 751-759.
- [2] Rodríguez-Reinoso, F.; Linares-Solano, A. (1989). Microporous structure of activated carbons as revealed by adsorption methods. In *Chemistry and Physics of Carbon*; Thrower, P. A., Ed.; Marcel Dekker: New York, Vol. 21, pp.1-146.
- [3] Lozano-Castelló, D., Cazorla-Amorós, D., y Linares-Solano, A. (2004). Usefulness of CO₂ adsorption at 273 K for the characterization of porous carbons. *Carbon* 42, 1233-1242.
- [4] Ros, A., Montes-Morán, M. A., Fuente, E., Nevskaja, D. M. y Martín, M. J. (2006) Dried sludges and sludge-based chars for H₂S removal at low temperature: influence of sewage sludge characteristics. *Environmental Science & Technology* 40, 302-309.
- [5] Ros, A., Lillo-Ródenas, M. A.; Fuente, E., Montes-Morán, M. A., Martín, M. J. y Linares-Solano, A. (2006). High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors. *Chemosphere* 65, 132-140.
- [6] Bagreev, A. y Bandosz, T. J. (2005) On the mechanism of hydrogen sulfide removal from moist air on catalytic carbonaceous adsorbents. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44, 530-538.
- [7] Martín, M. J., Balaguer, M. D. y Rigola, M. (1996). Feasibility of activated carbon production from biological sludge by chemical activation with ZnCl₂ and H₂SO₄. *Environmental Technology* 17, 667-671.
- [8] Bagreev, A., Bashkova, S., Locke, D. C. y Bandosz, T. J. (2001). Sewage sludge-derived materials as efficient adsorbents for removal of hydrogen sulfide. *Environmental Science & Technology* 35, 1537-1543.
- [9] Manahan, S. E. (2000). *Environmental Chemistry*, 7th ed.; Lewis Publishers: Boca Raton, FL.
- [10] Lillo-Ródenas, M.A., Cazorla-Amorós, D. y Linares-Solano, A. (2003). Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH. An insight into the chemical activation mechanism. *Carbon* 41, 267-275.
- [11] Díaz-Terán, J., Nevskaja, D.M., Fierro, J.L.G., López-Peinado, A.J. y Jerez, A. (2003). Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD. *Microporous and Mesoporous Materials* 60, 173-181.
- [12] Bandosz, T. J. (2002). On the adsorption/oxidation of hydrogen sulfide on activated carbons at ambient temperatures. *Journal of Colloid and Interface Science* 246, 1-20.
- [13] Bagreev, A., Adib, F. y Bandosz, T. J. (2001). pH of activated carbon surface as an indication of its suitability for H₂S removal from moist air streams. *Carbon* 39, 1897-1905.
- [14] Steijns, M. y Mars, P. (1974). The role of sulfur trapped in micropores in the catalytic partial oxidation of hydrogen sulphide with oxygen. *Journal of Catalysis* 35, 11-17.
- [15] Adib, F., Bagreev, A. y Bandosz, T. J. (1999). Effect of pH and surface chemistry on the mechanism of H₂S removal by activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science* 216, 360-369.
- [16] Goifman, A., Gun, J., Gitis, V., Kamysny, Jr. A., Lev, O., Donner, J., Bornick, H. y Worch, E. (2004). Pyrolysed carbon supported cobalt porphyrin: a potent catalyst for oxidation of hydrogen sulfide. *Applied Catalysis B: Environmental* 54, 225-235.
- [17] Berger, R. J., Perez-Ramirez, J., Kapteijn, F., Moulijn, J. A. (2002) Catalyst performance testing: bed dilution revisited. *Chemical Engineering Science* 57, 4921- 4932.

- [18] Berger, R. J., Perez-Ramirez, J., Kapteijn, F., Moulijn, J. A. (2002) Catalyst performance testing: the influence of catalyst bed dilution on the conversion observed. *Chemical Engineering Journal* 90, 173-183.
- [19] Bagreev, A., Adib, F. y Bandoz, T. J. (2002). A role of sodium hydroxide in the process of hydrogen sulfide adsorption/oxidation on caustic-impregnated activated carbons. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 41, 672-679.
- [20] Ansari, A. y Bandoz, T. J. (2005). Inorganic-organic phase arrangement as a factor affecting gas-phase desulfurization on catalytic carbonaceous adsorbents. *Environmental Science & Technology* 39, 6217-6224.
- [21] Treatment Processes. Identifying and controlling odour in the municipal wastewater environment phase I: literature search and review. (2003). *Water Environment Research Foundation. Co-published by IWA and Water Environment Research Foundation.* WEF ISBN 1-57278-188-2, IWAP ISBN 1-84339-647-5.
- [22] Leuch L.E. y Bandoz, T.J. (2005). Removal of ammonia on modified activated carbons: role of surface. Libro Abstracts, International conference on Carbon. *Carbon* 2006, Aberdeen.
- [23] Jia Guo y Aik Chong Lua. (2002). Characterization of adsorbent prepared from oil-palm shell by CO₂ activation for removal of gaseous pollutants. *Materials Letters* 55(5), 334-339.



CAPÍTULO 9

Conclusiones generales y trabajo futuro

9 CONCLUSIONES GENERALES

A lo largo de la presente Tesis Doctoral, y en particular en cada uno de los capítulos ya se han ido presentando los objetivos, resultados y conclusiones respectivas.

Dicho trabajo aborda tanto la preparación y caracterización de materiales adsorbentes mediante la carbonización directa por gasificación, pirólisis o bien por pirólisis seguida de activación (CO_2 , H_3PO_4 , NaOH y KOH) de distintos lodos de depuradora, así como la aplicación de estos adsorbentes/ catalizadores obtenidos a la retención/ eliminación de H_2S y en menor medida de NH_3 a diferentes concentraciones.

En el primer capítulo de resultados hemos visto que:

- Las características inherentes de los lodos adquiridas durante los tratamientos realizados en la propia EDAR dan lugar a materiales con diferentes comportamientos. Aun así, los lodos de Cassà de la Selva y Banyoles-Terri, a pesar de su gran diferencia composicional y mineralógica, dan resultados muy similares en los ensayos de eliminación del H_2S , hecho que ha producido que se omita uno de ellos en los siguientes estudios realizados.

- De forma general también se ha visto que los tratamientos térmicos ya sean de gasificación o pirólisis, dan lugar a cambios mineralógicos importantes que conllevan a un incremento en la capacidad de eliminación de todos los adsorbentes/ catalizadores estudiados.

- Para este tipo de materiales adsorbentes derivados de lodos, la conversión catalítica a azufre elemental y sulfatos es la principal vía de eliminación. Sin embargo, los mecanismos de eliminación de los adsorbentes estudiados difieren en función de la composición química y la porosidad. En el caso de SL-G la presencia de elevadas concentraciones de Ca y Fe favorecen la oxidación catalítica del H_2S a S el, mientras que para el caso de SB-G y SC-G la oxidación del H_2S a S_{el} esta directamente relacionada con sus propiedades texturales y el relativamente elevado porcentaje de N.

En el segundo capítulo de resultados se ha estudiado con más detalle el efecto de la temperatura y del tratamiento térmico (gasificación/ pirólisis) sobre la muestra que dió mejores resultados en los ensayos realizados a 10.000 ppm (v/v de H_2S) (dispositivo experimental en columna grande, Capítulo 4). Sin embargo, en este caso los estudios se han realizado empleando cantidades muy inferiores de sólido adsorbente y a 1.000 ppm (v/v de H_2S) empleando el segundo de los dispositivos descritos en el apartado de Materiales y Técnicas Experimentales (dispositivo experimental en columna pequeña).

- Los resultados obtenidos a partir de las 12 muestras preparadas nos permiten estudiar los cambios mineralógicos experimentados en función de la temperatura a la que han sido obtenidas. A grandes rasgos, los resultados indican que las condiciones reductoras del tratamiento de pirólisis propician la formación compuestos de hierro con estados de oxidación bajos, hierro elemental y carburos de hierro a temperaturas superiores a los 900 °C. Mientras que para las muestras gasificadas no se observan dichos compuestos y prevalecen los óxidos mixtos de calcio y hierro (III) en todas las muestras y rangos de temperatura estudiados.
- Las pruebas de eliminación del H₂S realizadas sobre las muestras SL-P* dan mejores resultados que las SL-G*, presentando el máximo de adsorción a los 900 °C, 100 °C por encima del máximo determinado para las muestras SL-G*.
- Para estos adsorbentes, de nuevo, la principal vía de eliminación es la conversión catalítica del H₂S a S_{el}. Si bien, las muestras SL-P* obtenidas a T > 900°C presentan una disminución de la selectividad producida básicamente por las condiciones reductoras del medio y el incremento de la porosidad, mientras que las SL-G* obtenidas a T > 900 °C dan lugar a la formación de S-S²⁻ que se atribuye a la reacción de neutralización entre el H₂S y el CaO. Reacción que no tiene lugar para las muestras SL-P*, puesto que el azufre podría actuar de pasivador, reduciendo la accesibilidad del H₂S al CaO.

En el tercer capítulo de resultados se presentan diferentes métodos de activación tanto físicos como químicos con la finalidad de determinar cuales son los métodos de activación que nos permiten obtener unos adsorbentes con unas propiedades texturales más desarrolladas.

- Los resultados indican que la activación física con CO₂ y la química con H₃PO₄ no son métodos efectivos para la obtención de materiales adsorbentes/ catalizadores a partir de lodos, bajo las condiciones experimentales estudiadas. Sin embargo, la activación química con hidróxidos alcalinos sí ha demostrado ser un buen método para la obtención de estos materiales con elevadas áreas superficiales.

- La activación con hidróxidos se ha llevado a cabo mediante tres métodos distintos de mezclado (impregnación, mezclado físico, y mezclado físico triturado). Adicionalmente, se ha probado el método de impregnación convencional. Los resultados obtenidos a partir de este método son similares a los obtenidos con el método de Mft. Sin embargo, este último es más rápido y sencillo de llevar a cabo, razón por la cual se ha estudiado con más detalle.

▪ Adicionalmente, también se ha visto que el uso de KOH como agente activante da mejores resultados en cuanto a área superficial (S_{BET}) que el uso de NaOH en este tipo de precursores.

El siguiente capítulo de resultados se centra en el estudio del mecanismo de activación con hidróxidos alcalinos mediante el método de mezcla MFt.

▪ Se ha observado que el método de mezcla MFt es un buen método para obtener materiales adsorbentes con elevados valores de S_{BET} , incluso valores superiores a los obtenidos con materiales comúnmente utilizados para la obtención de materiales adsorbentes.

▪ Estos materiales presentan tras la activación un elevado porcentaje de cenizas ($\approx 46\%$ en peso) que influye en el desarrollo de la porosidad y en las propiedades texturales. Sin embargo, la fracción que tiene más peso en el desarrollo de la porosidad es la fracción orgánica. A consecuencia, se enfatiza en el estudio del porcentaje de fracción orgánica presente en estos materiales, puesto que se ha determinado una relación directa entre la cantidad de agente activante añadido con respecto a la cantidad de materia orgánica presente en el material en relación al valor de S_{BET} para cualquier tipo de lodo.

En el capítulo 8, el último capítulo de resultados se ha determinado la habilidad de retención de estos materiales mediante ensayos de eliminación de H_2S y NH_3 . En otras palabras, se ha estudiado la aplicabilidad de estos materiales obtenidos a partir de activación con hidróxidos alcalinos mediante distintos métodos de mezcla en la eliminación de contaminantes en fase gas.

▪ Los resultados indican que los materiales adsorbentes obtenidos mediante activación química con hidróxidos alcalinos son buenos adsorbentes para la eliminación del H_2S e incluso del NH_3 .

▪ Tal y como se ha ido viendo en los otros capítulos, la composición química, el valor de pH y sobre todo la porosidad son parámetros críticos en la capacidad de eliminación.

▪ Los ensayos realizados añadiendo/ mezclando con el adsorbente NaOH triturado con el fin de disminuir la acidez de algunos de los adsorbentes denotan dos tipos de comportamientos: en las muestras ácidas la adición de NaOH incrementa notablemente la x/M mientras que en las muestras básicas no se produce dicho incremento. Sorprendentemente, el NaOH mezclado con estos materiales no actúa como base, dando lugar a la típica reacción ácido-base, sino que favorece la oxidación del H_2S a S_{el} .

- Finalmente, los resultados presentados de NH_3 son aun preliminares. Sin embargo, abren camino al uso de estos materiales como adsorbentes en multitud de aplicaciones de control de contaminantes en fase gas.

Todos los ensayos de eliminación de H_2S y de NH_3 se han realizado con efluentes sintéticos a nivel de laboratorio. Sin embargo, consideramos que el resultado de nuestras investigaciones debe conducir a la evaluación de la capacidad de eliminación del proceso para tratar emisiones de gases con problemas de olor en situaciones reales. Hasta el momento no se han realizado ensayos con un efluente real y por tanto no podemos asegurar que el comportamiento de estos adsorbentes sea el mismo que el que hemos obtenido con efluentes sintéticos. No cabe duda que la presencia de otros compuestos junto con los compuestos tipo evaluados afectaran a la eficiencia del proceso.

En el caso especulativo de que los resultados con el efluente real fueran similares a los obtenidos a escala de laboratorio con efluentes sintéticos (puros), la limitación vendría determinada por los costes de obtención de estos adsorbentes. Por tanto, es importante averiguar si la utilización de materiales obtenidos a partir de residuos resulta eco-eficiente, es decir ambiental y económicamente mejor, que la utilización de carbones activados comerciales.

La viabilidad del proceso de transformación de estos residuos (lodos en particular) en materiales adsorbentes viene determinada por los costes económicos del proceso de transformación ya sea por gasificación, pirólisis o incineración. Según un estudio realizado por la Comisión Europea en el año 2005 ^[1] se indica que los costes de gasificación y/o pirólisis de cualquier residuo se sitúan entorno a 40- 160 €/ tonelada, teniendo en cuenta la recuperación energética a partir de las fracciones líquidas y gaseosas generadas durante el tratamiento térmico junto con el aprovechamiento de la fracción sólida producida como adsorbente.

El precio de cualquier carbón activado comercial oscila entorno 2-4 € Kg^{-1} . Por ello, sí parece compatible la obtención de adsorbentes derivados de lodos a nivel industrial, y más si tenemos en cuenta los costes que suponen la propia gestión de los lodos (deshidratación, secado térmico) con el fin de poderlos gestionar en vertederos, etc...

9.1 TRABAJO FUTURO

El trabajo que queda por realizar se centra por un lado en la determinación del comportamiento de los adsorbentes/ catalizadores obtenidos a partir de lodos con un efluente real. Para ello se ha propuesto trasladar la planta piloto de adsorción/ eliminación a la Planta de Tratamiento de Lodos de la EDAR del

Besòs que gestiona la empresa Metrofang S.L. Como se comentó en anterioridad, dicha planta realiza el tratamiento térmico del 40 % de los fangos de depuradora gestionados en Cataluña. Adicionalmente a los ensayos en planta real se pretende profundizar más en el proceso de eliminación del NH_3 en estos materiales y probarlos con COVs, entre otros.

