

REVALORITZACIÓ DELS EXCEDENTS DE FANGS BIOLÒGICS DE DEPURADORA MITJANÇANT LA SEVA TRANSFORMACIÓ EN CARBÓ ACTIU

M.J. Martín, M.D. Balaguer i M. Rigola

Laboratori d'Enginyeria Química i Ambiental. Facultat de Ciències. Universitat de Girona. Campus Montilivi. Girona.

RESUM

Aquest treball es basa en la revalorització dels fangs biològics transformant-los en un producte útil com és el carbó actiu. El procés dissenyat consisteix en una activació química en absència d'oxigen. Com a possibles agents activants s'han avaluat el $ZnCl_2$ i H_2SO_4 . S'ha estudiat la influència de les condicions de treball (gra d'impregnació, gradient de temperatura, temps d'activació i temperatura d'activació) en la qualitat del carbó obtingut i s'ha comparat la capacitat d'adsorció d'aquest carbó actiu obtingut a partir dels fangs amb el carbó actiu comercial per a quatre compostos de referència.

RESUMEN

El presente trabajo se basa en la revalorización de los fangos biológicos transformándolos en un producto útil como es el carbón activo. El proceso diseñado consiste en una activación química en ausencia de oxígeno. Como posibles agentes activantes se han evaluado el $ZnCl_2$ i H_2SO_4 . Se ha estudiado la influencia de las condiciones de trabajo (grado de impregnación, gradiente de temperatura, tiempo de activación y temperatura de activación) en la calidad del carbón obtenido y se ha comparado la capacidad de adsorción del carbón activo obtenido con carbones activos comerciales para cuatro compuestos de referencia.

ABSTRACT

The transformation of surplus biological sludge to activated carbon by chemical activation with H_2SO_4 and $ZnCl_2$ was investigated. The influence of the degree of impregnation, rate of heating, activation time and activation temperature in the quality of the activated carbons obtained was studied. Although minimum differences among the activated carbons produced at different conditions were found, the best results were obtained when sludge was mixed with H_2SO_4 1:1 by weight and the mixture was heated at 700°C for 30 min. Sludge based activated carbons are compared to commercially available products. The comparison is made in terms of specific surface area, ash content and empirical measures of adsorption capacity for adsorbates of different molecular size (phenol, iodine, methylene blue and tannic acid). Sludge-based activated carbons obtained by chemical activation with H_2SO_4 showed specific surface areas from 175 up to 260 m²/g, and an ash contents of about 35-50% by weight. Between 2-5 grams of the activated carbon obtained from sludge are needed to achieve the same removal efficiency than 1 gram of commercial activated carbons for phenol, iodine and tannic acid, whereas 10-30 grams are required for methylene blue.

Keywords: Activated carbon, adsorption, biological sludge, chemical activation, waste minimization

INTRODUCCIÓ

En els últims anys s'han incrementat els residus tant industrials com urbans a causa del desenvolupament tecnològic, d'una banda, i pels nous hàbits adquirits per la població en general. La preocupació per conservar un entorn cada vegada més degradat ha portat a intentar solucionar un dels problemes més greus: les aigües residuals. Normalment, aquestes aigües són tractades en estacions depuradores mitjançant processos fisicoquímics i/o biològics. Això provoca la generació d'un nou residu que són els fangs. D'aquesta manera, aconseguim eliminar un problema i en provoquem un altre.

D'acord amb els objectius de la Junta de Sanejament de la Generalitat de Catalunya (1996), es pretén aconseguir l'any 1998 el sanejament i la depuració de les aigües residuals de totes les poblacions de més de 2.000 habitants. Això comportarà que la població equivalent servida per les instal·lacions depuradores d'aigües residuals d'origen municipal passarà de 5 milions d'habitants equivalents l'any 1993 a quasi 11 milions d'habitants equivalents a partir de l'any 1998, amb unes 286 instal·lacions depuradores amb producció de fang.

La quantitat de fang que es preveu que es produirà és de 310.000 tones de matèria seca a l'any, que representarà un augment al voltant del 54% respecte de la quantitat de matèria seca que es va generar durant l'any 1993 (unes 204.000 tones de matèria seca).

