



Universitat de Girona

ADSORBENTES PREPARADOS A PARTIR DE RESIDUOS Y SU APLICACIÓN EN LA ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS CAUSANTES DE OLORES (NH₃ Y H₂S)

Carla CANALS BATLLE

Dipòsit legal: GI. 192-2013

<http://hdl.handle.net/10803/101206>

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.



Universitat de Girona

TESIS DOCTORAL

**ADSORBENTES PREPARADOS A PARTIR DE RESIDUOS Y
SU APLICACIÓN EN LA ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS
CAUSANTES DE OLORES
(NH₃ y H₂S)**

CARLA CANALS BATLLE

2012

Dirigida per:

**Maria J. Martín Sánchez
Miguel Ángel Montes Morán**

PROGRAMA DE DOCTORAT DE CIÈNCIES EXPERIMENTALS I SOSTENIBILITAT
Memòria presentada per optar al títol de doctora per la Universitat de Girona



Universitat de Girona

La Dra. Maria José Martín Sánchez, professora del Departament d'Enginyeria Química, Agrària i Tecnologia Agroalimentària de la Universitat de Girona i el Dr. Miguel Ángel Montes Morán, científic titular de l'Institut Nacional del Carbón del Consell Superior d'Investigacions Científiques

CERTIFIQUEN:

Que la llicenciada Carla Canals Batlle ha dut a terme, sota la seva direcció, el treball titulat *Adsorbentes preparados a partir de residuos y su aplicación en la eliminación de compuestos causantes de olores (NH₃ y H₂S)*, es presenta en aquesta memòria, la qual constitueix la seva Tesi per optar al Grau de Doctora per la Universitat de Girona, i que compleix els requeriments per poder optar a Menció Internacional.

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

Girona, 1 d'Octubre de 2012

Maria José Martín Sánchez

Miguel Ángel Montes Morán

Als meus pares, Josep i Pilar

A la meva àvia Maria,

A la meva germana Diana

A l'Albert

Agraïments

Ara sí. Estic davant de la última pàgina que escric de la tesi. Havia pensat en fer una cosa original, però diria que serà la típica pàgina d'agraïments...

Aquesta tesi no hagués estat escrita sense l'ajuda i la perseverança dels meus directors Maria i Miguel. Maria, moltes gràcies per convidar-me a conèixer el món de la investigació, i animar-me a acabar la tesi tot i ser fora de la universitat. Miguel, mil gracias por tu apoyo durante todos estos años, las llamadas de media hora y más, los correos electrónicos, y tus correcciones durante la larga y dura etapa de la escritura de la tesis.

Agrair també el suport rebut de tota la resta de *staff* del lequia, caps, tècnics, xiquis, veteranus, i els de la meva quinta! Una menció especial als veteranus Anna Ros, una gran *jefa petita*, Helio, Sebastià, Ramon, Jordi Dalmau, Sergio, Ariadna i Gemma. Els de la meva quinta Pau, Maël, Hèctor i Marta, quantes que n'hem passades i les que ens queden per fer! Moltes gràcies pels correus i les trucades durant aquests últims mesos. Tots heu sigut grans exemples a seguir.

A les carboneres. Alba, malauradament hem compartit poc temps, però ha estat un plaer fer-ho. Esther fa molts anys que compartim hores i hores a la universitat i fora d'ella. Ets la barrufeta que sempre provoques que se'm escapi algun somriure. Alba.... no tinc suficients paraules per donar-te les gràcies. Sense la teva ajuda i els teus ànims aquesta tesi no hagués vist la llum. Merci per escoltar-me i ajudar-me en moments que no veia el final. Tinc moltes ganes de tornar a compartir estones d'esbarjo sense parlar de la tesi. A veure si ho aconseguim aviat!

Fora de la Universitat són moltes les persones a qui he de donar les gràcies. A tota la gent del bàsquet, a gent de Verges i Girona. Han sigut molts entrenos, moltes victòries i poques derrotes (IMPORTANT)! Ja sabeu que una retirada a temps és una victòria, i que de moment les meves botes continuen penjades! Gràcies Faust, Imma, Núria etc. pels ànims rebuts durant tot aquest temps.

A la meva amiga de Girona, Anna Girbal per estar sempre allà.

A Maria Mediero por los horas trabajadas en el laboratorio con ese “olor a rayos!”.

A Mara, mi mejor “regalo” de Nottingham. Gracias por los ánimos recibidos durante estos últimos meses para seguir con la tesis.

A la Laura i en Fer, per ensenyar-me tant en tan poc temps i fer-me sentir una més del “pipe” des del primer dia. Gràcies pels ànims rebuts!

A la meva gent de Verges i rodalies que sempre és una alegria trobar-los. A la colla de la meva germana, a la gent dels divendres a Can Grau, a la Gemma i un llarg etc ... espero que ara que això s’acaba poder venir més al país petit!

A la família de l’Albert per les estones passades i acollir-me tan bé.

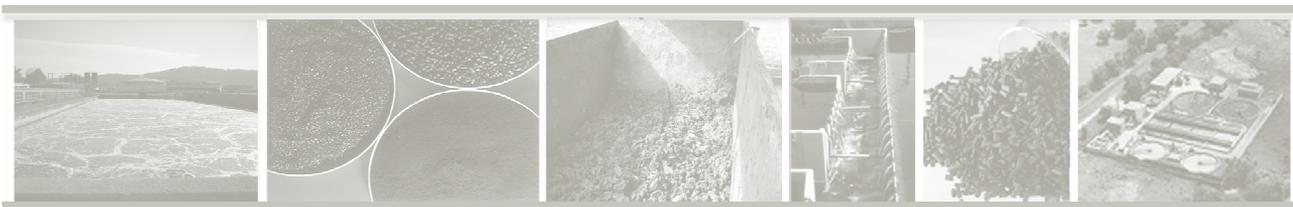
A la meva família, pare, mare, àvia i Diana. Aquesta tesi també és seva, sense ells no hauria arribat fins aquí. Gràcies per confiar amb les meves decisions durant aquest temps, i més si tenim en compte que a vegades no han estat del tot encertades. Espero poder-vos donar una bona alegria quan veieu el fruit de les meves explicacions quan us deia que no podia venir a Verges, o bé que havia de marxar perquè tenia feina. Gràcies a la reina de casa, la nena Dúnia, que estem TOTS pendent d’ella, ens fa anar de bòlit, però que ens aconsegueix fer riure constantment.

I finalment només em queda donar les gràcies a l’Albert. Aquesta tesi també l’has patit de ben aprop. Gràcies per fer-me costat en tot moment, i ajudar-me a no perdre el nord i a no quedar encallada assentada davant l’ordinador. Espero poder fer córrer molt la furgo, i està junts molts anys més.