Por otro lado, los estudios a nivel de laboratorio se están encaminando hacia la reutilización de los adsorbentes/ catalizadores saturados de H_2S (que son altamente selectivos a la oxidación del H_2S a SeI) como materiales adsorbentes de Hg. Es bien conocida que la eliminación del Hg se mejora notablemente impregnando los carbones con azufre, [2] además de que producen compuestos más estables [3]. Por tanto, la aplicación de estos materiales agotados en la eliminación del Hg es una opción muy atractiva medioambientalmente hablando.

Finalmente, otro de los campos interesantes de investigar es la obtención de zeolitas a partir de la fusión alcalina de los lodos antes del tratamiento térmico. En la bibliografía se ha visto que se pueden obtener zeolitas a partir de cenizas volantes de carbón [4]. Estos materiales no difieren mucho de los lodos en cuanto a la composición mineralógica, y por tanto son materiales con potencial para ser convertidos en zeolitas. De hecho, durante el proceso de activación con hidróxidos alcalinos, más que una activación estábamos propiciando la fusión alcalina de estos materiales. Sin embargo, el posterior lavado con ácido omitió la posibilidad de encontrar zeolitas en estos materiales.

El camino que queda por hacer aun es largo, pero lucharemos para que la reutilización y valorización de estos residuos sea una realidad en nuestra sociedad.

9.2 BIBLIOGRAFÍA

- [1] European Comission. Integrated Pollution Prevention and Control. (2005). *Reference on the document. Best Available techniques for waste Incineration.*
- [2] Liu, W., Vidic, R. D. (1998). Optimization of sulfur impregnation protocol for fixed bed applications of activated carbon for permanent sequestration of elemental mercury removal. *Environmental science & Technology* 34 (3), 483- 488.
- [3] Liu, W., Vidic, R. D. (2000). Optimization of high temperature sulphur impregnation on activated carbon-based sorbents for gas- phase mercury removal. *Environmental science & Technology* 32 (4), 531- 538.
- [4] Shigemoto, N., Hayashi, H. y Miyaura, K. (1993). Selective formation of na-X zeolita from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hidrothermal reaction. *Journal of Materials Science* 28, 4781- 4786.

Anexo



10 ANEXO

10.1 ANEXO I: INFORMACIÓ ADICIONAL DE LAS EDARS DE LOS PRECURSORES

En el presente anexo se recoge información adicional de las EDARS de algunos de los precursores empleados en esta Tesis.

10.1.1 EDAR de Lloret de Mar (SL)

Información extraída de la página web: http://ccbgi.org/sanejament_fitxa.php?id_municipi=11

Fitxa	Resum anual	Detall mesos	Cabals tractats
-------	-------------	--------------	-----------------

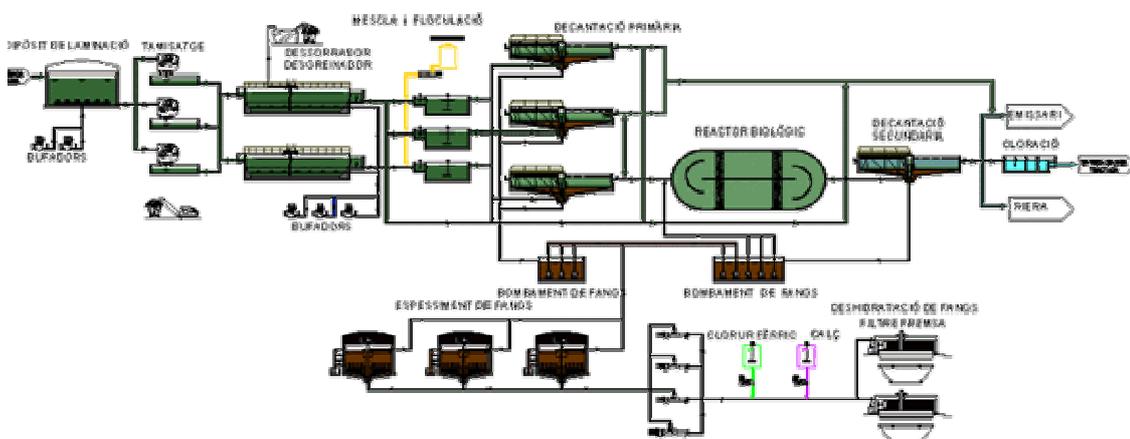
Fitxa tècnica

Procedència:	Lloret de Mar
Destí efluent:	Mar i Golf l'Àngel
Destí fang:	Compostatge / Abocador
Superfície ocupada:	2.5 Ha
Nombre de línies:	2
Tipus de procés:	Fangs activats i físic-químic
Cabal disseny	20.000 m ³ /d.
Habitants equivalents:	185.000 Hab.
BARs Associades:	EB Principal EB Casc Urbà EB Fenals EB Canyelles



EDAR Lloret de Mar
Data funcionament: 1992

Diagrama



Detall dades mensuals. Any 2006

Any>> 2006

	Unitats	GEN	FEB	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OCT	NOV	DES
Entrada													
DBO ₅	mg/l	313	278	316	386	374	359	-	-	-	-	-	-
DQO	mg/l	632	491	705	767	742	807	-	-	-	-	-	-
MES	mg/l	268	269	366	365	353	385	-	-	-	-	-	-
pH		7,6	7,7	7,6	7,7	7,7	7,7	-	-	-	-	-	-
Conductivitat	dS/m	1,2	1,4	1,1	1,0	1,1	1,5	-	-	-	-	-	-
Nitrogen total	mg N/l	57,0	62,0	56,0	68,0	57,0	63,0	-	-	-	-	-	-
Fòsfor total	mg P/l	14,0	11,0	13,0	8,0	8,0	12,0	-	-	-	-	-	-
Sortida													
DBO ₅	mg/l	4	6	6	4	4	4	-	-	-	-	-	-
DQO	mg/l	32	29	36	30	32	27	-	-	-	-	-	-
MES	mg/l	4	4	7	5	5	4	-	-	-	-	-	-
pH		7,4	7,4	7,5	7,4	7,5	7,5	-	-	-	-	-	-
Conductivitat	dS/m	1,1	1,3	0,9	1,0	1,0	1,3	-	-	-	-	-	-
Nitrogen total	mg N/l	19,0	15,0	9,0	7,0	11,0	16,0	-	-	-	-	-	-
Fòsfor total	mg P/l	3,0	5,0	6,0	7,0	6,0	2,0	-	-	-	-	-	-

Cabals tractats per l'EDAR Lloret de Mar (en milers de m³)

	GEN	FEB	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OCT	NOV	DES	Total
1996	227,1	210,6	265,1	328,8	322,5	369,4	481,3	501,1	375,8	299,8	224,2	278,5	3.884,4
1997	228,3	166,5	119,7	292,4	329,7	344,4	447,5	515,3	366,0	292,9	230,7	225,3	3.558,6
1998	167,6	147,7	144,6	294,7	287,3	341,8	444,0	530,4	405,2	321,3	185,7	191,4	3.461,8
1999	186,7	175,3	222,3	266,6	303,5	345,5	436,4	474,0	420,0	319,6	266,5	205,0	3.621,6
2000	178,8	178,8	183,9	314,0	298,8	364,3	476,3	518,7	407,6	307,0	210,8	201,2	3.640,2
2001	186,3	120,2	220,0	285,3	307,2	360,3	487,4	542,8	403,1	317,4	186,4	188,2	3.604,7
2002	182,3	185,2	271,8	355,6	399,6	401,0	552,5	599,3	421,6	369,4	262,7	231,1	4.232,2
2003	241,0	233,7	270,8	371,2	370,6	446,5	549,9	614,8	465,8	454,2	282,8	299,8	4.601,1
2004	219,3	243,7	245,6	268,8	284,8	263,9	305,1	285,4	260,9	241,3	214,3	222,1	3.055,1
2005	191,9	193,6	197,8	246,9	427,9	464,4	598,7	629,5	556,5	481,5	316,2	246,3	4.551,2
2006	287,9	278,5	350,1	424,1	423,9	484,9	602,6	-	-	-	-	-	2.852,0

Fitxa

Resum anual

Detall mesos

Cabals tractats

Resum any 2006

Any>> 2006

Cabal Total: 2.851.988 m³

Energia Consumida: -

Producció Fangs: -

10.1.2 Edar de Banyoles-Terri (SB)

Información extraída de la página web: <http://www.plaestany.cat/mediambient/edarterri.htm>

La depuradora del **Terri** és una **EDAR** urbana, que vol dir Estació Depuradora d' Aigües Residuals urbanes. La gestiona el Consell Comarcal del Pla de l' Estany, que és l' Administració responsable de controlar el seu bon funcionament i d' assegurar que la qualitat de l' aigua que s' aboca al riu **Terri** sigui la correcta. En aquesta **EDAR** tractem l' aigua residual dels municipis de **Banyoles**, Porqueres, Camós i Cornellà del **Terri**. Un cop depurada la aboquem al riu **Terri**. En la **EDAR** del **Terri**, es tracten aigües residuals d' origen domèstic i també les produïdes per algunes indústries de la comarca. Per poder acceptar aigües residuals d' origen industrial en una **EDAR** cal que aquestes tinguin unes característiques similars a les aigües generades per l' activitat domèstica, per això s'obliga a les indústries a disposar de sistemes de depuració propis per a tractar les seves aigües residuals abans d'abocar-les a la xarxa de sanejament .

L' aigua tractada per la nostra depuradora és enviada ben neta al riu Terri. Això permet que el riu mantingui un cabal d' aigua suficient per a sostenir el seu sistema ecològic.

Dades de disseny

Tipus de procés: Físico-químic i biològic

Procedència de l' aigua a tractar: **Banyoles**, Porqueres, Cornellà del **Terri** i Camós

Població servida: 186.560 habitants/equivalents

Cabal: 14.000 m³/dia

Punt d' abocament de les aigües tractades: **EDAR Terri**

Rendiments de depuració

98 % d' eliminació de DBO

96 % d' eliminació de DQO

96 % d' eliminació de Sòlids en Suspensió

10.500 m³/dia tractats

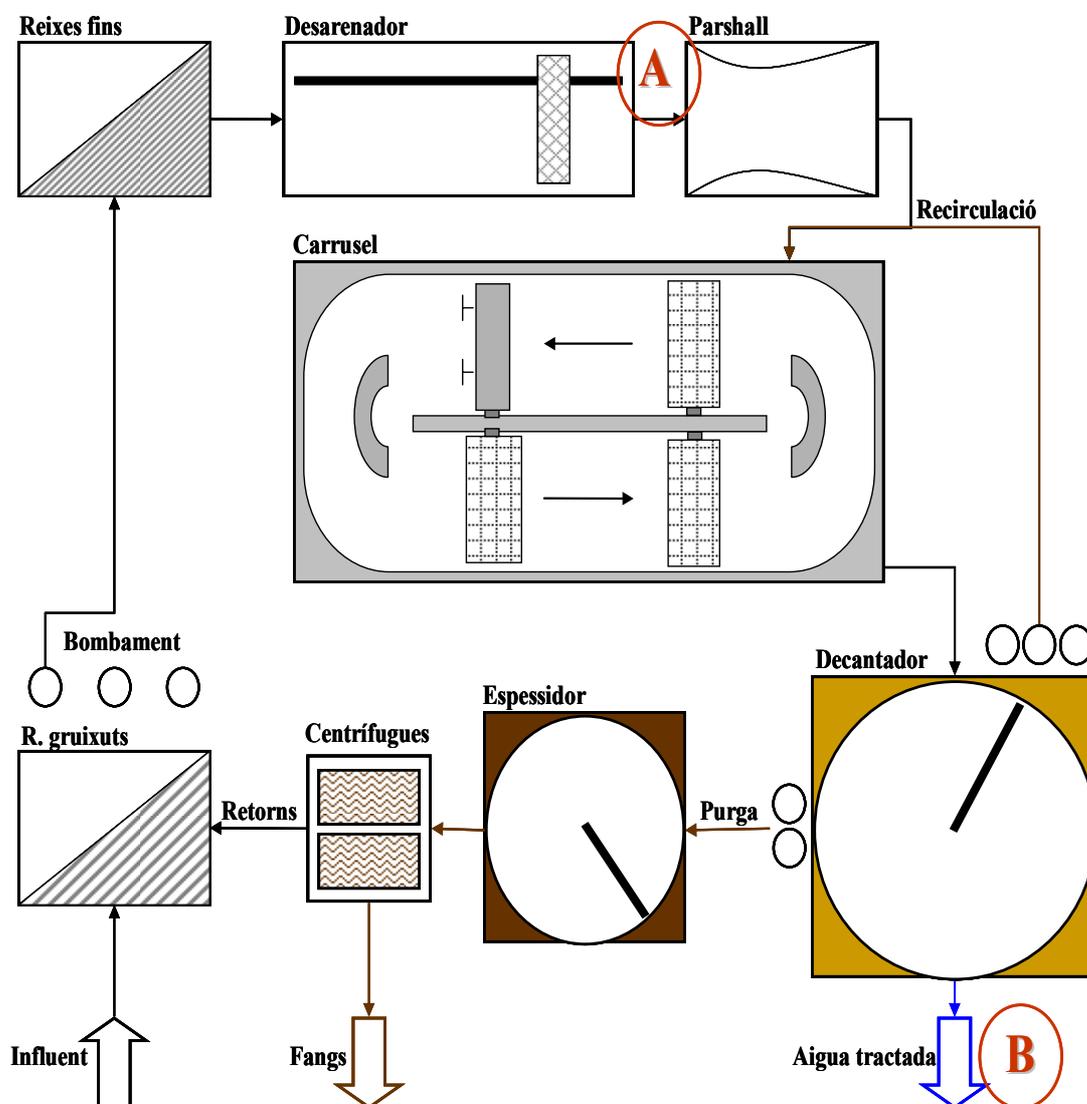
10.1.3 Edar de Cassà de la Selva (SC)

Datos de parámetros físico-químicos del efluente de la EDAR de Cassà de la Selva procedentes de la empresa SEARSA que es la que gestiona la EDAR.

Mitjanes mensuals del principals paràmetres físico-químics analitzats en l'efluent de l'EDAR de Cassà de la Selva

Any	CE	pH	DQO	Amoni	Nitrit	Nitrat	Fosfats
	_S/m		mg/l	mgNH ₄ ⁺ /l	mgNO ₂ ⁻ /l	mgNO ₃ ⁻ /l	mgPO ₄ ³⁻ /l
1997	1200	7.4	48	9	-	-	19
1998	1500	7.6	82	27	0.3	5.2	23
1999	1400	7.7	61	26	1.6	7.2	21
2000	1500	7.7	77	35	9.1	1.2	7

Diagrama de flujo específico de la EDAR de Cassà de la Selva.