Un dels canvis importants, d'acord amb el "Programa de tractament dels fangs de les depuradores d'aigües residuals urbanes", és el seu contingut en aigua. La finalitat és reduir el volum de fangs produït augmentant la seva composició en matèria. La previsió per a l'any 1998 és generar fangs que després del tractament i posttractament tinguin una composició mitjana del 59,3% en matèria seca (el 1993 la composició mitjana en matèria seca era del 6,7%).

També resulten altament significatius els canvis relatius als destins finals. Clàssicament, les possibles destinacions dels fangs se centraven en quatre alternatives: aplicació al sòl, abocament en abocadors específics, codeposició en abocadors controlats de residus sòlids urbans i abocament al mar.

En síntesi, el "Programa de tractament dels fangs de les depuradores d'aigües residuals urbanes" comporta:

- la desaparició total de les pràctiques d'abocament al mar a partir de l'any 1999
- la creació d'abocadors específics
- la intenció de promoure la valorització i l'aprofitament dels fangs

A les figures 1 i 2 es resumeix la previsió de la distribució dels fangs generats pel tractament d'aigües residuals urbanes per tipus de procedència i segons la seva destinació final.

Del destí final dels fangs, l'aplicació d'aquests al sòl (com a fertilitzant o esmena) es presenta com l'opció més atractiva de valorització dels fangs aquí a Catalunya. Les limitacions més importants es refereixen a la qualitat del fang, a la disponibilitat de terrenys aptes i a la complexitat de les tasques de gestió, control i seguiment.

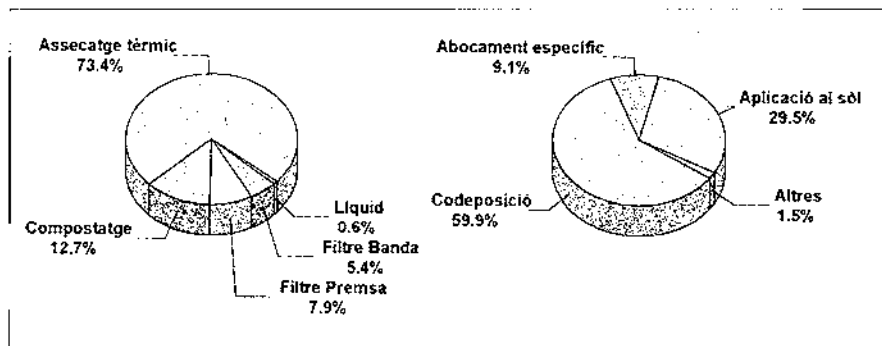


Figura 1. Previsió de la distribució dels fangs generats per tipus de procedència i segons el seu destí final (percentatge sobre matèria seca).

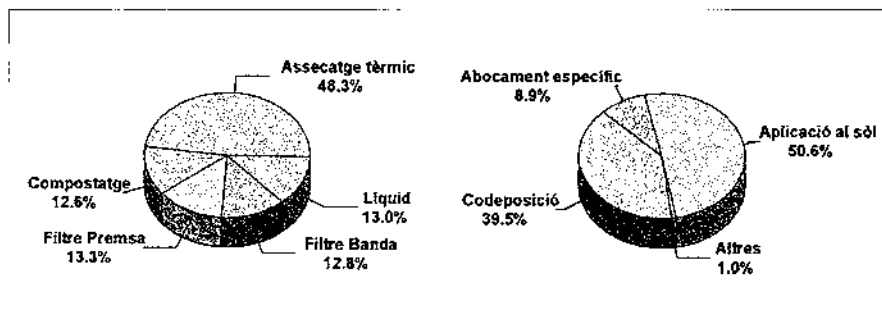


Figura 2. Previsió de la distribució dels fangs generats per tipus de procedència i segons el seu destí final (percentatge sobre matèria fresca, 59,3% de matèria seca).

Tot i que a escala global la disponibilitat de terrenys agrícoles no resulta limitant segons estudis realitzats, hi ha un remarcable desequilibri entre les zones de més alta producció de fangs i les àrees potencialment receptores. Aquest fet, juntament amb el caràcter dispersiu de l'aplicació al sòl del fang, condiciona sovint la generalització d'aquesta pràctica i, en qualsevol cas, confereix a aquesta alternativa una notable complexitat de gestió.

L'aprofitament del fang en l'aplicació forestal i en la recuperació de terrenys marginals, tot i ser alternatives molt atractives des de diversos punts de vista, pateixen la restricció imposada pel seu caràcter localitzat en l'espai i el temps.