El meu país petit



ÍNDICE



ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE

ÍNDICE GENERAL.....	iii
ÍNDICE FIGURAS.....	ix
ÍNDICE TABLAS.....	xiii
NOMENCLATURA Y ABREVIACIONES.....	xv

RESUMEN

RESUMEN.....	xxi
RESUM.....	xxiii
SUMMARY.....	xxv

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	3
1.1 Lodos de Depuradora: Composición, producción y gestión	3
1.1.1 Obtención de energía a partir de lodos de depuradora	6
1.2 Lodos de depuradora como precursores de sólidos adsorbentes.....	9
1.2.1 Activación física	10
1.2.2 Activación química.....	11
1.2.3 Adsorbentes obtenidos mediante tratamientos térmicos con microondas.....	21
1.2.4 Cenizas volantes como co-precusores de sólidos adsorbentes	25
1.3 Generación de malos olores. Adsorción como técnica de eliminación	26
1.3.1 Generación de malos olores	26
1.3.2 Adsorción	32

1.3.2	Eliminación de NH ₃ y H ₂ S por adsorción.....	34
1.4	Bibliografía	38

OBJETIVOS

CAPÍTULO 2	OBJETIVOS	51
------------	-----------	----

METODOLOGÍA

CAPÍTULO 3	MATERIALES y TÉCNICAS EXPERIMENTALES	55
3.1	Preparación y obtención de adsorbentes	55
3.1.1	Origen y características de los residuos	55
3.1.2	Obtención de los adsorbentes.....	58
3.1.3	Carbones activados de referencia	63
3.2	Caracterización de los adsorbentes	64
3.2.1	Adsorción física de gases (N ₂ a -196 °C)	64
3.2.2	Difracción de Rayos X (DRX)	68
3.2.3	Espectrometría de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES).....	72
3.2.4	Medición de las propiedades dieléctricas	75
3.2.5	Determinación del contenido en cenizas	77
3.2.6	Determinación del pH	77
3.2.7	Análisis elemental	77
3.2.8	Análisis Termogravimétrico.....	78
3.3	Aplicación de los adsorbentes a la eliminación de NH ₃ y H ₂ S	79
3.3.1	Dispositivo experimental para la retención de H ₂ S y NH ₃	79
3.3.2	Determinación de la capacidad de eliminación o adsorción.....	82
3.3.3	Determinación de la cantidad de NH ₃ desorbida	84

3.4	Bibliografía.....	85
-----	-------------------	----

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

<u>CAPÍTULO 4 MATERIALES ADSORBENTES OBTENIDOS POR ACTIVACIÓN DIRECTA DE LODOS DE DEPURADORA Y SU APLICACIÓN EN LA ELIMINACIÓN DE NH₃ EN CORRIENTES DE AIRE</u>		<u>91</u>
4.1	Antecedentes	91
4.2	Procedimiento Experimental.....	92
4.3	Resultados y Discusión	94
4.3.1	Caracterización de los precursores.....	94
4.3.2	Adsorbentes derivados de lodos	97
4.3.3	Capacidad de adsorción de NH ₃ mediante adsorbentes derivados de lodos	110
4.4	Conclusiones.....	121
4.5	Bibliografía.....	122
<u>CAPÍTULO 5 ELIMINACIÓN DE H₂S CON ADSORBENTES PREPARADOS MEDIANTE EL TRATAMIENTO DE RESIDUOS EN HORNO MICROONDAS</u>		<u>129</u>
5.1	Antecedentes	129
5.2	Procedimiento Experimental.....	130
5.3	Resultados y Discusión	130
5.3.1	Propiedades dieléctricas.....	130
5.3.2	Adsorbentes obtenidos con el tratamiento de mezclas SB/FA en horno microondas	132
5.3.3	Eliminación de H ₂ S	138
5.4	Conclusiones.....	147
5.5	Bibliografía.....	148

CAPÍTULO 6 ACTIVACIÓN DE LODOS DE DEPURADORA CON HIDRÓXIDOS ALCALINOS EN HORNO MICROONDAS. APLICACIÓN EN LA ELIMINACIÓN DE NH₃ EN CORRIENTES DE AIRE	153
6.1 Antecedentes	153
6.2 Procedimiento Experimental	154
6.3 Resultados y Discusión	155
6.3.1 Activación con hidróxidos alcalinos. Variación en el tiempo de activación con KOH	156
6.3.2 Obtención de adsorbentes a partir de lodos mediante calentamiento convencional vs. calentamiento en microondas.....	162
6.3.3 Capacidad de adsorción de NH ₃	169
6.4 Conclusiones	172
6.5 Bibliografía	172

CONCLUSIONES GENERALES

CAPÍTULO 7 CONCLUSIONES GENERALES	177
7.1 Procesos de obtención de adsorbentes	177
7.2 Procesos de adsorción	179
7.3 Trabajo Futuro	180
CHAPTER 7 GENERAL CONCLUSIONS	181
7.1 Processes of waste based adsorbents	181
7.2 Adsorption processes.....	182
7.3 Future work.....	183

ANEXO

I Relación de la normativa aplicable a la gestión de lodos	187
I.I Legislación del Estado Español	187

I.II Legislación de Catalunya.....	187
I.III Legislación de la Unión Europea.....	188
II Información adicional de carbones activados comerciales utilizados como referencia	190
II.I Centaur [®] HSV.....	190
II.II Westvaco A1100 10x25	191
III Rectas de calibrado	192
III.I Recta del H ₂ S.....	192
III.I Recta del SO ₂	192

ÍNDICE FIGURAS

FIGURA 1.1. Dibujo esquemático de las operaciones unitarias en una EDAR.....	4
FIGURA 1.2. Producción y destino final de los lodos producidos en España	5
FIGURA 1.3. Diagrama esquemático de la distribución de la temperatura en el calentamiento convencional y con microondas.	22
FIGURA 1.4. Esquema del tipo de interacción entre materia y el campo electromagnético..	24
FIGURA 1.5. Diagrama de especiación del H ₂ S en función del pH.	30
FIGURA 1.6. Diagrama de especiación del NH ₃ en función del pH.....	31
FIGURA 1.7. Esquema de un grano de carbón activado y las etapas que tienen lugar en el proceso de adsorción.	32
FIGURA 3.1. Diagrama de flujo de la EDAR de Banyoles-Terri.	56
FIGURA 3.2. Diagrama de flujo de la EDAR de Lloret de Mar.....	57
FIGURA 3.3 Esquema del proceso de obtención de los adsorbentes en horno eléctrico.	59
FIGURA 3.4. Esquema del dispositivo experimental utilizado para la obtención de los adsorbentes en horno de microondas en planta piloto.	60
FIGURA 3.5 Esquema del proceso de obtención de los adsorbentes en horno de microondas en planta piloto.....	61
FIGURA 3.6. Esquema del proceso de obtención de los adsorbentes en horno de microondas en planta de laboratorio.	62
FIGURA 3.7. Interior del horno microondas empleado.....	62
FIGURA 3.8. Isotermas de adsorción.....	66
FIGURA 3.9. Micromeritics ASAP 2420.....	68

FIGURA 3.10. Fotografía del Difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance empleado.	72
FIGURA 3.11. Esquema de la fuente de plasma acoplada por inducción.	74
FIGURA 3.12. Fotografía del dispositivo de ICP-AES empleado en el estudio.	74
FIGURA 3.13. Fotografía del digestor de microondas utilizado en la digestión ácida de las muestras.	75
FIGURA 3.14. Fotografía de la cavidad de perturbación usada para las medición de las propiedades dieléctricas.	76
FIGURA 3.15. Fotografía del termobalanza TGA Q 5000IR.	79
FIGURA 3.16. Esquema de la planta piloto utilizada para llevar a cabo los experimentos de adsorción de NH_3 y H_2S	80
FIGURA 3.17. Esquema del funcionamiento del detector de fotoionización utilizado.	81
FIGURA 3.18. Ejemplo de una de las curvas de ruptura obtenidas con el sistema experimental.	83
FIGURA 3.19. Ejemplo de una de las curvas de desorción obtenidas con el sistema experimental.	85
FIGURA 4.1. Patrones de DRX de los precursores empleados. Gráfico superior, lodos de EDAR de Banyoles- Terri (SB y SB-P); gráfico inferior, lodos de EDAR de Lloret de Mar (SL y SL-P).	96
FIGURA 4.2. Isotermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ de los adsorbentes derivados de los precursores a) SB y SB-P, y b) SL y SL-P.	97
FIGURA 4.3. Patrones de DRX de los precursores empleados SB y SB-P, y los adsorbentes obtenidos por activación con KOH lavados con ácido SB-AGK-AW y SB-P-AGK-AW, y sin lavar SB-AGK y SB-P-AGK.	107
FIGURA 4.4. Curvas de ruptura de los materiales adsorbentes derivados de los lodos a) SB y b) SL.	110
FIGURA 4.5. Representación de la capacidad de eliminación de NH_3 hasta agotamiento (x/M) _{texh} frente a V_t para las muestras derivadas del lodo SB (círculos negros) y SL (círculos blancos).	114