10.2 ANEXO II. INFORMACIÓN ADICIONAL DE CARBONES COMERCIALES UTILIZADOS COMO REFERENCIA

10.2.1 Centaur® HSV

Información obtenida de los folletos informativos de la “Calgon Carbon Corporation” sobre el Centaur® HSV.

DESCRIPTION

CENTAUR® HSV* is a vapor phase virgin activated carbon that has been developed specifically for odor removal from sewage treatment operations. This bituminous coal-based product is unique in that it provides high adsorption capacity for H₂S without chemical impregnants and adsorbs volatile organic compounds (VOCs) in an effective manner. CENTAUR HSV, by its catalytic functionality, oxidizes H₂S and converts it to water soluble sulfur compounds. As a result, H₂S capacity can be restored simply by water washing the carbon, eliminating safety concerns typically encountered with alkali impregnated carbons. CENTAUR HSV is capable of being thermally reactivated which eliminates the disposal concerns associated with alkali impregnated carbons.

APPLICATIONS

CENTAUR HSV can be utilized for odor removal in sewage treatment applications. The product is ideal for use at pump stations and treatment plants where H₂S and organic odors are a problem. On-site water regeneration and eventual thermal reactivation minimize operating and disposal costs.

REGENERATION

When odor breakthrough due to H₂S occurs, the spent carbon can be regenerated in place. The H₂S capacity can be restored by water washing of the CENTAUR HSV carbon. Regeneration efficiency and the number of regeneration cycles depend on the loadings of H₂S and VOCs. For details on regeneration and cycle determination, please contact Calgon Carbon Corporation in Pittsburgh, Pennsylvania.

DESIGN CONSIDERATIONS

Effective removal of H₂S requires the gas stream to contain at least an equivalent amount of oxygen and relative humidity above 10%. Condensation of water on the carbon will reduce its performance, and devices to prevent free condensation are recommended. Additionally, if CENTAUR HSV is used to control VOCs it is recommended that the relative humidity be controlled to below 50% to maximize carbon utilization.

CENTAUR HSV can be utilized in a typical fixed bed mode with superficial velocities up to 100 fpm. The bed depth can range from 12" to 36" depending on the on-stream time and water wash frequency desired. For assistance in the design of a carbon system, please contact Calgon Carbon Corporation in Pittsburgh, Pennsylvania.

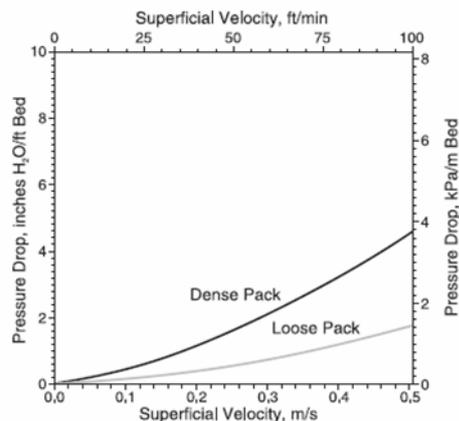
*Purchase of this product from Calgon Carbon Corporation includes a license under the following U.S. Patents. Numbers 5356849 and 5494869

PROPERTIES

H ₂ S Capacity, g H ₂ S/cc carbon*:	0.09 min
Butane Activity, weight %:	15.6 min
Iodine No, mg/g:	800 min
Ash, weight %:	7 max
Moisture, weight %, as packed:	4 max
Apparent Density, g/cc:	0.56 min
Hardness No:	97 min
Mean Particle Diameter:	3.7 mm
U.S. Sieve Series:	
Percent on 4 mesh	15 max
Percent through 7 mesh	8 max

*As determined by Calgon Carbon Corporation test TM-41 in which a moist air stream containing 1% H₂S (total flow rate of 1,450 cc/min) is passed through a 1.0 inch diameter, 9 inch long column of activated carbon and monitored to 50 ppm H₂S breakthrough.

PRESSURE DROP CURVE



MANUFACTURING

Cattlettsburg, KY

PACKAGING

225 lb (102.3 kg) fiber drum



FEATURES

- Not chemically impregnated
- Metallurgical grade high purity coal
- Catalytic Activity
- Pore volume not consumed by impregnant
- Enhanced adsorption pore volume
- Ability to be water washed
- Ability to be thermally reactivated

BENEFITS

- Heat excursion potential caused by impregnants is eliminated thus making operations safer.
- Organic capacity is significantly higher than impregnated carbons thus reducing operating costs.
- Extreme hardness and abrasion resistance which reduces carbon attrition problems and pressure drop increase over time.
- Since multiple water washes are possible, Centaur HSV is capable of treating higher H₂S concentrations typically handled by chemical wet scrubbers.
- In contrast to impregnated carbons, Centaur HSV has organic capacity equal to or higher than other virgin coal based carbons.
- Centaur HSV has been specifically designed to show enhanced organic capacity at low contaminant concentrations typically found in sewage treatment plants.
- In H₂S service, Centaur HSV can be field regenerated by water washing multiple times, thus eliminating safety concerns experienced with alkali regeneration and chemical handling.
- Centaur HSV can be thermally reactivated, thus spent carbon disposal problems are eliminated.

SAFETY MESSAGE

Wet activated carbon preferentially removes oxygen from air. In closed or partially closed containers and vessels, oxygen depletion may reach hazardous levels. If workers are to enter a vessel containing carbon, appropriate sampling and work procedures for potentially low oxygen spaces should be followed, including all applicable federal and state requirements.

Guidelines for the Removal of Hydrogen Sulfide

1. Volume of Centaur required for flow rate.

Flow Rate	Up to 3.3	3.4 to 5.0	5.1 to 6.6	6.7 to 8.3	8.4 to 10.0
Volume of Centaur (ft ³)	1	1.5	2	2.5	3

2. Ensure 4 ppm of dissolved oxygen is present in the water. If dissolved oxygen is not present, the hydrogen sulfide may not be removed.

3. Pre-wet Centaur for 12 hours to ensure proper wetting.

4. Backwash Centaur at 10 g.p.m. per square foot every 3 to 5 days.

5. Maximum hydrogen sulfide concentration for Centaur is 10 ppm.

10.2.2 Westvaco A1100 10x25

Información obtenida de un folleto informativo de "MeadWestvaco Corporation".

MeadWestvaco Granular Automotive Carbons

Typical properties

Property	WV-A900	WV-A1100	WV-A1100	WV-A1100	WV-A1500
Mesh Size	10x25	10x35	10x25	6x18	10x25
Mean Particle Diameter, mm	1.3	1.2	1.3	1.9	1.3
Nominal Butane Capacity g/100ml	10.0	11.3	11.3	11.3	15.0
Apparent Density g/L	275	285	275	270	280
Air Flow Restriction mm aq/cm@ 15 cm/sec	4.5	5.0	4.5	3.1	4.5

10.2.3 Sorbalit®

Información de los productos Sorbalit en: <http://www.maerker-umwelttechnik.de/englisch/Vrfahren.htm>

With the use of Sorbalit® in the flue gas cleaning the emissions of acid and toxic pollutants can be kept far below permissible emission limits:

acid constituents

such as: SO₂, HCl, HF

volatile heavy metals

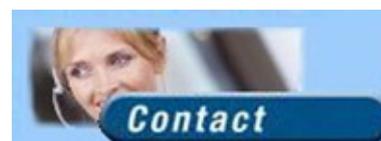
such as: Hg, Cd, Se, As

organic components

such as: dioxins/furans, PCB, PAHs.

Sorbalit® is used in combination systems of:

Waste incinerators, Special waste incinerators, Medical waste incinerators, Industrial combustion systems, Sludge incinerators, Power plants, Combustion chambers of the glass and ceramics industries, Cement plants, Crematoria, units incinerators, Nonferrous smelting plants, Sintering plants, Thermal soil cleaning plants



With different components it is possible to [produce](#) mixtures, with on the one hand could be used as a broad spectrum adsorbent and, on the other hand, could be utilized for the removal of special toxic pollutants from [combustion systems](#).

All the substances listed below may be combined with one another.

The decisive factor here is the possibility of variation, in that a variety of special adsorbents are used, which are tailor-made under the [Sorbalit®](#) trade name and go far beyond the concept of a "lime-carbon mixture."

Reagents:

Calcium carbonate CaCO_3 - finely divided,
specific surface area: approx. $1 \text{ m}^2/\text{g}$

Calcium oxide CaO - finely divided,
specific surface area: approx. $1 - 3 \text{ m}^2/\text{g}$

Calcium hydroxide Ca(OH)_2 - finely divided,
specific surface area: approx. $20 - 30 \text{ m}^2/\text{g}$

Trass - finely divided,
specific surface area: approx. $5 - 15 \text{ m}^2/\text{g}$

Surface-active substances:

Open-hearth carbon - finely divided,
specific surface area: approx. $300 \text{ m}^2/\text{g}$

Activated carbon - finely divided,
specific surface area: approx. $600 - 1500 \text{ m}^2/\text{g}$

Aluminium oxide und zeolites

Chemical Substances:

Sublimed sulfur - finely divided

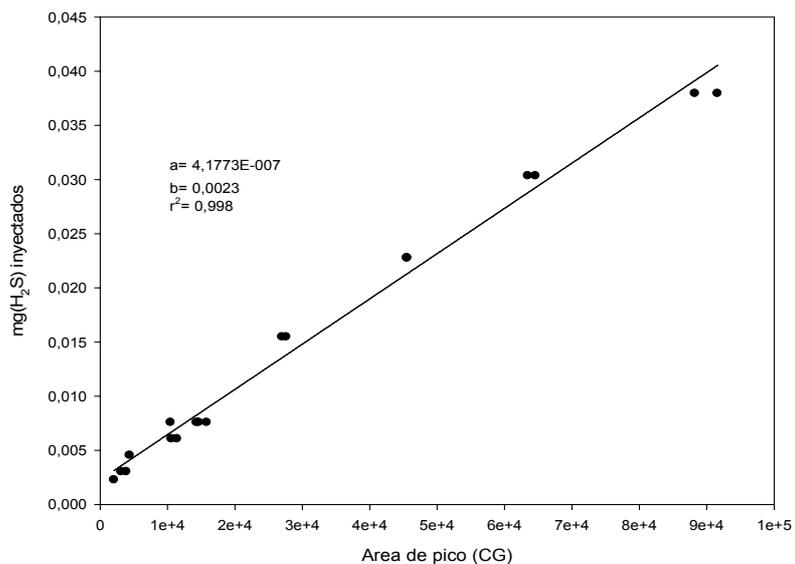
Na_2S , NaHS , Na_2S_4 - liquid



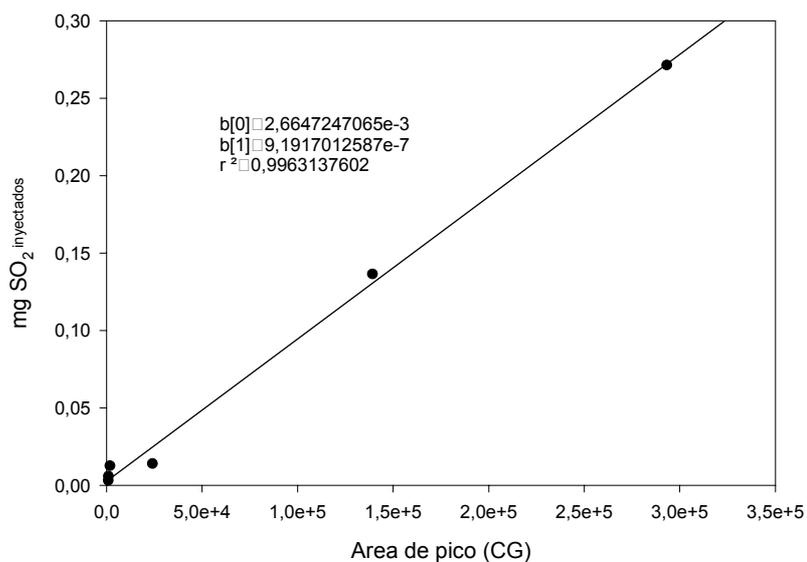
10.3 ANEXO III. RECTAS DE CALIBRADO

En el presente anexo se recogen las rectas de calibrado que se han obtenido en el cromatógrafo de gases para el H₂S y el SO₂. Adicionalmente se añade la recta de calibrado obtenida con el espectrofotómetro para la determinación de los sulfuros.

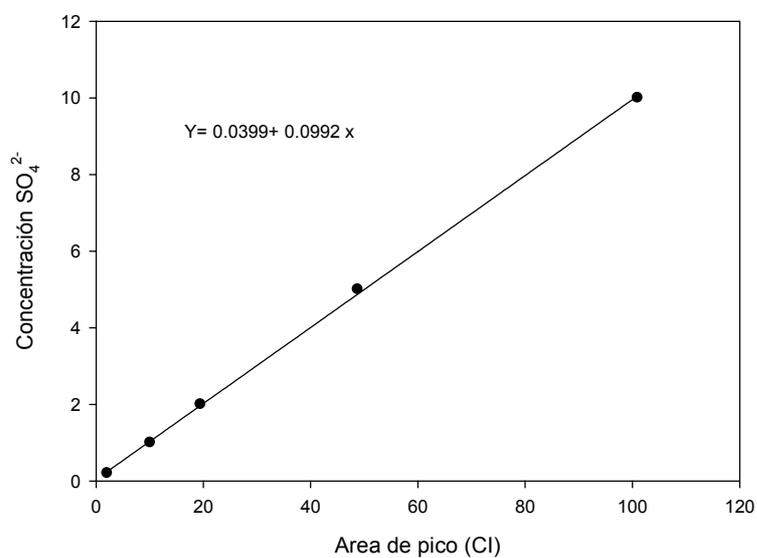
10.3.1 Recta H₂S a altas concentraciones (1% v/v)



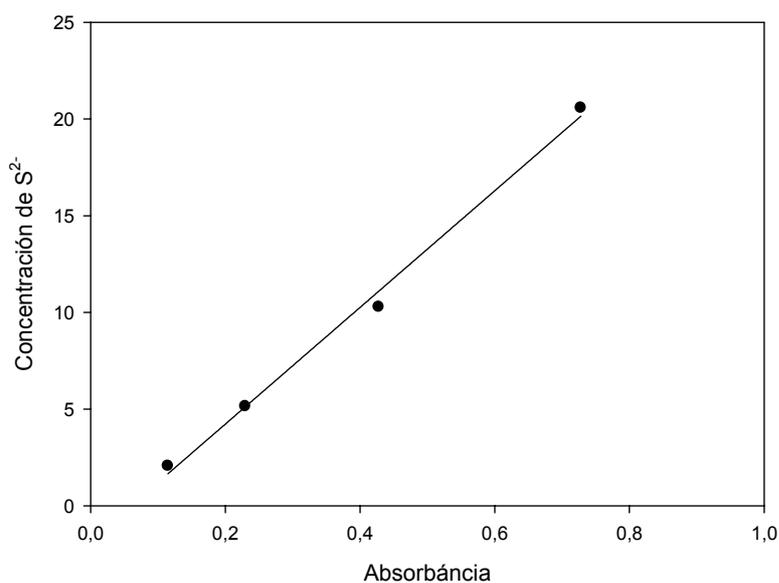
10.3.2 Recta de calibrado del SO₂



10.3.3 Recta de calibrado de los SO_4^{2-}



10.3.4 Recta de calibrado del método de azul de metileno (S^{2-}).



Reactivos:

- Disolución de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 0.1N.