Altres alternatives d'aprofitament de fangs que proposa el Programa és la seva utilització com a matèria primera en la fabricació de materials de construcció (*eco-brick* o també anomenada totxana ecològica) i de bases, subbases i elements prefabricats.

Tot i les alternatives d'aprofitament de fangs proposades, el 48,4% del fang generat té com a destí final l'abocament específic i la codeposició (taula 1). Aquest

percentatge és més alt si es refereix al fang generat a partir de la matèria seca (69%). Això és degut principalment a la necessitat de reduir volum de fang per disminuir els costos d'eliminació dels fangs residuals que inclou el pagament del cànon d'abocament i el transport a l'abocador, que se situen al voltant de les 6 pesetes per quilo de fang. Alhora s'ha de tenir en compte que la legislació vigent exigeix una humitat inferior al 65% per dipositar els fangs en abocadors controlats de residus sòlids urbans. El "Programa de tractament de fangs" preveu que els fangs que tenen com a destí final la codeposició (81,5% respecte del fang que no es reutilitza) tinguin una sequedat mitjana del 89,98%.

	Matèria fresca ^(a) (tones)	Matèria seca (tones)
Quantitat generada	529.707	314.051
Quantitat reutilitzada	273.389	97.255
Quantitat no valoritzada	256.318	216.79
(a) amb un 59,3% de matèria seca		

Taula 1. Quantitat de fang generada, reutilitzada i no valoritzada.

Per tant, la no-revalorització dels fangs produïts comporta la necessitat d'equips de posttractament de més alta inversió (assecatge tèrmic) a més d'haver de pagar per la deposició final.

Però fins a aquests moments no hem tingut en compte els fangs generats pel tractament de les aigües residuals industrials. Les aigües residuals industrials han de ser tractades per adequar els seus abocaments al medi receptor, ja sigui al sistema de sanejament o al domini públic. Aquest tractament previ a l'abocament donarà lloc a la generació d'una quantitat important de fang, ja que els efluents d'aquestes aigües residuals industrials presenten càrregues contaminants molt superiors a les domèstiques. Aquests fangs generats són difícils d'aprofitar en aplicacions al sòl.

És evident, doncs, que s'han de buscar noves alternatives d'aprofitament de fangs tant procedents del tractament d'aigües residuals industrials com urbanes.

L'objectiu d'aquest treball és avaluar la possibilitat d'obtenir carbó actiu a partir de fangs mitjançant activació química. Aquesta transformació suposaria una reducció considerable del volum de fang i alhora s'obtindria un producte valuós que podria ser aplicat per millorar la qualitat dels efluents a un cost molt inferior que els carbons actius comercials.

MATERIALS I MÈTODES

Fangs

Els fangs biològics utilitzats procedeixen de la planta de tractament d'aigües residuals de Platja d'Aro. Són fangs de recirculació del decantador secundari al tanq d'aireig i tenen una concentració mitjana de sòlids totals de 6 g/l i de sòlids volàtils de 4 g/l.

Agents activants

Com a agents activants es van seleccionar el clorur de zinc i l'àcid sulfúric. L'elecció del clorur de zinc quedava justificada pel fet que es tracta d'un producte d'ús molt estès en processos industrials per a la fabricació de carbó actiu a partir de matèries primeres de naturalesa molt diversa (Smisek and Cerny, 1970, Jankowska et al., 1991). Aquest reactiu suposa, però, la necessitat de donar als residus generats un tractament específic a causa de la presència d'un metall pesant, a més de tenir un cost superior a altres productes potencialment aplicables.

L'altra alternativa proposada, l'àcid sulfúric, tot i tenir una aplicació més limitada en processos d'obtenció de carbó actiu a gran escala, és un dels possibles agents activants de més baix cost.

Metodologia analítica

Per caracteritzar el fang s'ha determinat la concentració de sòlids totals i volàtils segons l'Standard Methods (APHA, 1981).