- FIGURA 4.6.** Curvas de adsorción y desorción de NH_3 de lodos SB y SL activados químicamente con hidróxidos alcalinos. Las líneas verticales marcan el comienzo de la desorción de NH_3115
- FIGURA 4.7.** Capacidad de adsorción y cantidad de NH_3 desorbido de los materiales derivados de lodos desorbidos con aire.116
- FIGURA 4.8.** Capacidades de eliminación de NH_3 con el material SB-P-AGK-AW sin humidificar en función de la concentración de entrada de NH_3118
- FIGURA 4.9.** Capacidades de eliminación de NH_3 con el material SB-P-AGK-AW pre-humidificado (círculos blancos) y sin humidificar (círculos negros) en función de la concentración de entrada de NH_3120
- FIGURA 5.1.** Constante dieléctrica (ϵ'), factor de pérdida, (ϵ'') y factor de disipación ($\tan\delta$) de los residuos lodo (SB) y cenizas volantes (FA) a 2450 MHz, a distintas temperaturas.131
- FIGURA 5.2.** Patrones de DRX de los residuos empleados, lodo de Banyoles (SB) y cenizas volantes (FA) y de los adsorbentes N20 y N20-AW obtenidos.....137
- FIGURA 5.3.** Curvas de ruptura de H_2S de los adsorbentes después de la pirólisis en microondas: a) al 15% de HR en aire y b) al 50% de HR en aire.....139
- FIGURA 5.4.** Curvas de ruptura de H_2S y de SO_2 de los adsorbentes después de la pirólisis en microondas y posteriormente lavados con ácido: a) curvas de H_2S al 15 % de HR en aire; b) curvas de H_2S al 50 % HR en aire; c) curvas de SO_2 al 15 % de HR en aire; y d) curvas de SO_2 al 50 % de HR en aire.140
- FIGURA 5.5.** Capacidad de eliminación de H_2S , expresado en $\text{mgH}_2\text{Sg}^{-1}$ de adsorbente, a) al 15 % de humedad relativa en aire (barras negras), y b) al 50 % de humedad relativa en aire (barras grises).....141
- FIGURA 5.6.** Curvas termogravimétricas (TG) y sus derivadas (DTG) en nitrógeno de los adsorbentes N20-AW y N20-AW agotado con H_2S al 50 % de HR en aire.....144
- FIGURA 5.7.** Balance semicuantitativo y especiación de azufre de los adsorbentes saturados con H_2S al 50 % de HR en aire (expresado en mgSg^{-1} de adsorbente inicial).145

FIGURA 6.1. Isotermas de nitrógeno a -196°C de los materiales obtenidos por activación química con KOH a diferentes tiempos de recocido y con NaOH a 700°C en horno microondas: a) precursores derivados del lodo SB, b) precursores derivados del precursor SB-P, c) precursores derivados del lodo SL y d) precursores derivados del precursor SL-P.	157
FIGURA 6.2. Patrones de DRX del precursor SL-P y de los adsorbentes SB-P-MO-N30 y SB-P-MO-K5.	162
FIGURA 6.3. Isotermas de nitrógeno a -196°C de los materiales obtenidos por activación química con hidróxidos alcalinos a 700°C durante 30 min mediante calentamiento convencional (-CC) y calentamiento en microondas (-CM): a) precursores derivados del lodo SB, b) precursores derivados del precursor SB-P, c) precursores derivados del lodo SL y d) precursores derivados del precursor SL-P.	163
FIGURA 6.4. Curvas de adsorción y desorción de NH_3 de los materiales adsorbentes derivados de lodos activados en horno microondas. Las marcas verticales marcan el comienzo de la desorción de NH_3 ,.....	170
FIGURA 6.5. Capacidades de adsorción NH_3 y cantidad de NH_3 desorbido y porcentaje de adsorción reversible de los materiales desorbidos con aire	170

ÍNDICE TABLAS

TABLA 1.1. Composición química típica de lodos procedentes del tratamiento primario y lodos activos.....	5
TABLA 1.2. Reacciones que tienen lugar entre la fracción carbonosa y el agente activante durante la activación física de materiales carbonosos.....	11
TABLA 1.3. Resumen de los estudios relacionados con la carbonización y activación física y química de lodos de depuradora	13
TABLA 1.4. Principales reacciones que tienen lugar entre la fracción carbonosa y el agente activante durante la activación química con hidróxidos de materiales carbonosos	21
TABLA 1.5. Principales actividades las cuales generan malos olores y límites de emisión	28
TABLA 1.6. Sustancias más comunes asociadas a los malos olores en una EDAR.....	29
TABLA 1.7 Datos de adsorción de NH_3 en un reactor de lecho fijo a diferentes concentraciones encontrados en la bibliografía	34
TABLA 1.8. Datos de adsorción de H_2S en un reactor de lecho fijo a diferentes concentraciones encontrados en la bibliografía.....	35
TABLA 3.1. Propiedades químicas de los residuos empleados (SB, SL y FA).	58
TABLA 3.2. Propiedades químicas más destacadas de los carbones activados de referencia.	64
TABLA 4.1. Propiedades químicas y texturales de los precursores empleados (SB, SB-P, SL y SL-P).	95
TABLA 4.2. Parámetros texturales de los adsorbentes derivados de lodos y de los materiales de referencia.....	99

TABLA 4.3. Resumen de los datos de preparación e activación de los adsorbentes obtenidos a partir de la activación alcalina de lodos encontrados en la bibliografía.....	102
TABLA 4.4. Rendimiento, contenido en cenizas, pH, composición elemental y elementos seleccionados de los adsorbentes derivados de lodos.....	104
TABLA 4.5. Capacidades de adsorción, tiempo de ruptura, volumen de ruptura, pH inicial y pH del material agotado (pH Exh) de adsorbentes derivados de lodos y de los carbones activados seleccionados.	111
TABLA 4.6. Capacidades de adsorción, desorción y porcentaje de adsorción reversible de los materiales desorbidos con aire.....	117
TABLA 4.7. Parámetros de la ecuación de Freundlich por el material SB -AGK-AW.	120
TABLA 5.1. Propiedades texturales de los residuos empleados y de los materiales obtenidos.....	135
TABLA 5.2. Rendimiento, pH, contenido en cenizas y composición elemental de los adsorbentes obtenidos y de los precursores.	139
TABLA 6.1. Parámetros texturales de los adsorbentes derivados de lodos obtenidos en horno microondas mediante activación química con hidróxidos alcalinos y rampa de temperatura hasta 700 °C.....	158
TABLA 6.2. Contenido en cenizas y composición elemental de los adsorbentes derivados de lodos seleccionados.	161
TABLA 6.3. Parámetros texturales de los adsorbentes derivados de lodos obtenidos por activación química con hidróxidos alcalinos mediante calentamiento convencional (-CC) y calentamiento en microondas (-CM).	164
TABLA 6.4. Resumen de los datos de preparación e activación de los adsorbentes obtenidos a partir de la activación de lodos de depuradora mediante tecnología de microondas encontrados en la bibliografía.....	168