Disolver 4.903 g de dicromato de potasio pesados con una aproximación de 0.0001 g previamente secado, con 300 ml de agua, en un matraz volumétrico de 1.000 ml enrasar con agua y homogeneizar.

- Disolución patrón de yodo.

Disolver 2 g de yoduro de potasio en una mezcla formada por 6 ml de ácido clorhídrico concentrado y 50 ml de disolución de dicromato de potasio 0.1N.

- Disolución de almidón.

Disolver 2 g de almidón con 500 ml de agua en ebullición, filtrar antes de que se enfríe, adicionar 1 ó 2 cristales de cloruro mercúrico para inhibir la floculación.

- Disolución de tiosulfato de sodio 0.1N ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)

Disolver 15.811 g de tiosulfato de sodio anhidro pesados con una aproximación de 0.001 g con 300 ml de agua, en un matraz volumétrico de 1.000 ml, enrasar con agua y homogeneizar.

NOTA: Esta disolución debe valorarse con disolución patrón de yodo cada vez que se emplee, utilizando como indicador disolución de almidón hasta obtener el viraje de azul a verde.

- Disolución de yodo 0.1N

Disolver 12.691 g de sodio pesado en aproximación de 0.001 g resublimado con 25 ml de la disolución de yoduro de potasio en un matraz volumétrico de 1.000 ml, agitar hasta disolución total, enrasar con agua y homogeneizar. Valorar con tiosulfato de sodio utilizando como indicador disolución de almidón hasta obtener el viraje de verde a azul.

- Disolución de hidróxido de sodio (NaOH)

Disolver 0.30 g de hidróxido de sodio pesado con aproximación de 0.1 g en 50 ml de agua.

- Disolución de acetato de zinc ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) al 2%.

Disolver 20 g de acetato de zinc pesados con aproximación de 0.1 g con 100 ml de agua en un matraz volumétrico de 1.000 ml, enrasar con agua y homogeneizar.

NOTAS: 1.-Antes de utilizar esta disolución agitar perfectamente, para que la toma de muestra sea representativa, ya que se forma precipitado que es necesario poner en suspensión.

2.-Puede también emplearse sulfato de cadmio.

- Disolución de sulfato de cadmio ($3 \text{ CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

Disolver 4.3 g de sulfato de cadmio octahidratado pesados con aproximación de 0.1 g con 50 ml de agua en un matraz volumétrico de 1.000 ml, agregar 50 ml de disolución de hidróxido de sodio, mezclar perfectamente, enrasar con agua y homogeneizar.

NOTAS: 1.-Antes de utilizar esta disolución agitarla perfectamente.

2.-Los compuestos de cadmio son tóxicos por la que debe evitarse el contacto con las mucosas y la piel.

- Valoración del Na_2S

Tomar una alícuota de 25 ml de la disolución de yodo 0.1M en un matraz Erlenmeyer, con otra pipeta adicionar 25 ml de la disolución de Na_2S por valorar, titular el yodo en exceso mediante la disolución valorada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1M hasta obtener el color amarillo de yodo disuelto, agregar 2 ml de la disolución de almidón, continuar la valoración hasta que vire.

Cálculos para determinar la concentración exacta de Na_2S :

$$\text{A) } (N_1 \cdot V_1) - (N_2 \cdot V_2) = \text{Meq}$$

$$\text{B) } \frac{\text{Meq} \cdot 16}{1000} = M_1$$

$$\text{C) } \frac{M_1}{V_3} \cdot \frac{34}{32} = C_1$$

$$\text{D) Sustituyendo en C los valores de A y B se obtiene: } C_1 = \frac{(N_1 \cdot V_1) - (N_2 \cdot V_2)}{58.82 \cdot V_3}$$

En donde:

C_1 = Concentración de H_2S de la disolución patrón de S^{2-} , en g/ml

M_1 = Gramos de S^{2-} en la alícuota.

Meq = Miliequivalente de yodo en la disolución patrón de sulfuro.

N_1 = Normalidad de la disolución de yodo.

N_2 = Normalidad de la disolución de tiosulfato de sodio.

V_1 = Volumen de la disolución de tiosulfato de sodio gastado durante la titulación del yodo en exceso en ml.

V_2 = Volumen de alícuota de disolución patrón de S^{2-} , en ml 16 = Peso equivalente del S.

32 = Peso atómico del S.

34 = Peso molecular de H_2S .

10.4 ANEXO VI. CURVAS DE RUPTURA DE LOS ADSORBENTES/ CATALIZADORES EMPLEADOS

En el presente anexo se recogen las curvas de ruptura de H₂S y NH₃ obtenidas a partir de los ensayos en columna realizados sobre las muestras y carbones comerciales utilizados en esta Tesis.

10.4.1 Datos experimentales de las curvas de ruptura a altas concentraciones de H₂S

En el caso de los ensayos realizados a altas concentraciones se presentan los datos experimentales obtenidos con el CG que nos han permitido dibujar las curvas de ruptura (muestras presentadas en el capítulo 4).

FCMPairejat 10/02/2003
 Densitat:0.52023gr/ml L=17cm Temps exp. total: 190min temps operació: 42min
 Pes: 78.06gr. PesEx=90.44g Pesairejat=89.19g Quantitat de mostra punxada;3000ul
 Recta calibrat: 4,34610⁻⁷x+0.001791 R²=0.9942 Cabal gas=2.86l/min aprox

Temps(min)	Area (entr.)	Aentr.mitj.	mg(entr.)	C(E)mg/L	Area (sort.)	mg(sort.)	C(S)mg/l	mg(S)/mg(E)	Litr.Tractats
0		111023,75	0,05004192	16,6806406	0	0	0,0000	0,0000	0,0000
10	107603		0,04827183	16,09061	0	0	0,0000	0,0000	28,6000
15			0,04827183	16,09061	0	0	0,0000	0,0000	42,9000
27	109947		0,04827183	16,09061	0	0	0,0000	0,0000	77,2200
38			0,04827183	16,09061	0	0	0,0000	0,0000	108,6800
42			0,04827183	16,09061	196	0,00187618	0,6254	0,0389	120,1200
45	109395		0,04827183	16,09061	4720	0,00384231	1,2808	0,0796	128,7000
58			0,04827183	16,09061	44550	0,02115243	7,0508	0,4382	165,8800
71			0,04827183	16,09061	58811	0,02735026	9,1168	0,5666	203,0600
85			0,04827183	16,09061	68165	0,03141551	10,4718	0,6508	243,1000
100,4	117150		0,04827183	16,09061	85097	0,03877416	12,9247	0,8032	287,1440
116			0,04827183	16,09061	87921	0,04000147	13,3338	0,8287	331,7600
135			0,04827183	16,09061	93476	0,04241567	14,1386	0,8787	386,1000
150			0,04827183	16,09061	95162	0,04314841	14,3828	0,8939	429,0000
165			0,04827183	16,09061	98347	0,04453261	14,8442	0,9225	471,9000
181			0,04827183	16,09061	101170	0,04575948	15,2532	0,9480	517,6600
190			0,04827183	16,09061	103488	0,04676688	15,5890	0,9688	543,4000

FBTPhumidificat 26/2/2003
 Densitat:0.534006gr/ml L=17cm Temps exp. total: 248min temps operació: 35min
 Pes: 70.52gr. PesEx=81.61g Quantitat de mostra punxada;3000ul
 Recta calibrat: 4,34610⁻⁷x+0.001791 R²=0.9942 Cabal gas=2.9l/min aprox

Temps(min)	Area (entr.)	Aentr.mitj.	mg(entr.)	C(E)mg/l	Area (sort.)	mg(sort.)	C(S)mg/l	mg(S)/mg(E)	Litr.Tractats
0		103488,4	0,04676706	15,5890195	0	0	0	0	0
2	90728		0,04676706	15,5890195	0	0	0	0	5,8
4			0,04676706	15,5890195	0	0	0	0	11,6
6	107348		0,04676706	15,5890195	0	0	0	0	17,4
12			0,04676706	15,5890195	0	0	0	0	34,8
23	109066		0,04676706	15,5890195	0	0	0	0	66,7
24			0,04676706	15,5890195	0	0	0	0	69,6
25			0,04676706	15,5890195	0	0	0	0	72,5
28			0,04676706	15,5890195	0	0	0	0	81,2
35	107568		0,04676706	15,5890195	411	0,00196962	0,6565402	0,04211555	101,5
55			0,04676706	15,5890195	70105	0,03225863	10,7528777	0,68977254	159,5
81	102732		0,04676706	15,5890195	83041	0,03788062	12,6268729	0,80998506	234,9
100			0,04676706	15,5890195	83603	0,03812486	12,7082879	0,81520765	290
115			0,04676706	15,5890195	80950	0,03697187	12,3239567	0,79055367	333,5
172			0,04676706	15,5890195	95514	0,04330138	14,4337948	0,92589497	498,8
203			0,04676706	15,5890195	79267	0,03624044	12,0801461	0,77491378	588,7
230			0,04676706	15,5890195	99668	0,04510671	15,0355709	0,96449754	667
248			0,04676706	15,5890195	99681	0,04511236	15,0374542	0,96461834	719,2

CENTAUR 03/03/2003
 Densitat:0.5516gr/ml L=17cm Temps exp. total: 452min temps operació:1360 min
 Pes; 90.23gr. Pes Humit=109.78 Pes exh= 129.84
 Recta calibrat; $4,34610^{-7}x+0.001791$ $R^2=0.9942$ Cabal gas=2.8l/min aprox

Temps(min)	Area (entr.)	Aentr.mitj.	mg (entr.)	C(E)mg/l	Area (sort.)	mg(sort.)	C(S)mg/l	mg(S)/mg(E)	Litr.Tractats	Area SO2
0		112726,125	0,05078177	16,927258	0	0	0	0	0	0
1	103827		0,05078177	16,927258	0	0	0	0	2,8	0
8			0,05078177	16,927258	0	0	0	0	22,4	0
15	107989		0,05078177	16,927258	0	0	0	0	42	0
29			0,05078177	16,927258	0	0	0	0	81,2	0
30	99920		0,05078177	16,927258	0	0	0	0	84	0
32			0,05078177	16,927258	0	0	0	0	89,6	0
33			0,05078177	16,927258	0	0	0	0	92,4	0
37			0,05078177	16,927258	0	0	0	0	103,6	0
40	123483		0,05078177	16,927258	0	0	0	0	112	0
45			0,05078177	16,927258	0	0	0	0	126	0
49	127522		0,05078177	16,927258	0	0	0	0	137,2	0
50			0,05078177	16,927258	0	0	0	0	140	0
55			0,05078177	16,927258	0	0	0	0	154	0
60			0,05078177	16,927258	0	0	0	0	168	0
69	125509		0,05078177	16,927258	0	0	0	0	193,2	0
74			0,05078177	16,927258	0	0	0	0	207,2	0
81			0,05078177	16,927258	0	0	0	0	226,8	0
96			0,05078177	16,927258	0	0	0	0	268,8	0
107			0,05078177	16,927258	0	0	0	0	299,6	0
119			0,05078177	16,927258	0	0	0	0	333,2	0
132			0,05078177	16,927258	0	0	0	0	369,6	0
147			0,05078177	16,927258	0	0	0	0	411,6	0
160	118260		0,05078177	16,927258	0	0	0	0	448	0
173			0,05078177	16,927258	0	0	0	0	484,4	0
203			0,05078177	16,927258	0	0	0	0	568,4	0
212			0,05078177	16,927258	0	0	0	0	593,6	0
226			0,05078177	16,927258	0	0	0	0	632,8	0
239			0,05078177	16,927258	0	0	0	0	669,2	0
256			0,05078177	16,927258	0	0	0	0	716,8	0
267			0,05078177	16,927258	0	0	0	0	747,6	0
278			0,05078177	16,927258	0	0	0	0	778,4	0
293			0,05078177	16,927258	0	0	0	0	820,4	0
305			0,05078177	16,927258	0	0	0	0	854	0
350	115826		0,05078177	16,927258	0	0	0	0	980	0
390	Canvi de dia	03/04/2003	0,05078177	16,927258	0	0	0	0	1092	0
452			0,05078177	16,927258	57	0,00181577	0,6052574	0,03575638	1265,6	0
470			0,05078177	16,927258	38	0,00180751	0,60250493	0,03559377	1316	0
480			0,05078177	16,927258	50	0,00181273	0,60424333	0,03569647	1344	0
510			0,05078177	16,927258	50	0,00181273	0,60424333	0,03569647	1428	0
690	113048		0,05078177	16,927258	50	0,00181273	0,60424333	0,03569647	1932	24156
740			0,05078177	16,927258	50	0,00181273	0,60424333	0,03569647	2072	32120
756	102408		0,05078177	16,927258	235	0,00189313	0,63104367	0,03727973	2116,8	33876
770			0,05078177	16,927258	240	0,00189313	0,63104367	0,03727973	2156	40541
795	103412		0,05078177	16,927258	1278	0,00234642	0,7821396	0,04620592	2226	34996
811			0,05078177	16,927258	3474	0,0033008	1,1002668	0,06499971	2270,8	40332
829			0,05078177	16,927258	4991	0,00396009	1,32002953	0,07798248	2321,2	37677
859			0,05078177	16,927258	10453	0,00633387	2,11129127	0,1247273	2405,2	31986
863	canvi de dia	03/05/2003	0,05078177	16,927258	17681	0,00947516	3,15838753	0,18658589	2416,4	11423
880			0,05078177	16,927258	24019	0,01222966	4,07655247	0,24082769	2464	22613
900			0,05078177	16,927258	39747	0,01906505	6,3550154	0,37543088	2520	20866
915			0,05078177	16,927258	51444	0,02414856	8,0495208	0,47553601	2562	14840
945			0,05078177	16,927258	65160	0,03010954	10,036512	0,59292013	2646	8511
962	113521		0,05078177	16,927258	65342	0,03018863	10,0628777	0,59447772	2693,6	6499
980			0,05078177	16,927258	77526	0,0354838	11,8279332	0,69875069	2744	6403
1002			0,05078177	16,927258	68277	0,03146418	10,4880614	0,619596	2805,6	5330
1020			0,05078177	16,927258	78412	0,03586886	11,9562851	0,70633325	2856	5511
1052			0,05078177	16,927258	82858	0,03780109	12,6003623	0,74438295	2945,6	5199
1074			0,05078177	16,927258	78903	0,03608224	12,0274146	0,71053532	3007,2	4456
1095	92280		0,05078177	16,927258	76562	0,03506485	11,6882817	0,6905006	3066	4067
1110			0,05078177	16,927258	85310	0,03886673	12,9555753	0,76536763	3108	4026
1185			0,05078177	16,927258	88392	0,04020616	13,4020544	0,79174397	3318	2956
1200			0,05078177	16,927258	80599	0,03681933	12,2731085	0,72505	3360	2603
1227	121411		0,05078177	16,927258	83908	0,03825742	12,7524723	0,75336905	3435,6	2502
1240			0,05078177	16,927258	89066	0,04049908	13,4996945	0,79751219	3472	2549
1260			0,05078177	16,927258	93431	0,04239611	14,1320375	0,83486868	3528	2427
1280	116515		0,05078177	16,927258	86886	0,03955166	13,1838852	0,77885534	3584	2211
1291			0,05078177	16,927258	95149	0,04314276	14,3809185	0,84957165	3614,8	1782
1346	118687		0,05078177	16,927258	98171	0,04445612	14,8187055	0,87543449	3768,8	1922
1360			0,05078177	16,927258	100047	0,04527143	15,0904754	0,89148966	3808	1827