Per caracteritzar el carbó actiu obtingut s'han fet les anàlisis següents:

- Superfície específica i distribució de la grandària de porus: el paràmetre més emprat per determinar la qualitat d'un adsorbent és la seva superfície específica, mesurada mitjançant l'adsorció de nitrogen a -73°C seguint el mètode conegut com a BET (Brunauer et al., 1938).
- Adsorció en fase líquida: la mesura de la capacitat d'adsorció del carbó actiu en fase líquida es du a terme mitjançant la metodologia proposada per Ying i Tucker (1990). Aquesta es basa a determinar la capacitat d'adsorció de quatre compostos de diferent volum molecular com són el fenol, el iode, el blau de metilè i l'àcid tànic. El pes molecular d'aquests compostos varia des dels 94 g/mol del fenol fins als 1701 grams/mol de l'àcid tànic.
- Contingut en cendres: el contingut en cendres, és a dir, la determinació de la fracció inorgànica continguda en el carbó actiu, es considera un paràmetre important atès que aquestes no contribueixen a l'adsorció.

Procés experimental

El procés proposat per obtenir carbó actiu es basa en una activació química en atmosfera inert. Bàsicament consisteix en una etapa d'assecatge, seguit de l'activació a temperatura elevada ($500-700^{\circ}\text{C}$) i finalment la purificació (Martín et al., 1996). A la figura 3 es mostra un esquema del procés.

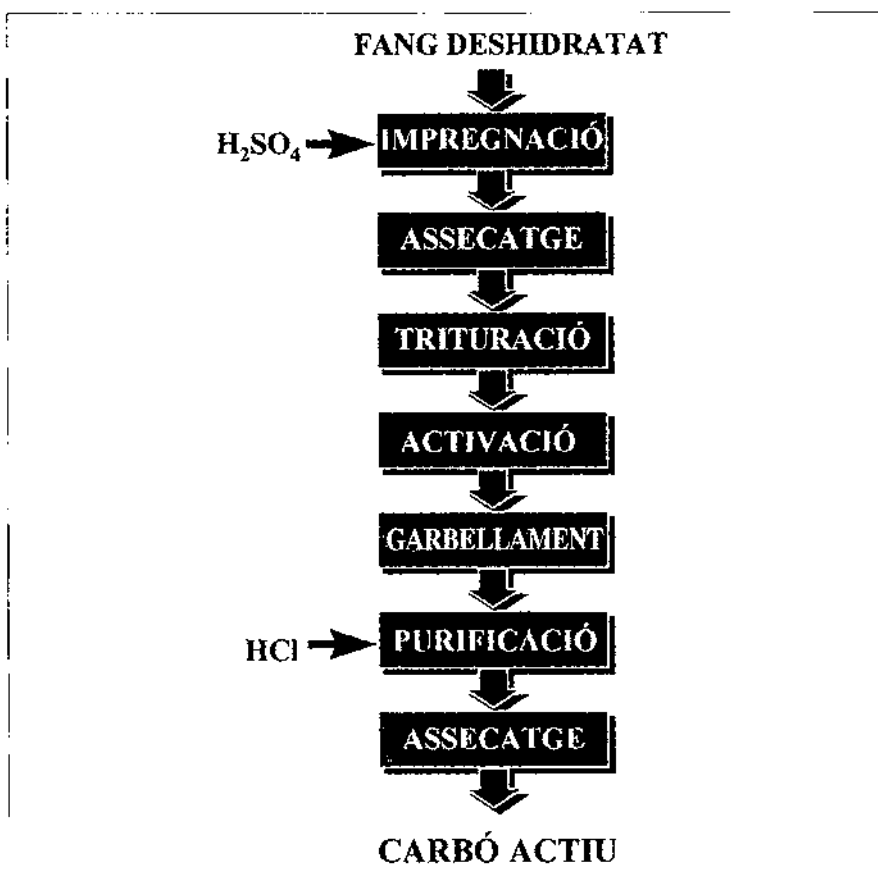


Figura 3. Diagrama de flux del procés d'obtenció del carbó actiu.

RESULTATS

Selecció de l'agent activant

Tant els experiments realitzats amb àcid sulfúric com amb clorur de zinc, sota les mateixes condicions de temperatura i relació en pes d'agent activant i fang, varen donar com a resultat un sòlid de color negre d'aspecte molt similar al carbó actiu convencional, però els rendiments dels experiments amb àcid sulfúric (55%) resultaren considerablement superiors als obtinguts amb clorur de zinc (15-30%) (taula 2). Pel que fa a la qualitat dels productes obtinguts, els carbons actius produïts mitjançant àcid sulfúric presentaren valors de superfícies específiques entre tres i deu vegades superiors als carbons obtinguts amb clorur de zinc. Va quedar palès, tant per la qualitat del producte final com pels rendiments obtinguts, que el procés proposat per transformar els fangs en carbó actiu resultava efectiu en utilitzar l'àcid sulfúric.

aa'	Condicions d'activació				Resultats	
	di ^b	T ^c (°C)	t ^d (min)	S ^e (m ² /g)	Rendiment (%)	Cendres (%)
ZnCl ₂	1	500	30	57	14	60
	0.5	500	30	18	31	39
H ₂ SO ₄	1	500	30	171	55	52
	2	700	30	239	30	37
	2	500	30	208	49	35
	1	500	60	257	34	38

Taula 2. Resum dels resultats obtinguts utilitzant clorur de zinc i àcid sulfúric com a agents activants.