NOMENCLATURA Y ABREVIACIONES

AA	Antracita Activada con NaOH
-AG*	Muestra activada químicamente con NaOH o KOH *(N o K) mediante el método de mezcla física en horno eléctrico
-AW	Muestra sometida al lavado con ácido HCl 5M
B	Brushita ($\text{CaPO}_3(\text{OH})2\text{H}_2\text{O}$)
Ca	Calcita (CaCO_3)
CA	Carbón activado
CAB	Carbón Activado Bituminoso
CAC	Carbones Activados Comerciales
CC	Calentamiento mediante tecnología Convencional
CM	Calentamiento mediante tecnología Microondas
Cn	Ferrocianuro de hierro ($\text{Fe}(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$)
CNT	Nanotubo de Carbón
COVs	Compuestos Orgánicos Volátiles
Cr	Cristobalita (SiO_2)
CV	Cenizas Volantes
D	Ferrita dicálcica ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$)
DRX	Difracción de Rayos X
DTG	Análisis de la Derivada de la curva Termogravimétrica
EDARs	Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales
F-Na,Ca	Albita, Anortita ($(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})_3\text{O}_8$)
FA	(del acrónimo del inglés <i>Fly Ashes</i>) Cenizas Volantes de la Central térmica de Tilsbury B
FCA	Fibra de Carbón Activado
Fe	Carbonato mixto de hierro y calcio hidratado ($\text{Fe}_x\text{Ca}_y(\text{CO}_3)_z$)
G	Yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

HR	Humedad Relativa
I	Illita ($(\text{K}_2\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$)
ICP-AES	Espectroscopia de emisión atómica por acoplamiento inductivo
IUPAC	Unión Internacional de la Química Pura y Aplicada
-K*	KOH como agente activante *(5, 15, 30) minutos de tratamiento a la temperatura máxima en horno de microondas
L	Litro
LD	Lodos de Depuradora
M	Mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)
Min	Minuto
MFT	Mezcla, Física Triturada
mL	Mililitro
NE	No Especificado
MO	Activación en horno microondas
NKOH	Muestra SB activada con KOH en horno microondas (1.5 kW 15 min)
N*	Muestra SB con distintas proporciones de FA *(10, 20, 30) en horno microondas (1.5 kW 15 min)
N30D	Muestra SB con 30% de FA en horno microondas a distinta potencia (3 kW 7.5 min)
-N30	NaOH como agente activante 30 minutos de tratamiento a la temperatura máxima en horno de microondas
P	Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)
Ph	Fosfatos hidratados de Na y Fe
-P	Pirólisis a 700 °C
PI	Potencial de Ionización (eV)
Q	Quarzo (SiO_2)
SB	Lodo procedente de la EDAR de Banyoles-Terri
S_{BET}	Área superficial aparente determinado por el método de BET (Brunauer, Emmet y Teller) (m^2g^{-1})

SBR	(del acrónimo en inglés de Sequencing Batch Reactor) Reactor Discontinuo Secuencial
SL	Lodo procedente de la EDAR de Lloret de Mar
$\tan\delta$	factor de disipación
TGA	Análisis Termogravimétrico
UV	Ultravioleta
$V\text{-DR}_{\text{CO}_2}$	Volumen de microporos totales calculado mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR) a los datos de adsorción de CO_2 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
$V\text{-DR}_{\text{N}_2}$	Volumen de microporos totales calculado mediante la aplicación de la ecuación de DR a los datos de adsorción de N_2 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
V_{MESO}	Volumen de mesoporos ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
V_t	Volumen total de poros calculado mediante los datos de adsorción de N_2 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
W	Withlockita ($\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$)
x/M	Capacidad de eliminación (mgg^{-1})
ϵ'	constante dieléctrica
ϵ''	factor de pérdida
Γ	Cantidad de NH_3 desorbida por gramo de adsorbente (mgg^{-1})
λ	Longitud de onda (nm)
ν	Frecuencia (Hz)

RESUMEN



RESUMEN

Esta tesis se centra en dos problemáticas medioambientales. Una es la valorización de residuos, como son los lodos de depuradora y cenizas volantes, y la otra incide en la eliminación de compuestos causantes de malos olores.

Los lodos de depuradora, residuo generado en las estaciones depuradoras de agua residual (EDARs), y las cenizas volantes procedentes de centrales termoeléctricas, han sido utilizados como precursores para la obtención de sólidos adsorbentes. Estos adsorbentes se han aplicado para la eliminación de compuestos causantes de olores que se generan en la propia EDAR, como son el amoníaco (NH_3) y el sulfuro de hidrógeno (H_2S).

Para la preparación de adsorbentes se han seleccionado lodos (SB, SL) procedentes de dos EDARs situadas en la región de Girona que emplean procesos diferentes en su línea de lodos. Las cenizas volantes (FA) proceden de una central térmica de carbón y biomasa situada en Tilbury (Reino Unido).

Se ha estudiado la activación alcalina directa con NaOH y KOH de los lodos SB y SL, y se ha comparado con la activación de sus respectivos pirolizados SB-P y SL-P. La activación química ha consistido en mezclar físicamente KOH o NaOH en proporción 1:1 en peso con el precursor y calentar las mezclas hasta 700 °C durante tiempos de recocido apropiados. Para la obtención de sólidos adsorbentes se han usado dos tipos de calentamiento: calentamiento convencional (horno eléctrico) y calentamiento en microondas (energía electromagnética). La caracterización química y textural de los adsorbentes obtenidos ha permitido concluir que mediante calentamiento convencional se llegan a obtener materiales microporosos con una elevada área superficial (S_{BET} alrededor de 1000 m^2g^{-1}). Aunque las características del lodo determinan el desarrollo de la porosidad durante el proceso de activación no se han encontrado diferencias significativas en las propiedades finales del adsorbente

cuando se emplean como precursores un lodo seco (activación directa) o su respectivo pirolizado.

Los parámetros texturales de los adsorbentes obtenidos empleando radiación microondas son, en general, inferiores a los alcanzados mediante calentamiento convencional. Presentan valores de S_{BET} de entre 115-859 m^2g^{-1} . En concreto, los mejores resultados se obtienen con el precursor SB-P, mientras que para el resto de precursores la activación no ha resultado efectiva.

Con todos estos adsorbentes derivados de lodos se llevaron a cabo experimentos de adsorción de NH_3 , y con la mayoría de ellos se llegan a alcanzar valores de capacidad de eliminación (x/M) de 20 $\text{mgNH}_3\text{g}^{-1}$, superiores a las de carbones activados comerciales usados como materiales de referencia.

Por otro lado se estudió la obtención de adsorbentes a partir del lodo SB mezclado con distintas proporciones de FA en un horno microondas. Los materiales SB/FA obtenidos presentan un desarrollo de la porosidad muy limitado. Los resultados de DRX confirman que en este proceso sólo se consigue la pirólisis del lodo. El lavado con HCl de los materiales resultantes incrementa el valor de S_{BET} unos 100 m^2g^{-1} llegándose a alcanzar valores de 160 m^2g^{-1} . Estos materiales se aplicaron para la eliminación de H_2S de una corriente gaseosa con humedad relativa (HR) controlada. En las condiciones de trabajo más favorables, la x/M de H_2S de los materiales SB/FA no alcanza los 50 $\text{mgH}_2\text{Sg}^{-1}$, mientras que los materiales SB/FA lavados presentan valores de x/M de hasta 140 $\text{mgH}_2\text{Sg}^{-1}$. Esta mejora en las prestaciones de los adsorbentes tras el lavado ácido viene acompañada por la oxidación del H_2S a SO_2 , detectado a la salida del reactor de adsorción.

RESUM

Aquesta tesi es centra en dues problemàtiques mediambientals, una és la gestió de residus, com són els fangs de depuradora i les cendres volants, i l'altra incideix en la eliminació de compostos causants de males olors.

Els fangs de depuradora, residu generat a les estacions depuradores d'aigua residual (EDARs), i les cendres volants procedents de centrals termoelèctriques, han sigut utilitzats com a precursors d'obtenció d'adsorbents. Aquests adsorbents s'han aplicat a la eliminació de compostos causants d'olor que es generen a la pròpia EDAR, com son l'amoníac (NH_3) i el sulfur d'hidrogen (H_2S).

Per a la preparació d'adsorbents s'han seleccionat fangs procedents de dues EDARs situats a la regió de Girona (SB, SL) que difereixen en el tractament en la línia de fangs. Les cendres volants (FA) procedeixen de una central tèrmica de carbó i biomassa situada a Tilbury (Regne Unit).