FLLMPhumitejat 13/2/2003

Densitat:0.534006gr/ml

L=17cm

Temps exp. total: 720min

temps operació: 38min

Pes:79.89gr PesEx=89.17g

Quantitat de mostra punxada:3000ul

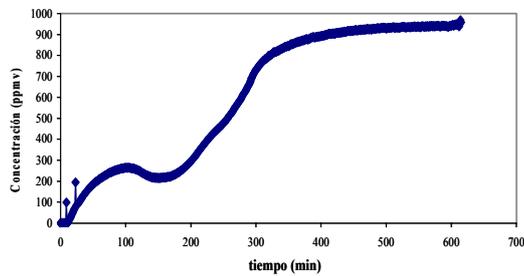
Recta calibrat: $4,34610 \cdot x + 0.001791$ $R^2=0.9942$

Cabal gas=2.9l/min aprox

Temps(min)	Area (entr.)	Aentr.mitj.	mg(entr.)	C(E)mg/L	Area (sort.)	mg(sort.)	C(S).mg/l	mg(S)/mg(E)	Litr.Tractats
0		104235,875	0,04709191	15,6973038	0	0	0,0000	0,0000	0,0000
10	115167		0,04709191	15,6973038	0	0	0,0000	0,0000	29,0000
15			0,04709191	15,6973038	0	0	0,0000	0,0000	43,5000
27	107773		0,04709191	15,6973038	0	0	0,0000	0,0000	78,3000
35			0,04709191	15,6973038	0	0	0,0000	0,0000	101,5000
38			0,04709191	15,6973038	262	0,00190487	0,6350	0,0404	110,2000
43	96897		0,04709191	15,6973038	7892	0,00522086	1,7403	0,1109	124,7000
60			0,04709191	15,6973038	13638	0,00771807	2,5727	0,1639	174,0000
74			0,04709191	15,6973038	24426	0,01240654	4,1355	0,2635	214,6000
85			0,04709191	15,6973038	32218	0,01579294	5,2643	0,3354	246,5000
100	108657		0,04709191	15,6973038	33285	0,01625666	5,4189	0,3452	290,0000
108			0,04709191	15,6973038	46970	0,02220416	7,4014	0,4715	313,2000
127			0,04709191	15,6973038	47388	0,02238582	7,4619	0,4754	368,3000
136			0,04709191	15,6973038	49732	0,02340453	7,8015	0,4970	394,4000
154			0,04709191	15,6973038	54332	0,02540369	8,4679	0,5394	446,6000
172			0,04709191	15,6973038	58927	0,02740067	9,1336	0,5819	498,8000
190			0,04709191	15,6973038	60811	0,02821946	9,4065	0,5992	551,0000
220	109829		0,04709191	15,6973038	57125	0,02661753	8,8725	0,5652	638,0000
272			0,04709191	15,6973038	64851	0,02997524	9,9917	0,6365	788,8000
288			0,04709191	15,6973038	66027	0,03048633	10,1621	0,6474	835,2000
300			0,04709191	15,6973038	68131	0,03140073	10,4669	0,6668	870,0000
332			0,04709191	15,6973038	70338	0,03235989	10,7866	0,6872	962,8000
347			0,04709191	15,6973038	71721	0,03296095	10,9870	0,6999	1006,3000
360	96805		0,04709191	15,6973038	67172	0,03098395	10,3280	0,6579	1044,0000
393			0,04709191	15,6973038	75897	0,03477584	11,5919	0,7385	1139,7000
420			0,04709191	15,6973038	75437	0,03457592	11,5253	0,7342	1218,0000
454			0,04709191	15,6973038	81142	0,03705531	12,3518	0,7869	1316,6000
468	101177		0,04709191	15,6973038	83029	0,0378754	12,6251	0,8043	1357,2000
480	Canvi dia 14/02/03		0,04709191	15,6973038	85222	0,03882848	12,9428	0,8245	1392,0000
510			0,04709191	15,6973038	87347	0,03975201	13,2507	0,8441	1479,0000
533			0,04709191	15,6973038	88937	0,04044302	13,4810	0,8588	1545,7000
567			0,04709191	15,6973038	89495	0,04068553	13,5618	0,8640	1644,3000
584			0,04709191	15,6973038	92037	0,04179028	13,9301	0,8874	1693,6000
600			0,04709191	15,6973038	95233	0,04317926	14,3931	0,9169	1740,0000
625	97582		0,04709191	15,6973038	98931	0,04478641	14,9288	0,9510	1812,5000
670			0,04709191	15,6973038	102141	0,04618148	15,3938	0,9807	1943,0000
720			0,04709191	15,6973038	103389	0,04672386	15,5746	0,9922	2088,0000

10.4.2 Curvas de eliminación del H₂S a bajas concentraciones

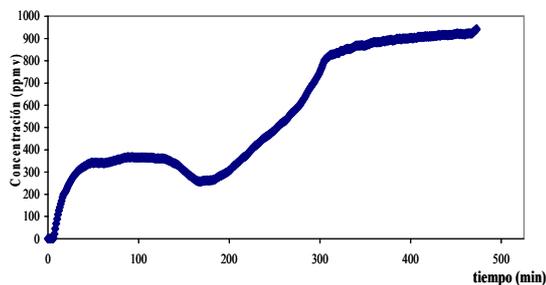
Curvas de ruptura y datos experimentales de las muestras presentadas en el capítulo 5.



Area total (ml/m ³ *seg)=	35364960,00 ml/m ³ *seg
Area no ads (ml/m ³ *seg)=	22347192,96 ml/m ³ *seg
Area ads (ml/m ³ *seg)	13017767,04 ml/m ³ *seg
%ads=	36,81
Vol total gas (l)=	92,25 litres
Vol H ₂ S total (ml)=	88,41 (ml)
Vol H ₂ S total (l)=	0,09 (l)
mg H ₂ S adsorbit =	49,40 (mg)
x/M (mg H ₂ S/g) =	196,335 (mg/g)

Prova núm:191 Mostra:Dicalo-4(800°C)

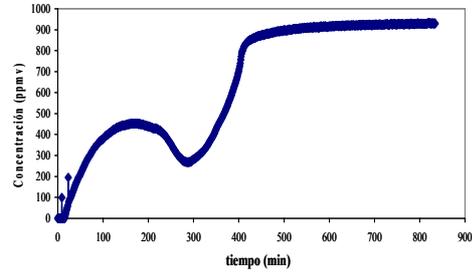
Nº mols totals H ₂ S=	0,004 mols
Nº mols adsorbits=	0,001 mols
Massa total adsorbida=	0,045 mols
Capac ads=	17,998 g H ₂ S/100 g C
	179,976 mg H ₂ S/g
moles ad/100g=	17,998 mols
moles ad/mols naoh=	7,199 mols



Area total (ml/m ³ *seg)=	26677440,00 ml/m ³ *seg
Area no ads (ml/m ³ *seg)=	15747398,76 ml/m ³ *seg
Area ads (ml/m ³ *seg)	10930041,24 ml/m ³ *seg
%ads=	40,97
Vol total gas (l)=	70,80 litres
Vol H ₂ S total (ml)=	66,69 (ml)
Vol H ₂ S total (l)=	0,07 (l)
mg H ₂ S adsorbit =	41,48 (mg)
x/M (mg H ₂ S/g) =	164,260 (mg/g)

Núm. Prova 194 Nom: Dicalo 3(900°C)

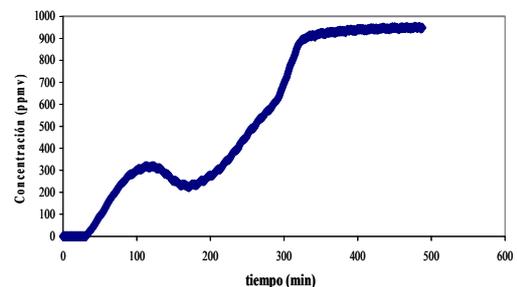
Nº mols totals H ₂ S=	0,003 mols
Nº mols adsorbits=	0,001 mols
Massa total adsorbida=	0,038 mols
Capac ads=	15,057 g H ₂ S/100 g C
	150,574 mg H ₂ S/g
moles ad/100g=	15,057 mols
moles ad/mols naoh=	6,023 mols



Area total (ml/m ³ *seg)=	45457440,00 ml/m ³ *seg
Area no ads (ml/m ³ *seg)=	31100064,36 ml/m ³ *seg
Area ads (ml/m ³ *seg)	14357375,64 ml/m ³ *seg
%ads=	31,58
Vol total gas (l)=	122,25 litres
Vol H ₂ S total (ml)=	113,64 (ml)
Vol H ₂ S total (l)=	0,11 (l)
mg H ₂ S adsorbit =	54,48 (mg)
x/M (mg H ₂ S/g) =	215,596 (mg/g)

Prova núm:185 Mostra:Dicalo-1(1000°C)

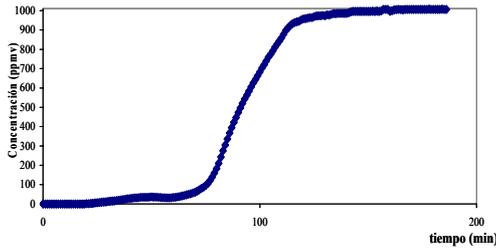
Nº mols totals H ₂ S=	0,005 mols
Nº mols adsorbits=	0,001 mols
Massa total adsorbida=	0,050 mols
Capac ads=	19,763 g H ₂ S/100 g C
	197,633 mg H ₂ S/g
moles ad/100g=	19,763 mols
moles ad/mols naoh=	7,905 mols



Area total (ml/m ³ *seg)=	27757440,00 ml/m ³ *seg
Area no ads (ml/m ³ *seg)=	15433875,84 ml/m ³ *seg
Area ads (ml/m ³ *seg)	12323564,16 ml/m ³ *seg
%ads=	44,40
Vol total gas (l)=	73,20 litres
Vol H ₂ S total (ml)=	69,39 (ml)
Vol H ₂ S total (l)=	0,07 (l)
mg H ₂ S adsorbit =	46,76 (mg)
x/M (mg H ₂ S/g) =	186,532 (mg/g)

Prova núm:181 Mostra:Dicalo-5(1100°C)

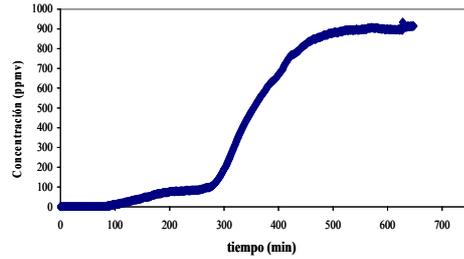
Nº mols totals H ₂ S=	0,003 mols
Nº mols adsorbits=	0,001 mols
Massa total adsorbida=	0,043 mols
Capac ads=	17,099 g H ₂ S/100 g C
	170,990 mg H ₂ S/g
moles ad/100g=	17,099 mols
moles ad/mols naoh=	6,840 mols



Area total (ml/m³*seg)= 11226960,00 ml/m³*seg
 Area no ads (ml/m³*seg)= 5649019,56 ml/m³*seg
 Area ads (ml/m³*seg) 5577940,44 ml/m³*seg
 %ads= 49,68
 Vol total gas (l)= 27,90 litres
 Vol H2S total (ml)= 28,07 (ml)
 Vol H2S total (l)= 0,03 (l)
 mg H2S adsorbit = 21,17 (mg)
 x/M (mg H2S/g) = 83,463 (mg/g)

Núm. Prova 201 Nom: Dicalp 10 (600°C)
 Humitat entrada inici=19,2% Final =
 Humitat sortida inici= 82% Final =

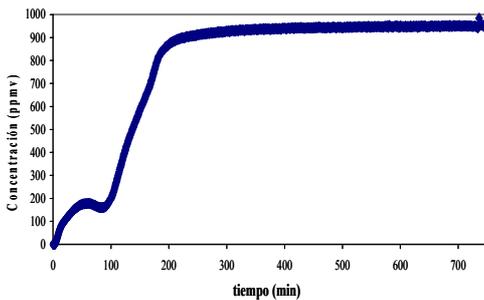
Nº mols totals H2S= 0,001 mols
 Nº mols adsorbits= 0,001 mols
 Massa total adsorbida= 0,019 mols
 Capac ads= 7,651 g H2S/100 g C
 76,509 mg H2S/g
 moles ad/100g= 7,651 mols
 moles ad/mols naoh= 3,060 mols



Area total (ml/m³*seg)= 29269872,00 ml/m³*seg
 Area no ads (ml/m³*seg)= 15682950,24 ml/m³*seg
 Area ads (ml/m³*seg) 13586921,76 ml/m³*seg
 %ads= 46,42
 Vol total gas (l)= 93,30 litres
 Vol H2S total (ml)= 83,50 (ml)
 Vol H2S total (l)= 0,08 (l)
 mg H2S adsorbit = 51,56 (mg)
 x/M (mg H2S/g) = 205,901 (mg/g)

Prova núm:192 Mostra:Dicalp-7 (800°C)

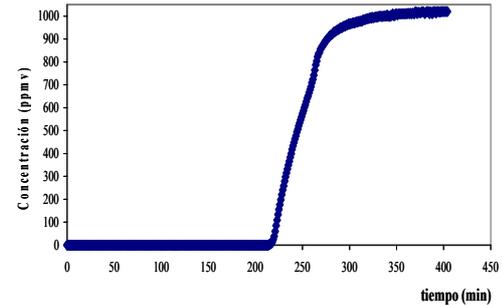
Nº mols totals H2S= 0,003 mols
 Nº mols adsorbits= 0,002 mols
 Massa total adsorbida= 0,054 mols
 Capac ads= 21,539 g H2S/100 g C
 215,387 mg H2S/g
 moles ad/100g= 21,539 mols
 moles ad/mols naoh= 8,615 mols



Area total (ml/m³*seg)= 42836808,00 ml/m³*seg
 Area no ads (ml/m³*seg)= 35166369,84 ml/m³*seg
 Area ads (ml/m³*seg) 7670438,16 ml/m³*seg
 %ads= 17,91
 Vol total gas (l)= 112,35 litres
 Vol H2S total (ml)= 106,82 (ml)
 Vol H2S total (l)= 0,11 (l)
 mg H2S adsorbit = 29,11 (mg)
 x/M (mg H2S/g) = 115,091 (mg/g)