Influència de les variables del procés

El següent objectiu que es pretenia cobrir era estudiar la influència de diferents condicions de treball, no només tenint en compte la qualitat del producte final, sinó també intentant simplificar el procés d'obtenció. En concret els paràmetres estudiats foren els següents:

- Grau d'impregnació o quantitat d'àcid sulfúric afegida per gram de fang: les proporcions estudiades han estat 0, 0.5, 1 i 2, és a dir, s'ha estudiat la qualitat del producte des de la no-addició d'agent activant fins a l'addició de 2 grams de sulfúric per cada gram de matèria seca en el fang.
- Gradient de temperatura: el gradient de temperatura fa referència a la velocitat amb què es fa pujar la temperatura des de l'inici fins a la temperatura final d'activació. S'ha vist que en general els gradients lents de temperatura mantenint la resta de les variables constants fomenten el desenvolupament de l'estructura porosa i donen com a resultat productes amb capacitats d'adsorció més altes.
- Temps d'activació: s'han investigat diferents temps d'activació variant entre 30-90 min. S'ha pogut constatar que els productes de més qualitat s'obtenen amb temps d'activació més alts si la temperatura d'activació és de 500°C, mentre que a temperatures més altes el temps òptim d'activació se situa al voltant dels 30 min.
- Temperatura d'activació: les temperatures investigades han estat els 500°C i els 700°C, tot i que a l'inici del projecte es varen fer temptatives amb temperatures per sota dels 300°C, amb resultats poc satisfactoris.

Els millors resultats s'han aconseguit amb una relació en pes d'àcid sulfúric i fang 1:1, mantenint la barreja a 700°C durant 30 min. Resultats molt semblants s'obtenen en condicions més suaus de temperatura si la mateixa barreja se sotmet a 500°C i s'allarga el temps d'activació entre 60-90 min. Cal dir, però, que els carbons actius obtinguts en les diferents condicions experimentals han demostrat tenir

un comportament similar en l'adsorció en fase líquida i no difereixen excessivament dels que considerem com a òptims.

Comparació amb carbons actius comercials

Un punt important era comparar el carbó actiu obtingut a partir de fangs biològics amb carbons actius comercials, d'eficàcia, per tant, demostrada. Aquests productes comercials presenten valors de superfície específica entre 500-2000 m²/g i continguts en cendres inferiors al 10% en pes (Jankowska et al., 1991). Així, segons els resultats presentats a la taula 2, els carbons actius obtinguts a partir de fangs presenten continguts en cendres superiors i superfícies específiques més baixes que els productes comercials.

Com a exemple, en referència a la capacitat d'adsorció en fase líquida, a la figura 4 es presenta la comparació d'un dels carbons de més qualitat obtingut durant la realització del projecte amb carbons actius comercials. Aquest carbó en concret es va obtenir barrejant el fang amb àcid sulfúric en una proporció 1:1 en pes i mantenint la barreja un cop seca a 500°C durant 1 hora. El producte així obtingut presentà una superfície específica de 257 m²/g i un contingut en cendres del 38% (taula 2). Per fer aquesta comparació, s'ha calculat la quantitat de carbó obtingut a partir de fangs necessària per assolir el mateix grau d'eliminació que un gram dels carbons actius comercials de diferents qualitats pels quatre compostos de referència.