S'ha estudiat la directa activació alcalina amb NaOH y KOH dels fangs, SB, SL, i s'ha comparat amb l'activació dels seus respectius pirolitzats SB-P y SL-P. L'activació química ha consistit en barrejar físicament KOH o NaOH en proporció 1:1 en pes amb el precursor i escalfar les barreges fins a 700 °C durant els temps de cocció apropiats. Per a l'obtenció de sòlids adsorbents s'han utilitzat dos tipus d'escalfament: escalfament convencional (forn elèctric) i escalfament amb microones (energia electromagnètica). La caracterització química i textural dels adsorbents obtinguts ha permès concloure que mitjançant escalfament convencional es poden arribar a obtenir uns materials microporosos amb una elevada àrea superficial (S_{BET} al voltant de 1000 m^2g^{-1}). Tot i que les característiques del fang determinen el desenvolupament de la porositat durant el procés d'activació no s'han trobat diferències significatives en les propietats finals de l'adsorbent quan s'utilitzen com a precursors el fang sec (activació directa) o el seu respectiu pirolitzat.

Els paràmetres texturals dels adsorbents obtinguts mitjançant radiació amb microones son, en general, inferiors que els assolits mitjançant escalfament convencional. Presenten valors de S_{BET} de entre 115-859 m^2g^{-1} . Concretament, els millors resultats son els obtinguts amb el precursor SB-P, mentre que amb la resta de precursors l'activació no ha resultat efectiva.

Amb tots aquests adsorbents derivats de fang es van portar a terme experiments d'adsorció de NH_3 , i amb la majoria dels casos s'assoleixen valors de capacitat d'eliminació (x/M) de 20 $\text{mgNH}_3\text{g}^{-1}$, superiors a la dels carbons activats comercials utilitzats com a materials de referència.

Per altra banda es va estudiar l'obtenció d'adsorbents a partir del fang SB barrejat amb diferents proporcions de FA. Els materials SB/FA obtinguts presenten un desenvolupament de porositat limitat. Els resultats de difracció de raigs X (DRX) confirmen que amb aquest tipus de barreges només s'aconsegueix la pirólisis del fang. El rentat amb HCl d'aquests materials incrementa el valor de S_{BET} uns 100 m^2g^{-1} arribant a valors de 160 m^2g^{-1} . Aquests materials es van aplicar per a la eliminació de H_2S d'una corrent gasosa amb humitat relativa (HR) controlada. En les condicions de treball més favorables, la x/M de H_2S dels materials SB/FA no arriba ni els 50 $\text{mgH}_2\text{Sg}^{-1}$, mentre que els materials SB/FA rentats assoleixen valors de fins a 140 $\text{mgH}_2\text{Sg}^{-1}$. Aquesta millora de les prestacions dels adsorbents rentats amb àcid ve acompanyada per a l'oxidació del H_2S a SO_2 detectat al gas de la sortida del reactor d'adsorció.

SUMMARY

This thesis is focused on two environmental issues. The first one is the valorisation of different wastes, such as sewage sludge and fly ashes, and the second one is related to the removal of odour causing compounds.

Sewage sludge, i.e., the sludge that originates from the process of treatment of waste water, and fly ashes from co-firing power plants, are used as precursors for preparing adsorbents. These adsorbents have been applied to remove odour causing compounds like ammonia (NH_3) and hydrogen sulfide (H_2S) from gas streams following a “zero-residue” approach, inasmuch waste water treatment plants (WWTPs) are compelled to tackle odorous emissions. ,.

Sewage sludges (SB, SL) collected from two WWTPs located in Girona region were selected for the preparation of the adsorbents. The specific treatments carried out in the sewage sludge line of the corresponding WWTPs are different. Fly ashes (FA) were obtained from a co-firing (coal and biomass) power plant located at Tilbury (United Kingdom).

Direct alkaline activation with NaOH and KOH of sludges SB and SL is studied, and results are compared with those obtained from the activation of their chars, SB-P and SL-P. Chemical activation methodology consists in physically mixing (1/1 ratio) the precursor with the alkaline hydroxide (either NaOH or KOH), heating the mixture up to 700 °C in a nitrogen flow and keeping that activation temperature during appropriate dwelling times. Two different heating modes are explored: conventional heating in an electrical furnace and heating of the mixtures using microwave radiation. The textural and chemical properties of the adsorbents using conventional heating allow one to obtain highly microporous adsorbents with S_{BET} of *ca.* 1000 m^2g^{-1} . Although sludge characteristics determine the development of porosity during the activation process, no differences in the adsorbents final properties are found when activating a given raw sludge (direct activation) or its corresponding char.

Textural parameters of the adsorbents prepared by using microwave heating are, in general, lower than those obtained by conventional heating. S_{BET} values between 115-859 m^2g^{-1} are achieved. Only significant porous development is attained when SB-P is used as the precursor, while for the other precursors the activation is not effective.

All the sewage sludge-derived materials are tested in NH_3 removal adsorption experiments. Most of them are efficient materials for the adsorption of NH_3 , with removal capacity (x/M) values of approx 20 $\text{mgNH}_3\text{g}^{-1}$, which are higher than those obtained when testing commercial activated carbons used as a reference materials.

On the other hand, the preparation of adsorbents by mixing different proportions of SB with FA heated in a microwave oven is also studied. The SB/FA adsorbents show a limited porous development. XRD results confirm that only the pyrolysis of the sludge takes place. The HCl washing of these materials increase the values of the S_{BET} up to 160 m^2g^{-1} . These materials are then applied for the H_2S removal in a gas phase with controlled relative humidity (HR). If the plant is operated under the most favorable conditions, the H_2S x/M values of the SB/FA materials are lower than 50 $\text{mgH}_2\text{Sg}^{-1}$, while the SB/FA acid washed materials exhibit x/M values up to 140 $\text{mgH}_2\text{Sg}^{-1}$. The improvement of the performance of these adsorbents after the HCl washing step is related to the oxidation of H_2S a SO_2 , which is detected at the outlet of the adsorption reactor.

INTRODUCCIÓN



1 INTRODUCCIÓN

Uno de los mayores retos actuales es afrontar la generación y gestión de residuos eficazmente. La gestión inadecuada produce impactos en el medio ambiente como son la contaminación del agua, del suelo o del aire que afectan a los ecosistemas y a la salud humana.

En los últimos años los residuos también se valoran como un recurso potencial y no sólo como un problema ambiental. La nueva Directiva Marco sobre Residuos (Directiva 2008/98/CE) define la Gestión de Residuos como:

“La recogida, el transporte, la valorización y la eliminación de los residuos, incluida la vigilancia de estas operaciones, así como el mantenimiento posterior al cierre de los vertederos.”

La necesidad de las sociedades industrializadas de tratar sus aguas residuales antes de su vertido al medio ambiente provoca la generación de un residuo, los lodos de depuradora, también llamados biosólidos. Los procesos físicos y químicos que forman parte del saneamiento de las aguas residuales provocan que en el lodo se tiendan a concentrar una gran cantidad de sustancias responsables de las características ofensivas (olor), patógenas y tóxicas del agua residual (Werther y Ogada, 1999).

1.1 Lodos de Depuradora: Composición, producción y gestión

Los procesos de las estaciones depuradoras de agua residual (EDARs) consisten en separar y extraer, por diferentes procedimientos y tanto como sea posible, las materias disueltas y en suspensión que lleva el agua residual. Los lodos de depuradora son el principal residuo generado en las EDARs.

En la depuración de las aguas residuales se utilizan diferentes tecnologías, desde las más simples a las más avanzadas (requeridas para la reutilización del agua final tratada). El tratamiento de aguas residuales consiste de manera general, en una combinación de procesos físicos, químicos y/o biológicos (Figura 1.1). El

diseño de cada operación dependerá del agua a tratar, de sus características y de la calidad final deseada (Balaguer *et al.*, 2007).