Prova núm:176 Mostra: Dicalp-5 (700°C)

Nº mols totals H2S= 0,004 mols
 Nº mols adsorbits= 0,001 mols
 Massa total adsorbida= 0,027 mols
 Capac ads= 10,524 g H2S/100 g C
 105,236 mg H2S/g
 moles ad/100g= 10,524 mols
 moles ad/mols naoh= 4,209 mols

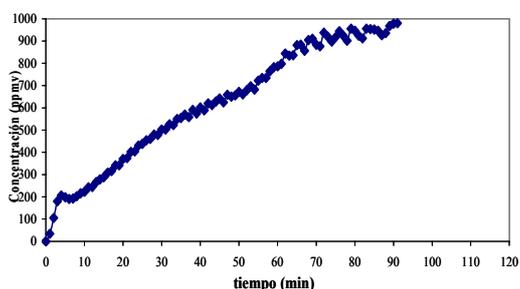


Area total (ml/m³*seg)= 24602400,00 ml/m³*seg
 Area no ads (ml/m³*seg)= 9277557,36 ml/m³*seg
 Area ads (ml/m³*seg) 15324842,64 ml/m³*seg
 %ads= 62,29
 Vol total gas (l)= 60,30 litres
 Vol H2S total (ml)= 61,59 (ml)
 Vol H2S total (l)= 0,06 (l)
 mg H2S adsorbit = 58,15 (mg)
 x/M (mg H2S/g) = 232,982 (mg/g)

Prova núm:165 Mostra:Dicalp-6(900°C)

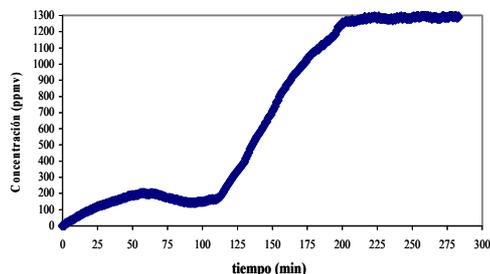
Nº mols totals H2S= 0,003 mols
 Nº mols adsorbits= 0,002 mols
 Massa total adsorbida= 0,053 mols
 Capac ads= 21,386 g H2S/100 g C
 213,863 mg H2S/g
 moles ad/100g= 21,386 mols
 moles ad/mols naoh= 8,555 mols

Curvas de ruptura y datos experimentales de los adsorbentes/ catalizadores derivados de lodos de Lloret presentados en el capítulo 8.



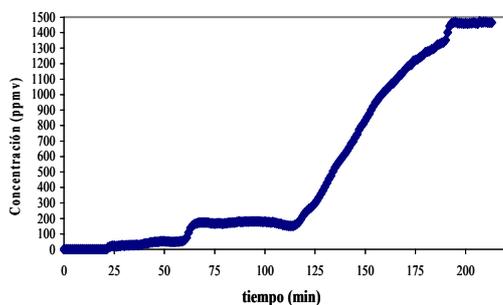
Area total (ml/m ³ *seg)=	5350800,00 ml/m ³ *seg
Area no ads (ml/m ³ *seg)=	3365652,00 ml/m ³ *seg
Area ads (ml/m ³ *seg)	1985148,00 ml/m ³ *seg
%ads=	37,10
Vol total gas (l)=	13,65 litres
Vol H2S total (ml)=	13,38 (ml)
Vol H2S total (l)=	0,01 (l)
mg H2S adsorbit =	7,53 (mg)
x/M (mg H2S/g) =	29,345 (mg/g)

Prova núm:39	Mostra:SL
Nº mols totals H2S=	0,001 mols
Nº mols adsorbits=	0,000 mols
Massa total adsorbida=	0,007 mols
Capac ads=	2,690 g H2S/100 g C
	26,900 mg H2S/g
moles ad/100g=	2,690 mols
moles ad/mols naoh=	1,076 mols



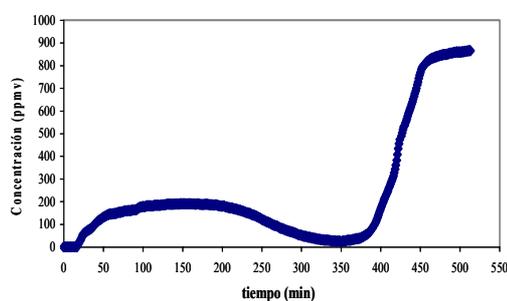
Area total (ml/m ³ *seg)=	21860640,00 ml/m ³ *seg
Area no ads (ml/m ³ *seg)=	11356033,20 ml/m ³ *seg
Area ads (ml/m ³ *seg)	10504606,80 ml/m ³ *seg
%ads=	48,05
Vol total gas (l)=	42,30 litres
Vol H2S total (ml)=	54,65 (ml)
Vol H2S total (l)=	0,05 (l)
mg H2S adsorbit =	39,86 (mg)
x/M (mg H2S/g) =	153,904 (mg/g)

Prova núm:34	Mostra:SL-P-AW
Nº mols totals H2S=	0,002 mols
Nº mols adsorbits=	0,001 mols
Massa total adsorbida=	0,037 mols
Capac ads=	14,108 g H2S/100 g C
	141,081 mg H2S/g
moles ad/100g=	14,108 mols
moles ad/mols naoh=	5,643 mols



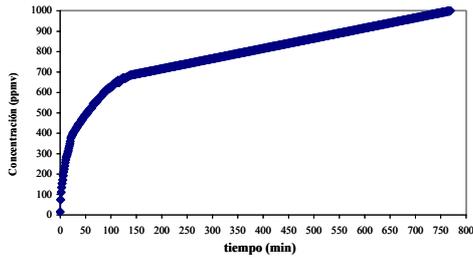
Area total (ml/m ³ *seg)=	21638160,00 ml/m ³ *seg
Area no ads (ml/m ³ *seg)=	9276372,00 ml/m ³ *seg
Area ads (ml/m ³ *seg)	12361788,00 ml/m ³ *seg
%ads=	57,13
Vol total gas (l)=	36,90 litres
Vol H2S total (ml)=	54,10 (ml)
Vol H2S total (l)=	0,05 (l)
mg H2S adsorbit =	46,91 (mg)
x/M (mg H2S/g) =	183,955 (mg/g)

Prova núm:29	Mostra:SL-P
Nº mols totals H2S=	0,002 mols
Nº mols adsorbits=	0,001 mols
Massa total adsorbida=	0,043 mols
Capac ads=	16,863 g H2S/100 g C
	168,628 mg H2S/g
moles ad/100g=	16,863 mols
moles ad/mols naoh=	6,745 mols



Area total (ml/m ³ *seg)=	26603520,00 ml/m ³ *seg
Area no ads (ml/m ³ *seg)=	7287588,00 ml/m ³ *seg
Area ads (ml/m ³ *seg)	19315932,00 ml/m ³ *seg
%ads=	72,61
Vol total gas (l)=	63,60 litres
Vol H2S total (ml)=	55,08 (ml)
Vol H2S total (l)=	0,06 (l)
mg H2S adsorbit =	73,30 (mg)
x/M (mg H2S/g) =	287,665 (mg/g)

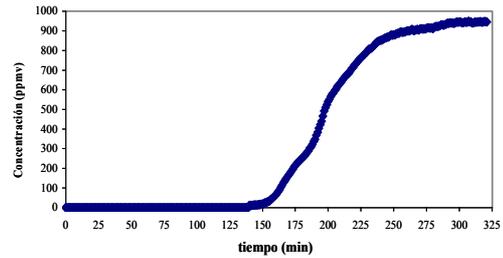
Prova núm:14A	Nom prova:SL-P-AI
Nº mols totals H2S=	0,002 mols
Nº mols adsorbits=	0,002 mols
Massa total adsorbida=	0,056 mols
Capac ads=	21,837 g H2S/100 g C
	218,374 mg H2S/g
moles ad/100g=	21,837 mols
moles ad/mols naoh=	8,735 mols



Area total (ml/m³*seg)= 46639500,00 ml/m³*seg
Area no ads (ml/m³*seg)= 36512366,40 ml/m³*seg
Area ads (ml/m³*seg) 10127133,60 ml/m³*seg
%ads= 21,71
Vol total gas (l)= 116,25 litres
Vol H2S total (ml)= 116,60 (ml)
Vol H2S total (l)= 0,12 (l)
mg H2S adsorbit = 38,43 (mg)
x/M (mg H2S/g) = 179,323 (mg/g)

Prova núm:24 **Mostra:SL-P-AI-AW**

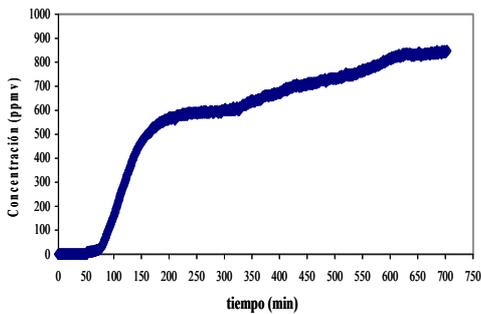
Nº mols totals H2S= 0,005 mols
Nº mols adsorbits= 0,001 mols
Massa total adsorbida= 0,035 mols
Capac ads= 16,438 g H2S/100 g C
 164,382 mg H2S/g
moles ad/100g= 16,438 mols
moles ad/mols naoh= 6,575 mols



Area total (ml/m³*seg)= 18219960,00 ml/m³*seg
Area no ads (ml/m³*seg)= 6845348,40 ml/m³*seg
Area ads (ml/m³*seg) 11374611,60 ml/m³*seg
%ads= 62,43
Vol total gas (l)= 48,15 litres
Vol H2S total (ml)= 45,55 (ml)
Vol H2S total (l)= 0,05 (l)
mg H2S adsorbit = 43,16 (mg)
x/M (mg H2S/g) = 152,356 (mg/g)

Prova núm:35 **Mostra:SL-P+NaOH**

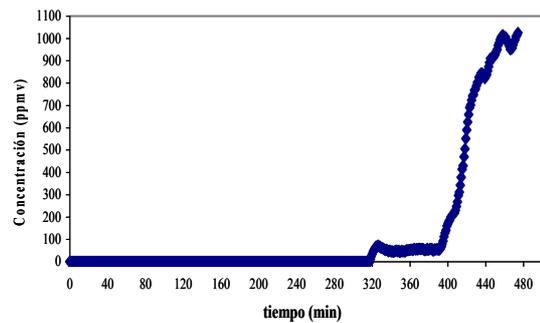
Nº mols totals H2S= 0,002 mols
Nº mols adsorbits= 0,001 mols
Massa total adsorbida= 0,040 mols
Capac ads= 13,966 g H2S/100 g C
 139,662 mg H2S/g
moles ad/100g= 13,966 mols
moles ad/mols naoh= 5,586 mols



Area total (ml/m³*seg)= 35768640,00 ml/m³*seg
Area no ads (ml/m³*seg)= 24038185,20 ml/m³*seg
Area ads (ml/m³*seg) 11730454,80 ml/m³*seg
%ads= 32,80
Vol total gas (l)= 105,45 litres
Vol H2S total (ml)= 89,42 (ml)
Vol H2S total (l)= 0,09 (l)
mg H2S adsorbit = 44,51 (mg)
x/M (mg H2S/g) = 172,664 (mg/g)

Prova núm:37 **Mostra:SL+NaOH**

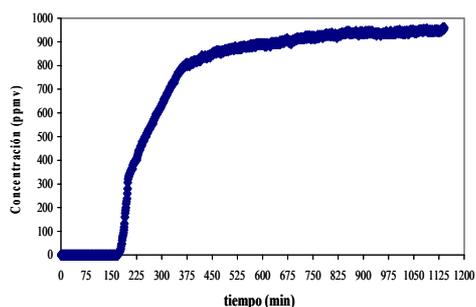
Nº mols totals H2S= 0,004 mols
Nº mols adsorbits= 0,001 mols
Massa total adsorbida= 0,041 mols
Capac ads= 15,828 g H2S/100 g C
 158,278 mg H2S/g
moles ad/100g= 15,828 mols
moles ad/mols naoh= 6,331 mols



Area total (ml/m³*seg)= 29179440,00 ml/m³*seg
Area no ads (ml/m³*seg)= 3539316,00 ml/m³*seg
Area ads (ml/m³*seg) 25640124,00 ml/m³*seg
%ads= 87,87
Vol total gas (l)= 71,10 litres
Vol H2S total (ml)= 77,64 (ml)
Vol H2S total (l)= 0,08 (l)
mg H2S adsorbit = 97,30 (mg)
x/M (mg H2S/g) = 394,386 (mg/g)

Prova núm:55 **Mostra:SLP-AW+NaOH**

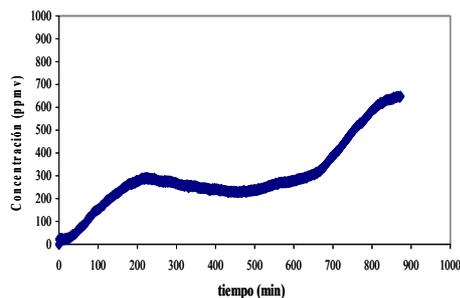
Nº mols totals H2S= 0,003 mols
Nº mols adsorbits= 0,003 mols
Massa total adsorbida= 0,095 mols
Capac ads= 38,478 g H2S/100 g C
 384,782 mg H2S/g
moles ad/100g= 38,478 mols
moles ad/mols naoh= 15,391 mols



Area total (ml/m ³ *seg)=	65721600,00 ml/m ³ *seg
Area no ads (ml/m ³ *seg)=	48146269,20 ml/m ³ *seg
Area ads (ml/m ³ *seg)	17575330,80 ml/m ³ *seg
%ads=	26,74
Vol total gas (l)=	171,15 litres
Vol H2S total (ml)=	0,00 (ml)
Vol H2S total (l)=	0,00 (l)
mg H2S adsorbit =	66,69 (mg)
x/M (mg H2S/g) =	262,567 (mg/g)

Prova núm:38 **Mostra:SL-P-AI+NaOH**

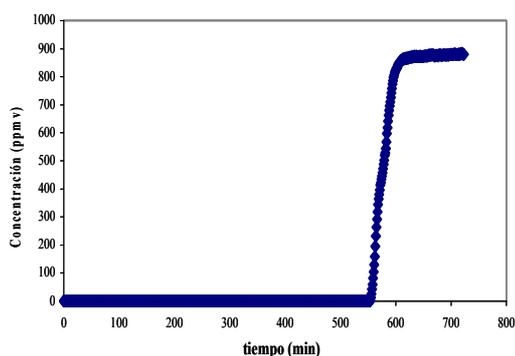
Nº mols totals H2S=	0,000 mols
Nº mols adsorbits=	0,000 mols
Massa total adsorbida=	0,000 mols
Capac ads=	0,000 g H2S/100 g C
	0,000 mg H2S/g
moles ad/100g=	0,000 mols
moles ad/mols naoh=	0,000 mols