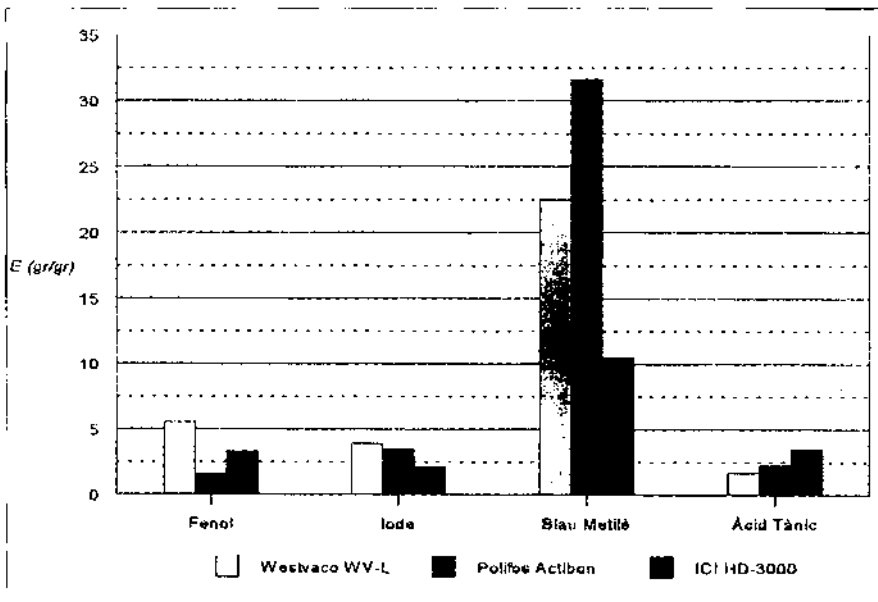


Figura 4. Comparació de la quantitat necessària de carbó actiu obtingut a partir de fangs biològics amb carbons actius comercials per l'adsorció de compostos de diferent volummolecular. E_q = grams de carbó actiu derivat de fangs/gram de carbó actiu comercial.

Es pot apreciar clarament que el carbó actiu obtingut a partir de fangs biològics resulta clarament eficaç en l'adsorció de fenol, iode i àcid tànic. Així, la quantitat equivalent de carbó derivat de fangs respecte dels carbons actius comercials se situa entre 2 i 5 grams per a tots tres compostos. En canvi, les quantitats de carbó actiu necessàries per eliminar el blau de metilè són considerablement superiors i estan al voltant dels 10-30 grams.

CONCLUSIONS

A partir de fangs biològics es pot obtenir carbó actiu per un procés d'activació química. Les condicions de treball proposades serien de 500°C durant 1 h utilitzant H_2SO_4 com a agent activant amb una relació en pes fang/àcid sulfúric 1:1. Tot i que el carbó actiu derivat de fang té menys capacitat d'adsorció que els carbons comercials, amb quantitats de carbó actiu derivat del fang entre 2-5 vegades la quantitat de comercial s'assoleixen les mateixes eliminacions per a tres dels quatre compostos de referència (fenol, iode i àcid tànic).

La transformació dels fangs a carbó actiu és factible tant per a llocs procedents de plantes de tractament d'aigües urbanes com industrials. Representa, doncs, una bona alternativa a les vies tradicionals com serien la deposició i la incineració quan el fang no es pot aplicar al sòl.

AGRAÏMENTS

Aquest treball ha estat finançat pel Departament de Medi Ambient de la Generalitat de Catalunya.

Bibliografia

- APHA (1981) *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 15a ed. American Public Health Association. Washington
- BRUNAUER, S., EMMET, P.H. i TELLER, E. (1938) *Surface Area measurements of Activated Carbons, Silica Gel and other adsorbents* J. Am. Chem. Soc., 60, 309-319
- HASSLER, J.W. (1974) *Activated Carbon: Industrial, Commercial and Environmental* Chemical Publishing Co. Inc., Nova York.
- JANKOWSKA, H., SWIATKOWSKI, A. i CHOMA, J. (1991) *Active carbon*. Ed. Ellis Horwood, Nova York.
- Junta de Sanejament (1996) *Programa de tractament dels fangs de les depuradores d'aigües residuals urbanes*. Junta de Sanejament. Departament de Medi Ambient. Generalitat de Catalunya
- MARTÍN, M.J., BALAGUER, M.D. i RIGOLA, M. (1996) *Feasibility of activated carbon production from biological sludge by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_2SO_4* Environmental Technology, 17, 667-672.
- SMISEK, M. i CERNY, S. (1970) *Active Carbon. Manufacture, Properties and Applications*. Elsevier Publishing Company, Nova York.
- YING W. i TUCKER M.E. (1990) *Selecting activated carbon for adsorption treatment*. 44th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings. Lewis Publishers Inc., Chelsea, Michigan.