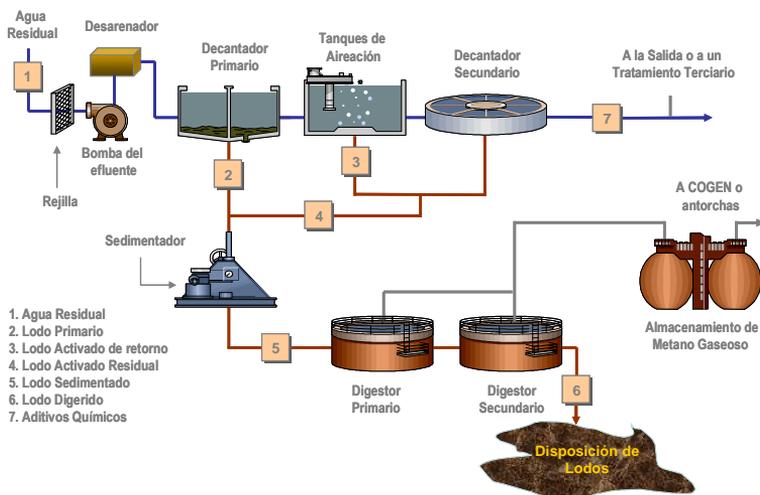


Figura 1.1. Dibujo esquemático de las operaciones unitarias en una EDAR.

Los lodos de depuradora proceden de las fracciones sólidas separadas en los decantadores primarios (corriente 2 de la Figura 1.1), y los lodos secundarios, también llamado lodos biológicos son fracciones líquidas muy diluidas (corriente 4 de la Figura 1.1), las cuales contienen un porcentaje de materia seca que raramente supera el 4 % (Generalitat de Catalunya, 2009). En la Tabla 1.1 se presenta la composición típica de los lodos de depuradora obtenidos en el tratamiento primario y en procesos de lodos activados o tratamiento secundario (Tchobanoglous *et al.*, 2003).

Los tratamientos de la línea de lodos en las EDARs tienen como objetivo principal la eliminación del contenido de agua de éstos. Los lodos pueden someterse a diferentes procesos orientados a:

- reducir la masa y el volumen;
- estabilizar su fracción orgánica, y
- adecuarlos a las características de los usos o destinos finales que se planteen.

Tabla 1.1. Composición química típica de lodos procedentes del tratamiento primario y lodos activos (Tchobanoglous *et al.*, 2003).

PARÁMETROS	LODO PRIMARIO	LODO ACTIVO
Sólidos Totales (ST) (% en peso)	2.0- 8.0	0.83- 1.16
Sólidos volátiles (% respeto ST)	60- 80	59-88
Grasas (% respeto ST)	6- 30	-
Proteínas (% respeto ST)	20- 30	32- 41
Nitrógeno (% respeto ST)	1.5- 4	2.4- 5
Fósforo (P ₂ O ₅) (% respeto ST)	0.8- 28	2.8- 11
Potasio (K ₂ O) (% respeto ST)	0- 1	0.5- 0.7
Celulosa (% respeto ST)	8- 15	-
Hierro (% respeto ST)	2- 4	-
Sílice (SiO ₂) (% respeto 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

Actualmente existe una gran variedad de técnicas de gestión de lodos. Las técnicas de gestión más comunes han sido y son la aplicación como fertilizante o enmienda, disposición en vertederos y la incineración, tal y como se muestra en la Figura 1.2, en la que se presentan los datos referentes al destino final de los lodos producidos en España en los últimos años. Se puede observar que en España la principal opción de destino final, con mucha diferencia respecto a las otras, es el aprovechamiento de los lodos como fertilizante o enmienda en actividades agrícolas.

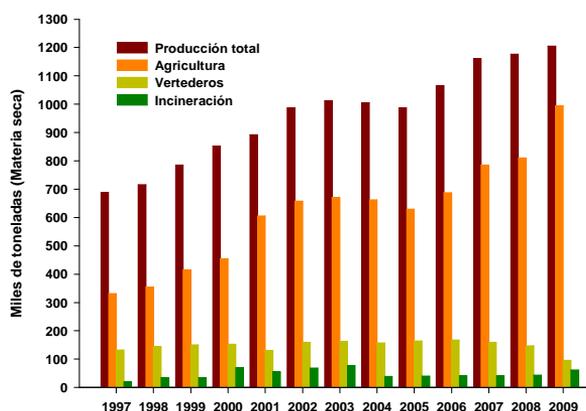


Figura 1.2. Producción y destino final de los lodos producidos en España (Fuente: Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino).

Los factores que condicionan la gestión de los lodos son muy diversos, y están en evolución constante (*véase Anexo I, relación de la normativa aplicada a la gestión de lodos*).

A día de hoy el lodo es considerado como un recurso con componentes valorizables y que puede ser reciclado. Los nutrientes (principalmente N y P) y la energía (carbono) son los dos aspectos del lodo que le hacen atractivo para su reciclado, tanto desde un punto de vista técnico como económico.

1.1.1 Obtención de energía a partir de lodos de depuradora

La valorización energética de los lodos consiste en la transformación de la fracción orgánica para su conversión a dióxido de carbono y agua acompañada con una liberación de energía, ya sea calor, electricidad o biocombustible. El proceso suele constar de un sistema de conversión (incineración, gasificación, pirólisis...) y otro sistema que garantice la reducción de emisiones (Elias, 2007). Estos procesos pueden llevarse a cabo de forma directa, o bien mezclados con otros combustibles. El poder calorífico de los lodos secos de EDAR es de aproximadamente 12000 kJkg^{-1} , el cual no es muy elevado si lo comparamos con otro tipo de residuos como son los neumáticos que es de 25000 kJkg^{-1} (Montes-Morán y Menéndez, 2010).

1.1.1.1 Incineración

La incineración es la combustión completa de la materia orgánica en exceso de aire. Es una tecnología que es usada especialmente para residuos sólidos urbanos (RSU), aunque también se aplica en la gestión de lodos de EDARs. Las reacciones que tienen lugar en este tipo de proceso, y que se suelen dar simultáneamente son:

- Completas. Tiene que haber un exceso de O_2 y un buen contacto entre el combustible y el comburente.
- Estequiométricas. Se dan cuando existe la cantidad de O_2 justa.

- Incompletas. Tienen lugar cuando los gases de combustión contienen compuestos parcialmente oxidados o inquemados, como por ejemplo CO o H₂.

Los productos de estas reacciones dan lugar a cenizas, gases, partículas y calor que se puede transformar en energía eléctrica (Montes-Morán y Menéndez, 2010).

Las ventajas que presenta esta tecnología son la importante reducción en el volumen de los lodos, entre un 90-95%, la eliminación de contaminantes tóxicos que se ha logrado incorporando al proceso el tratamiento de los gases emitidos y la posibilidad de recuperar energía. Por otro lado, esta tecnología presenta inconvenientes como son la necesidad de tener y controlar un depósito de cenizas y el mantenimiento de la instalación de los gases (SO₂, NO_x y dioxinas) a tratar.

1.1.1.2 Gasificación

La gasificación es un proceso termoquímico que se lleva a cabo en presencia de pequeñas cantidades de oxígeno para que el sistema funcione sin la necesidad de aporte externo de energía. Se basa en la transformación de un combustible sólido en un gas combustible llamado gas de síntesis. Este gas es una mezcla de H₂ y CO que se usa para la obtención de un amplio rango de productos químicos y combustibles, o bien para la producción de H₂ y CO puros.