Area total (ml/m ³ *seg)=	33942240,00 ml/m ³ *seg
Area no ads (ml/m ³ *seg)=	15466786,80 ml/m ³ *seg
Area ads (ml/m ³ *seg)	18475453,20 ml/m ³ *seg
%ads=	54,43
Vol total gas (l)=	130,95 litres
Vol H2S total (ml)=	84,86 (ml)
Vol H2S total (l)=	0,08 (l)
mg H2S adsorbit =	70,11 (mg)
x/M (mg H2S/g) =	233,848 (mg/g)

Prova núm:81 **Mostra:SL-P-AGPM+NaOH**

Nº mols totals H2S=	0,003 mols
Nº mols adsorbits=	0,002 mols
Massa total adsorbida=	0,064 mols
Capac ads=	21,436 g H2S/100 g C
	214,364 mg H2S/g
moles ad/100g=	21,436 mols
moles ad/mols naoh=	8,575 mols

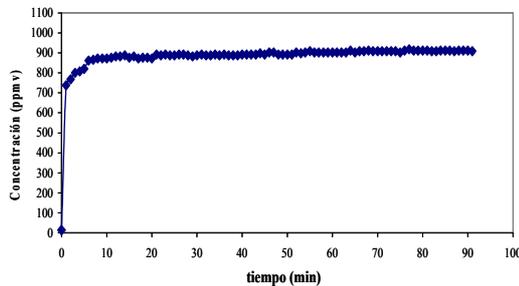


Area total (ml/m ³ *seg)=	38174400,00 ml/m ³ *seg
Area no ads (ml/m ³ *seg)=	7712376,00 ml/m ³ *seg
Area ads (ml/m ³ *seg)	30462024,00 ml/m ³ *seg
%ads=	79,80
Vol total gas (l)=	108,45 litres
Vol H2S total (ml)=	95,44 (ml)
Vol H2S total (l)=	0,10 (l)
mg H2S adsorbit =	115,59 (mg)
x/M (mg H2S/g) =	455,627 (mg/g)

Prova núm:23A **Nom:SLP-AI-AW**

Nº mols totals H2S=	0,004 mols
Nº mols adsorbits=	0,003 mols
Massa total adsorbida=	0,106 mols
Capac ads=	41,766 g H2S/100 g C
	417,664 mg H2S/g
moles ad/100g=	41,766 mols
moles ad/mols naoh=	16,707 mols

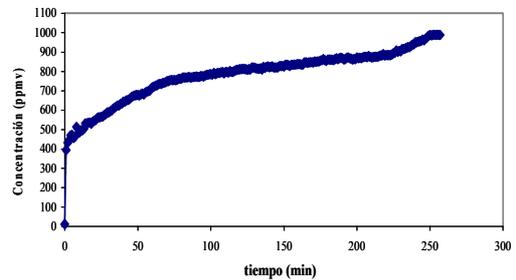
Datos experimentales y curvas de ruptura de los adsorbentes/ catalizadores derivados del lodo de Banyoles presentados en el capítulo 8.



Area total (ml/m ³ *seg)=	4957680,00 ml/m ³ *seg
Area no ads (ml/m ³ *seg)=	4832199,60 ml/m ³ *seg
Area ads (ml/m ³ *seg)	125480,40 ml/m ³ *seg
%ads=	2,53
Vol total gas (l)=	13,65 litres
Vol H2S total (ml)=	12,39 (ml)
Vol H2S total (l)=	0,01 (l)
mg H2S adsorbit =	0,48 (mg)
x/M (mg H2S/g) =	1,884 (mg/g)

Prova núm:45 Nom:SB

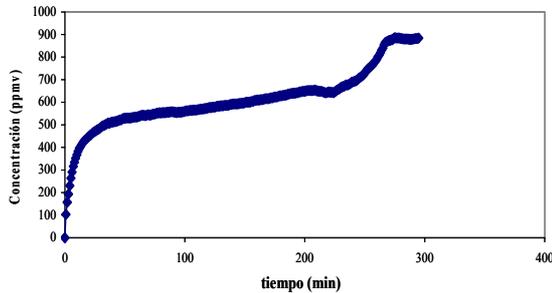
Nº mols totals H2S=	0,001 mols
Nº mols adsorbits=	0,000 mols
Massa total adsorbida=	0,000 mols
Capac ads=	0,173 g H2S/100 g C
	1,727 mg H2S/g
moles ad/100g=	0,173 mols
moles ad/mols naoh=	0,069 mols



Area total (ml/m ³ *seg)=	15234960,00 ml/m ³ *seg
Area no ads (ml/m ³ *seg)=	12046809,00 ml/m ³ *seg
Area ads (ml/m ³ *seg)	3188151,00 ml/m ³ *seg
%ads=	20,93
Vol total gas (l)=	38,55 litres
Vol H2S total (ml)=	38,09 (ml)
Vol H2S total (l)=	0,04 (l)
mg H2S adsorbit =	12,10 (mg)
x/M (mg H2S/g) =	48,046 (mg/g)

Prova núm:46 Mostra:SB-P-AW

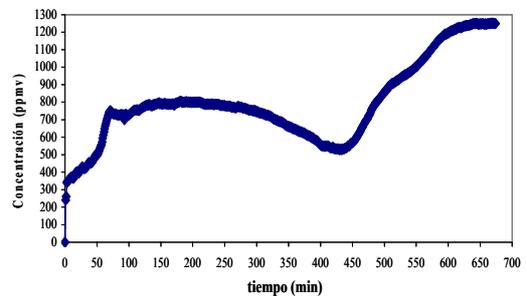
Nº mols totals H2S=	0,002 mols
Nº mols adsorbits=	0,000 mols
Massa total adsorbida=	0,011 mols
Capac ads=	4,404 g H2S/100 g C
	44,043 mg H2S/g
moles ad/100g=	4,404 mols
moles ad/mols naoh=	1,762 mols



Area total (ml/m ³ *seg)=	15646800,00 ml/m ³ *seg
Area no ads (ml/m ³ *seg)=	10815180,00 ml/m ³ *seg
Area ads (ml/m ³ *seg)	4831620,00 ml/m ³ *seg
%ads=	30,88
Vol total gas (l)=	44,25 litres
Vol H2S total (ml)=	39,12 (ml)
Vol H2S total (l)=	0,04 (l)
mg H2S adsorbit =	18,33 (mg)
x/M (mg H2S/g) =	73,249 (mg/g)

Prova núm:13A Mostra:SB-P

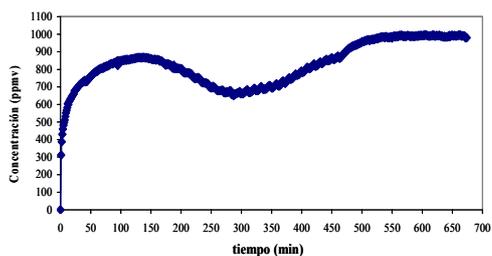
Nº mols totals H2S=	0,002 mols
Nº mols adsorbits=	0,000 mols
Massa total adsorbida=	0,017 mols
Capac ads=	6,715 g H2S/100 g C
	67,146 mg H2S/g
moles ad/100g=	6,715 mols
moles ad/mols naoh=	2,686 mols



Area total (ml/m ³ *seg)=	50550000,00 ml/m ³ *seg
Area no ads (ml/m ³ *seg)=	32010600,00 ml/m ³ *seg
Area ads (ml/m ³ *seg)	18539400,00 ml/m ³ *seg
%ads=	36,68
Vol total gas (l)=	101,10 litres
Vol H2S total (ml)=	126,38 (ml)
Vol H2S total (l)=	0,13 (l)
mg H2S adsorbit =	70,35 (mg)
x/M (mg H2S/g) =	279,835 (mg/g)

Prova núm:78 Mostra:SB-P-AI

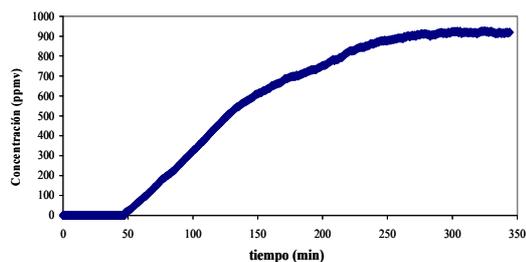
Nº mols totals H2S=	0,005 mols
Nº mols adsorbits=	0,002 mols
Massa total adsorbida=	0,064 mols
Capac ads=	25,652 g H2S/100 g C
	256,519 mg H2S/g
moles ad/100g=	25,652 mols
moles ad/mols naoh=	10,261 mols



Area total (ml/m³*seg)= 39631200,00 ml/m³*seg
Area no ads (ml/m³*seg)= 33453360,00 ml/m³*seg
Area ads (ml/m³*seg)= 6177840,00 ml/m³*seg
%ads= 15,59
Vol total gas (l)= 101,10 litres
Vol H2S total (ml)= 99,08 (ml)
Vol H2S total (l)= 0,10 (l)
mg H2S adsorbit = 23,44 (mg)
x/M (mg H2S/g) = 93,064 (mg/g)

Prova núm:77 **Mostra:SB-P-AI-AW**

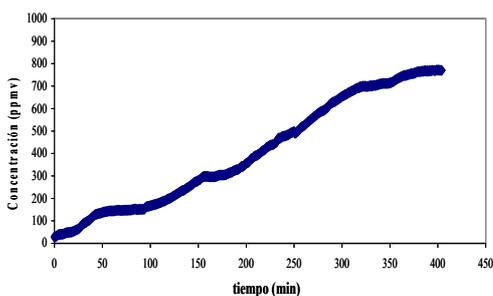
N° mols totals H2S= 0,004 mols
N° mols adsorbts= 0,001 mols
Massa total adsorbida= 0,021 mols
Capac ads= 8,531 g H2S/100 g C
 85,309 mg H2S/g
moles ad/100g= 8,531 mols
moles ad/mols naoh= 3,412 mols



Area total (ml/m³*seg)= 18988800,00 ml/m³*seg
Area no ads (ml/m³*seg)= 11618484,00 ml/m³*seg
Area ads (ml/m³*seg)= 7370316,00 ml/m³*seg
%ads= 38,81
Vol total gas (l)= 51,60 litres
Vol H2S total (ml)= 47,47 (ml)
Vol H2S total (l)= 0,05 (l)
mg H2S adsorbit = 27,97 (mg)
x/M (mg H2S/g) = 113,367 (mg/g)

Prova núm:48 **Mostra:SB-P+NaOH**

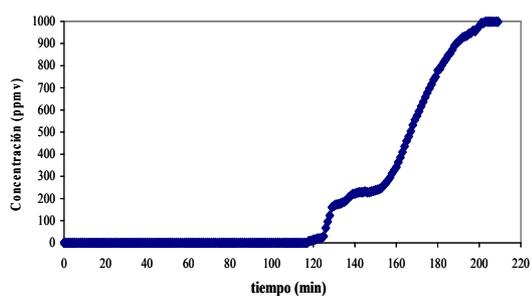
N° mols totals H2S= 0,002 mols
N° mols adsorbts= 0,001 mols
Massa total adsorbida= 0,026 mols
Capac ads= 10,392 g H2S/100 g C
 103,922 mg H2S/g
moles ad/100g= 10,392 mols
moles ad/mols naoh= 4,157 mols



Area total (ml/m³*seg)= 18852240,00 ml/m³*seg
Area no ads (ml/m³*seg)= 9940980,00 ml/m³*seg
Area ads (ml/m³*seg)= 8911260,00 ml/m³*seg
%ads= 47,27
Vol total gas (l)= 61,05 litres
Vol H2S total (ml)= 47,13 (ml)
Vol H2S total (l)= 0,05 (l)
mg H2S adsorbit = 33,82 (mg)
x/M (mg H2S/g) = 136,186 (mg/g)

Prova núm:97 **Mostra:SB+NaOH**

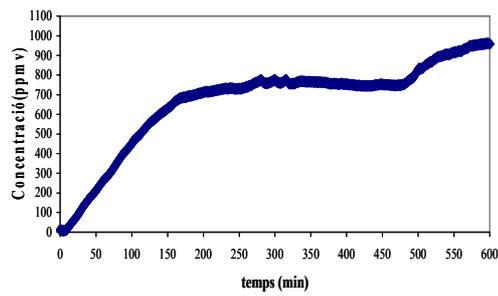
N° mols totals H2S= 0,002 mols
N° mols adsorbts= 0,001 mols
Massa total adsorbida= 0,031 mols
Capac ads= 12,484 g H2S/100 g C
 124,839 mg H2S/g
moles ad/100g= 12,484 mols
moles ad/mols naoh= 4,994 mols



Area total (ml/m³*seg)= 12514920,00 ml/m³*seg
Area no ads (ml/m³*seg)= 2749944,00 ml/m³*seg
Area ads (ml/m³*seg)= 9764976,00 ml/m³*seg
%ads= 78,03
Vol total gas (l)= 31,35 litres
Vol H2S total (ml)= 31,29 (ml)
Vol H2S total (l)= 0,03 (l)
mg H2S adsorbit = 37,05 (mg)
x/M (mg H2S/g) = 149,958 (mg/g)

Prova núm:50 **Mostra:SB-P-AW+NaOH**

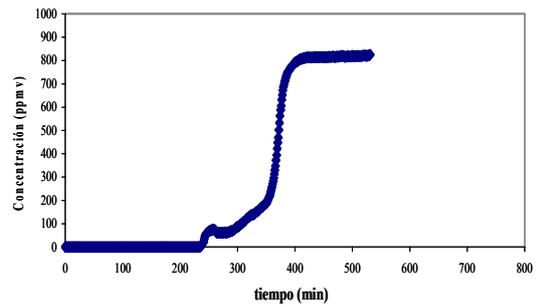
N° mols totals H2S= 0,001 mols
N° mols adsorbts= 0,001 mols
Massa total adsorbida= 0,034 mols
Capac ads= 13,746 g H2S/100 g C
 137,463 mg H2S/g
moles ad/100g= 13,746 mols
moles ad/mols naoh= 5,499 mols



Area total (ml/m³*seg)=	62110080,00 ml/m ³ *seg
Area no ads (ml/m³*seg)=	46152031,20 ml/m ³ *seg
Area ads (ml/m³*seg)	15958048,80 ml/m ³ *seg
%ads=	25,69
Vol total gas (l)=	209,40 litres
Vol H2S total (ml)=	158,73 (ml)
Vol H2S total (l)=	0,16 (l)
mg H2S adsorbit =	60,56 (mg)
x/M (mg H2S/g) =	242,317 (mg/g)

Prova núm:70 **Mostra:SB-P-AI+NaOH**

Nº mols totals H2S=	0,006 mols
Nº mols adsorbits=	0,002 mols
Massa total adsorbida=	0,057 mols
Capac ads=	22,706 g H2S/100 g C
	227,063 mg H2S/g
moles ad/100g=	22,706 mols
moles ad/mols naoh=	9,083 mols



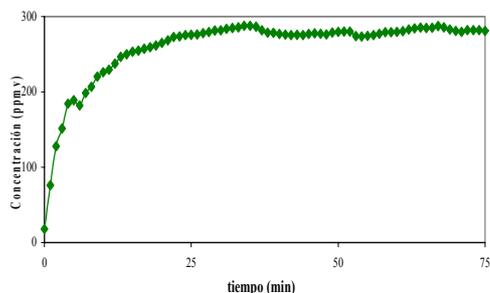
Area total (ml/m³*seg)=	26316360,00 ml/m ³ *seg
Area no ads (ml/m³*seg)=	8641200,00 ml/m ³ *seg
Area ads (ml/m³*seg)	17675160,00 ml/m ³ *seg
%ads=	67,16
Vol total gas (l)=	79,65 litres
Vol H2S total (ml)=	65,79 (ml)
Vol H2S total (l)=	0,07 (l)
mg H2S adsorbit =	67,07 (mg)
x/M (mg H2S/g) =	266,154 (mg/g)

Prova núm:24A **Mostra:SB-P-AI-AW+NaOH**

Nº mols totals H2S=	0,003 mols
Nº mols adsorbits=	0,002 mols
Massa total adsorbida=	0,061 mols
Capac ads=	24,398 g H2S/100 g C
	243,979 mg H2S/g
moles ad/100g=	24,398 mols
moles ad/mols naoh=	9,759 mols

10.4.3 Curvas de eliminación de NH₃

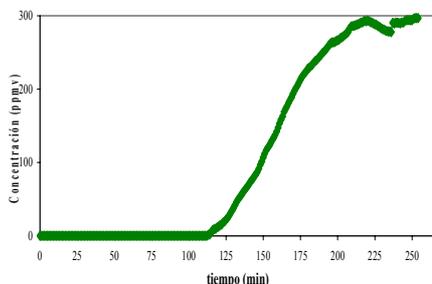
Curvas de ruptura y datos experimentales de los adsorbentes/ catalizadores utilizados para la eliminación del NH₃.