La biomasa es el combustible sólido más usado en esta tecnología. Los equipos existentes para la gasificación de los lodos de depuradora están enfocados para pequeñas EDARs donde la cantidad de lodos producida es de 500 kg h⁻¹ que presentan un % de humedad de entre el 20-25 %. Las temperaturas de aplicación son entre 600-1500 °C. Mediante este proceso los lodos deshidratados se convierten en aceite, material carbonizado que representa un 10 % del producto final que normalmente se manda a vertedero, CO₂ y agua residual (Campbell, 2000, Elias, 2007, Montes-Morán y Menéndez, 2010).

1.1.1.3 Pirólisis

La tecnología de pirólisis está basada en la descomposición de la materia orgánica, a diferencia de los procesos vistos hasta el momento (la incineración y la gasificación) que son procesos de oxidación (combustión). La pirólisis consiste en la transformación físico-química de la materia orgánica utilizando calor en ausencia de oxígeno, obteniéndose tres fracciones, sólida, líquida y gaseosa (Inguanzo *et al.*, 2002).

La fracción sólida contiene el residuo carbonoso o char y materia inorgánica transformada. Esta fracción varía en función del combustible empleado.

La fracción líquida condensable a temperatura ambiente, también llamada aceite de pirólisis, está compuesta por una mezcla compleja de hidrocarburos (Domínguez *et al.*, 2003, 2005, Sánchez *et al.*, 2009). Presenta un contenido en agua que depende de la humedad original del residuo tratado y de los productos de la reacción. Esta fracción puede ser aprovechada para combustible, ya que el poder calorífico de los aceites de pirólisis de lodos tiene un valor alrededor de 36000 kJkg^{-1} (Inguanzo, 2004).

La fracción gaseosa está formada principalmente por H_2 , CO , CO_2 , CH_4 y otros hidrocarburos ligeros (Fullana *et al.*, 2003, Domínguez *et al.*, 2006, 2008). Cuanta más alta es la temperatura del proceso de pirolisis, mayor cantidad de fracción gaseosa se extrae, disminuye la fracción sólida mientras que la fracción líquida permanece casi constante. El porcentaje obtenido de fase gas se encuentra alrededor del 30 % (Inguanzo *et al.*, 2002, Menéndez *et al.*, 2004). El poder calorífico de esta fracción puede llegar a ser de 13500 kJm^{-3} en función de la cantidad de hidrocarburos ligeros presentes en la mezcla (Inguanzo, 2004).

En este proceso también puede generarse gas de síntesis, el cual puede ser aprovechado directamente en la misma instalación, o bien se puede aprovechar enfriándolo y limpiándolo antes de la generación directa de electricidad través de un motor de gas.

1.1.1.4 Otros sistemas

Los procesos de co-combustión consisten en utilizar los lodos como un porcentaje de combustible que sustituiría al combustible tradicional (Leible *et al.*, 2002). Uno de los procesos industriales donde se aplica esta tecnología es en los hornos de cemento donde el coque de petróleo es sustituido parcialmente por lodos (Montes-Morán y Menéndez, 2010). Estas industrias tienen un alto consumo de energía de manera que la aportación de lodos es una ventaja (Ros, 2007).

1.2 Lodos de depuradora como precursores de sólidos adsorbentes

Los lodos de depuradora contienen una fracción orgánica que les convierte en un precursor relativamente atractivo para la preparación de carbones activados. Este tipo de carbones activados van a contener fracciones importantes de materia mineral, llegando alcanzar valores del 60 % de dicha fracción.

El carbón activado es un término general que denomina a toda una gama de productos derivados de materiales carbonosos. Se prepara en la industria para que tenga una elevada superficie interna y así poder adsorber (retener sobre su superficie) una gran cantidad de compuestos muy diversos, tanto en fase gaseosa como en disolución.

La principal característica de un adsorbente es, sin duda, la capacidad de adsorción que presenta, es decir la cantidad de soluto -normalmente un contaminante- adsorbido por peso de adsorbente. La adsorción es un proceso superficial, de manera que la condición de buenos adsorbentes suele estar relacionada con que el sólido presente una estructura porosa muy desarrollada (Ros, 2007, Smith *et al.*, 2009). De todos modos, no sólo hay que tener en cuenta la porosidad de un adsorbente, sino que su química superficial debe ser también considerada (Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006, Ros *et al.*, 2006a, 2006b, 2007a, 2007b, Anfruns *et al.*, 2009, 2011).

Los distintos métodos que suelen emplearse para la preparación de carbones activados/ adsorbentes para la consecución del desarrollo de la porosidad se pueden agrupar en dos categorías distintas: activación física o gasificación controlada del carbón y activación química.

La obtención de materiales adsorbentes a partir de lodos surgió como alternativa a la gestión de lodos durante la década de los setenta. Fueron Kemmer y colaboradores (1971) quienes investigaron procesos de activación química y física para mejorar las prestaciones del adsorbente procedente del sólido residual obtenido a partir de la pirólisis de lodos, es decir, llevaron a cabo procesos de pirólisis en presencia de diversos agentes activantes para el aprovechamiento del residuo carbonoso procedente de la pirólisis. A partir de entonces aparecen bastantes trabajos sobre la preparación de sólidos adsorbentes a partir de lodos de depuradora y su posterior aplicación a la eliminación de diferentes contaminantes en fase líquida y fase gas, siendo esta última aplicación uno de los objetivos de la presente tesis. El uso de lodos de depuradora como precursores para la obtención de materiales adsorbentes implica beneficios medioambientales, ya que se valoriza este residuo.

1.2.1 Activación física

El método de activación física consiste en dos etapas: carbonización de un precursor carbonoso y a continuación su activación mediante un proceso de gasificación a altas temperaturas (800-1000 °C) en presencia de un agente activante como CO₂, vapor de H₂O, O₂ - este último no es tan frecuente- o bien una mezcla de ellos.).

Durante la etapa de **carbonización**, que tiene lugar a temperaturas entre 500-800 °C en atmósfera inerte, el O y el H presentes en el material de partida se eliminan en forma gaseosa (O₂ y H₂) por descomposición pirolítica. Los átomos de carbono libres se agrupan formando anillos aromáticos que dan lugar a unidades estructurales básicas. Esta etapa es fundamental en el proceso de producción de carbones activados/ dado que se desarrolla la estructura porosa

inicial básica como consecuencia de la evolución de la materia orgánica. El material obtenido tras la carbonización presenta una estructura parcialmente ordenada, aunque se muestra poco activo ya que la porosidad en esta etapa es limitada. Además presenta un alto contenido en carbono elemental y un bajo contenido en materia volátil.

La etapa de **activación** es cuando se desarrolla la superficie específica del producto carbonizado y tiene lugar a temperaturas altas, entre 800- 1000 °C. En la activación física se da una reacción sólido–gas, es decir, una reacción entre el material carbonoso procedente de la etapa de carbonización y el gas de activación que puede ser O₂, H₂O, CO₂, o una mezcla de los tres como ya se ha mencionado anteriormente. En la reacción tiene lugar una eliminación de compuestos intermedios que taponaban poros y de los átomos de carbono más activos, produciéndose un desarrollo de la porosidad. En la siguiente tabla (Tabla 1.2), 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 (Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006, Ros, 2007).

Tabla 1.2. Reacciones que tienen lugar entre la fracción carbonosa y el agente activante durante la activación física de materiales carbonosos (Ros, 2007).

AGENTE ACTIVANTE	REACCIÓN CON LA MATERIA ORGÁNICA	OBSERVACIONES
O ₂	C + O ₂ → CO ₂ ΔH = -387 KJ/mol 2 C + O ₂ → 2 CO ΔH = -226 KJ/mol	Reacciones exotérmicas que tienen lugar simultáneamente.
Vapor de H ₂ O	C + H ₂ O → CO + H ₂ ΔH = 117 KJ/mol (1) CO + H ₂ O → CO ₂ + H ₂ ΔH = -42 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 → 2CO ΔH = 159 KJ/mol	Reacción endotérmica. Es necesario un aporte de calor para mantener condiciones isotérmicas.