Area total (ml/m ³ *seg)=	3733290,00 ml/m ³ *seg
Area no ads (ml/m ³ *seg)=	3113143,47 ml/m ³ *seg
Area ads (ml/m ³ *seg)	620146,53 ml/m ³ *seg
%ads=	16,61
Vol total gas (l)=	33,75 litros
Vol NH3 total (ml)=	9,33 (ml)
Vol NH3 total (l)=	0,01 (l)
mg NH3 adsorbit =	1,18 (mg)
x/M (mg NH3/g) =	4,371 (mg/g)

Prova núm: 159 Mostra: FLLEP

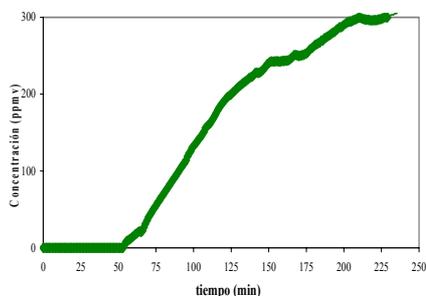
Nº mols totals NH3=	0,000 mols
Nº mols adsorbts=	0,000 mols
Massa total adsorbida=	0,002 mols
Capac ads=	0,801 g H2S/100 g C
	8,013 mg H2S/g
moles ad/100g=	0,801 mols
moles ad/mols naoh=	0,321 mols



Area total (ml/m ³ *seg)=	4526280,00 ml/m ³ *seg
Area no ads (ml/m ³ *seg)=	1635122,34 ml/m ³ *seg
Area ads (ml/m ³ *seg)	2891157,66 ml/m ³ *seg
%ads=	63,87
Vol total gas (l)=	38,10 litres
Vol NH3 total (ml)=	11,32 (ml)
Vol NH3 total (l)=	0,01 (l)
mg NH3 adsorbit =	5,49 (mg)
x/M (mg NH3/g) =	21,889 (mg/g)

Prova núm:156 Mostra: FLLEP-67

Nº mols totals NH3=	0,000 mols
Nº mols adsorbts=	0,000 mols
Massa total adsorbida=	0,010 mols
Capac ads=	4,013 g H2S/100 g C
	40,131 mg H2S/g
moles ad/100g=	4,013 mols
moles ad/mols naoh=	1,605 mols



Area total (ml/m ³ *seg)=	6931764,00 ml/m ³ *seg
Area no ads (ml/m ³ *seg)=	3836338,20 ml/m ³ *seg
Area ads (ml/m ³ *seg)	3095425,80 ml/m ³ *seg
%ads=	44,66
Vol total gas (l)=	47,70 litres
Vol NH3 total (ml)=	17,33 (ml)
Vol NH3 total (l)=	0,02 (l)
mg NH3 adsorbit =	5,87 (mg)
x/M (mg NH3/g) =	23,426 (mg/g)

Prova núm:92 Mostra: FLLEP-D(HCl)

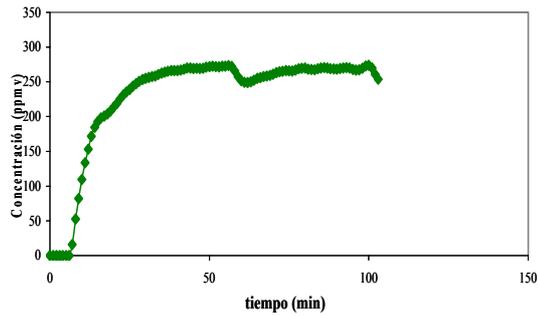
Nº mols totals NH3=	0,001 mols
Nº mols adsorbts=	0,000 mols
Massa total adsorbida=	0,011 mols
Capac ads=	4,295 g H2S/100 g C
	42,949 mg H2S/g
moles ad/100g=	4,295 mols
moles ad/mols naoh=	1,718 mols



Area total (ml/m ³ *seg)=	3766474,80 ml/m ³ *seg
Area no ads (ml/m ³ *seg)=	1948709,52 ml/m ³ *seg
Area ads (ml/m ³ *seg)	1817765,28 ml/m ³ *seg
%ads=	48,26
Vol total gas (l)=	34,05 litres
Vol NH3 total (ml)=	9,42 (ml)
Vol NH3 total (l)=	0,01 (l)
mg NH3 adsorbit =	3,45 (mg)
x/M (mg NH3/g) =	15,473 (mg/g)

Prova núm:94 Mostra: FLLEP-78

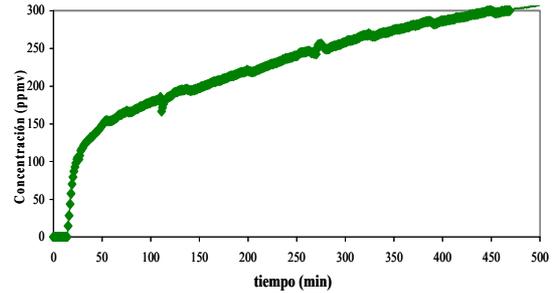
Nº mols totals NH3=	0,000 mols
Nº mols adsorbts=	0,000 mols
Massa total adsorbida=	0,006 mols
Capac ads=	2,837 g H2S/100 g C
	28,367 mg H2S/g
moles ad/100g=	2,837 mols
moles ad/mols naoh=	1,135 mols



Area total (ml/m ³ *seg)=	1408617,00 ml/m ³ *seg
Area no ads (ml/m ³ *seg)=	1169136,90 ml/m ³ *seg
Area ads (ml/m ³ *seg)	239480,10 ml/m ³ *seg
%ads=	17,00
Vol total gas (l)=	13,05 litres
Vol NH3 total (ml)=	3,52 (ml)
Vol NH3 total (l)=	0,00 (l)
mg NH3 adsorbit =	0,45 (mg)
x/M (mg NH3/g) =	1,726 (mg/g)

Prova núm:160 Mostra:FBTP

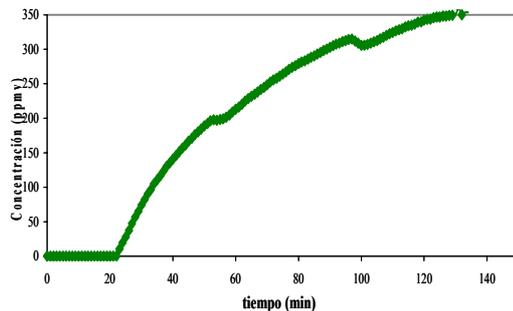
Nº mols totals NH3=	0,000 mols
Nº mols adsorbits=	0,000 mols
Massa total adsorbida=	0,001 mols
Capac ads=	0,316 g H2S/100 g C
moles ad/100g=	0,316 mols
moles ad/mols naoh=	0,127 mols



Area total (ml/m ³ *seg)=	12169224,00 ml/m ³ *seg
Area no ads (ml/m ³ *seg)=	9352917,36 ml/m ³ *seg
Area ads (ml/m ³ *seg)	2816306,64 ml/m ³ *seg
%ads=	23,14
Vol total gas (l)=	95,40 litres
Vol NH3 total (ml)=	30,42 (ml)
Vol NH3 total (l)=	0,03 (l)
mg NH3 adsorbit =	5,34 (mg)
x/M (mg NH3/g) =	21,238 (mg/g)

Prova núm:96 Mostra:FBTP-77

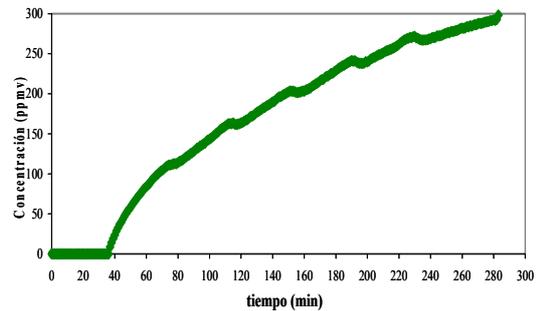
Nº mols totals NH3=	0,001 mols
Nº mols adsorbits=	0,000 mols
Massa total adsorbida=	0,010 mols
Capac ads=	3,894 g H2S/100 g C
moles ad/100g=	3,894 mols
moles ad/mols naoh=	1,557 mols



Area total (ml/m ³ *seg)=	2733120,00 ml/m ³ *seg
Area no ads (ml/m ³ *seg)=	1557542,16 ml/m ³ *seg
Area ads (ml/m ³ *seg)	1175577,84 ml/m ³ *seg
%ads=	43,01
Vol total gas (l)=	19,50 litres
Vol NH3 total (ml)=	6,83 (ml)
Vol NH3 total (l)=	0,01 (l)
mg NH3 adsorbit =	2,23 (mg)
x/M (mg NH3/g) =	8,862 (mg/g)

Prova núm:130 Mostra:FBTP-D(HCl)

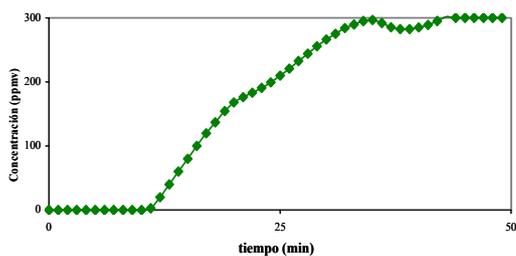
Nº mols totals NH3=	0,000 mols
Nº mols adsorbits=	0,000 mols
Massa total adsorbida=	0,004 mols
Capac ads=	1,625 g H2S/100 g C
moles ad/100g=	1,625 mols
moles ad/mols naoh=	0,650 mols



Area total (ml/m ³ *seg)=	5064964,20 ml/m ³ *seg
Area no ads (ml/m ³ *seg)=	2883833,46 ml/m ³ *seg
Area ads (ml/m ³ *seg)	2181130,74 ml/m ³ *seg
%ads=	43,06
Vol total gas (l)=	42,45 litres
Vol NH3 total (ml)=	12,66 (ml)
Vol NH3 total (l)=	0,01 (l)
mg NH3 adsorbit =	4,14 (mg)
x/M (mg NH3/g) =	16,533 (mg/g)

Prova núm:95 Mostra:FBTP-60

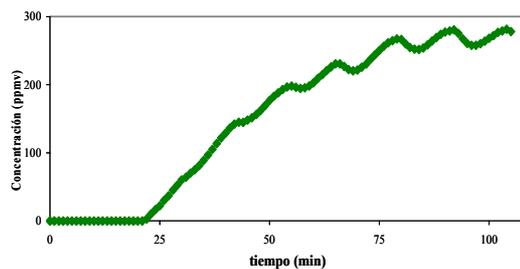
Nº mols totals NH3=	0,001 mols
Nº mols adsorbits=	0,000 mols
Massa total adsorbida=	0,008 mols
Capac ads=	3,031 g H2S/100 g C
moles ad/100g=	3,031 mols
moles ad/mols naoh=	1,212 mols



Area total (ml/m³*seg)=	882000,00 ml/m ³ *seg
Area no ads (ml/m³*seg)=	507947,94 ml/m ³ *seg
Area ads (ml/m³*seg)	374052,06 ml/m ³ *seg
%ads=	42,41
Vol total gas (l)=	7,35 litres
Vol NH3 total (ml)=	2,21 (ml)
Vol NH3 total (l)=	0,00 (l)
mg NH3 adsorbit =	0,71 (mg)
x/M (mg NH3/g) =	2,785 (mg/g)

Prova núm: 203 Mostra: VW-A1100

Nº mols totals NH3=	0,000 mols
Nº mols adsorbts=	0,000 mols
Massa total adsorbida=	0,001 mols
Capac ads=	0,511 g NH3/100 g C
	5,106 mg NH3/g
moles ad/100g=	0,511 mols
moles ad/mols naoh=	0,204 mols



Area total (ml/m³*seg)=	1752975,00 ml/m ³ *seg
Area no ads (ml/m³*seg)=	957898,44 ml/m ³ *seg
Area ads (ml/m³*seg)	795076,56 ml/m ³ *seg
%ads=	45,36
Vol total gas (l)=	15,75 litres
Vol NH3 total (ml)=	0,00 (ml)
Vol NH3 total (l)=	0,00 (l)
mg NH3 adsorbit =	1,51 (mg)
x/M (mg NH3/g) =	5,701 (mg/g)

Prova núm: 201 Mostra: Centaur

Nº mols totals NH3=	0,000 mols
Nº mols adsorbts=	0,000 mols
Massa total adsorbida=	0,000 mols
Capac ads=	0,000 g H2S/100 g C
	0,000 mg H2S/g
moles ad/100g=	0,000 mols
moles ad/mols naoh=	0,000 mols

10.5 ANEXO VII: ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE N₂ DE LOS DISTINTOS ADSORBENTES/ CATALIZADORES ESTUDIADOS

En el presente anexo se recogen las isotermas de adsorción de N₂ de las muestras estudiadas a lo largo de la Tesis. En primer lugar se muestran las isotermas de los adsorbentes/ catalizadores derivados del lodo de Lloret (SL).