El otro parámetro importante en la etapa de activación es la temperatura, puesto que controla la velocidad de reacción entre el agente activante y el carbón activado. La temperatura variará, por tanto, dependiendo del gas utilizado durante la activación (Jankowska *et al.*, 1991).

1.2.2 Activación química

La activación química consiste en una sola etapa en la cual tienen lugar la carbonización y la activación. El proceso consiste en poner en contacto el

precursor con el agente activante, siendo los más comunes el $ZnCl_2$, H_3PO_4 , y los hidróxidos alcalinos KOH y NaOH, aunque también son utilizados el H_2SO_4 , el K_2S , M_2CO_3 (M= cualquier metal) y $MClx$ (M= Ca, Mg, Fe). Una vez que son puestos en contacto, ya sea mediante impregnación o mezcla física, son sometidos a un tratamiento térmico de 400-700 °C (Rouquerol *et al.*, 1999, Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006). En este tipo de activaciones se aplica posteriormente una etapa final de lavado con la finalidad de eliminar el exceso de agente activante. La mayoría de los activantes empleados en este tipo de activaciones son deshidratantes, de manera 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. Esta metodología presenta ventajas respecto a la activación física (Jankowska *et al.*, 1991, Ros, 2007):

- 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, sobretodo en el caso de los hidróxidos alcalinos, que los materiales con un elevado contenido en materia mineral se activan mejor.

En este tipo de activaciones las variables experimentales más importantes a tener en cuenta son: la relación agente activante / precursor, la temperatura y el tiempo de residencia y la atmósfera durante el tratamiento térmico.

En la Tabla 1.3 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. En dicha tabla se presenta el método de obtención, la referencia, tipo de lodo utilizado, condiciones experimentales, área superficial (S_{BET}) y técnicas de caracterización empleadas.

Tabla 1.3. Resumen de los estudios relacionados con la carbonización y activación física y química de lodos de depuradora. (CAC: Carbones Activos Comerciales, CV: Cenizas Volantes, S_{BET} : Área superficial, MFT: Mezcla, Física Triturada, SBR: acrónimo en inglés de reactor discontinuo secuencial, NE: No Especificado).

Método Obtención	Tipo de lodo (EDAR de procedencia, i/o mezcla con algún otro material)	Condiciones Experimentales (Temperatura, rampa temperatura, tiempo mantenimiento, condiciones activación)	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	Técnicas de caracterización	Referencia
Pirólisis					
	Terrene®	950 °C, 10 °Cmin ⁻¹ , 1 h	122	pH, AE, BET ICP	Bagreev <i>et al.</i> , 2001c
	Lodos de EDAR Municipal	900 °C, NE, 1.17 h	359	BET, Iodine	Zhai <i>et al.</i> , 2004a
	Lodo deshidratado centrifugado i/o tratado con Ca(OH) ₂	1000 °C, 20 °Cmin ⁻¹ , 1 h	96	pH, AE, BET ICP, Cenizas	Rio <i>et al.</i> , 2005a
	Lodo deshidratados mezclados con CAC	950 °C, 10 °Cmin ⁻¹ , 1 h	1023	pH, AE, BET	Siourky y Bandosz, 2005
	Lodo deshidratados mezclados con polímeros orgánicos	950 °C, 10 °Cmin ⁻¹ , 1 h	948	BET, SEM/EDX, pH, AE	Ansari <i>et al.</i> , 2005
	Lodo deshidratados mezclados con aceite de pirólisis de lodo	950 °C, 10 °Cmin ⁻¹ , 0.5 h	103	BET, SEM/EDX, pH, AE, ICP	Bandosz y Block, 2006
	Lodos de EDAR Municipal	950 °C, 10 °Cmin ⁻¹ , 0.5 h	192	BET, SEM/EDX, pH, AE, ICP	Seredych y Bandosz, 2006
	Lodos de EDAR mezclados con distintas proporciones de CV	950 °C, 10 °Cmin ⁻¹ , 1h	92	pH, XRF TA, BET	Seredych <i>et al.</i> , 2008
	Lodos de EDAR Municipal	Calentamiento en Microondas 8 kW potencia, 600 °C, 0.33 h	34	AE, BET, XRF, FTIR	Lin <i>et al.</i> , 2012
Pirólisis y lavado con HCl					
	Terrene®	400 °C, 10 °Cmin ⁻¹ , 0.5 h	41	pH, AE, BET ICP	Bagreev <i>et al.</i> , 2001b
	Terrene®	800 °C, 10 °Cmin ⁻¹ , 1 h	193	pH, AE, BET ICP	Bagreev <i>et al.</i> , 2001c
	Lodos de EDAR Municipal	700 °C, 15 °Cmin ⁻¹ , 0.5 h	188	DRX, IR, BET, pH, AE, ICP, Cenizas	Ros <i>et al.</i> , 2006b
	Lodos de EDAR Municipal con aireación extendida	700 °C, 15 °Cmin ⁻¹ , 0.5 h	428	DRX, IR, BET, pH, AE, ICP, Cenizas	Ros <i>et al.</i> , 2007a
	Lodos de EDAR Municipal	Horno Microondas, 800 W potencia NE, NE, 0.17 h.	48	AE, BET, , FTIR	Wang <i>et al.</i> , 2011

Tabla 1.3. (Continuación)

Método Obtención	Tipo de lodo (EDAR de procedencia, i/o mezcla con algún otro material)	Condiciones Experimentales (Temperatura, rampa temperatura, tiempo mantenimiento, condiciones activación)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	Técnicas de caracterización	Referencia
Activación Física					
Pirólisis /CO ₂	Lodo deshidratados	850 °C, 20 °Cmin ⁻¹ , 2 h 200 mLmin ⁻¹ CO ₂ , 20 °Cmin ⁻¹ , 550 °C, 0.5 h	88	BET	Jeyaseelan y Lu, 1996
	Lodo biológico procedente de una EDAR municipal	600 °C, NE, 1h 2.9 Lmin ⁻¹ CO ₂ , 760 °C, NE, 0.5 h,	226	BET, AE, Cenizas	Rio <i>et al.</i> , 2005b
	Lodos de EDAR Municipal	700 °C, 15 °Cmin ⁻¹ , 0.5 h, lavado HCl 100 mLmin ⁻¹ CO ₂ , 800 °C, 2-4 h	269	DRX, IR, BET, pH, AE, ICP, Cenizas	Ros <i>et al.</i> , 2006b
	Lodos de EDAR Municipal con aireación extendida	700 °C, 15 °Cmin ⁻¹ , 0.5 h, lavado HCl 100 mLmin ⁻¹ CO ₂ , 800 °C, 2-4 h	514	DRX, IR, BET, pH, AE, ICP, Cenizas	Ros, 2007
Pirólisis /O ₂	Lodo secundarios sin estabilización biológica	700 °C, NE, 4 h O ₂ , 450- 800 °C, NE	35	BET, TOC	Bosch <i>et al.</i> , 1976
	Lodos digeridos aeróbicamente y anaeróbicamente	450 °C, 10°Cmin ⁻¹ , NE 5 Lmin ⁻¹ O ₂ :N ₂ (1:29 en volumen), 275 °C, 4 h	105	pH, BET ICP	Méndez <i>et al.</i> , 2005
Pirólisis / aire	Lodo deshidratados	850 °C, 20 °Cmin ⁻¹ , 2 h 123 mLmin ⁻¹ aire, 20 °Cmin ⁻¹ , 350 °C, 3 h	80	BET	Jeyaseelan y Lu, 1996
	Lodos de EDAR Municipal con aireación extendida	700 °C, 15 °Cmin ⁻¹ , 0.5 h, lavado HCl 100 mLmin ⁻¹ aire, 800 °C, 2-4 h	514	DRX, IR, BET, pH, AE, ICP, Cenizas	Ros, 2007
Pirólisis / vapor H ₂ O	Lodo secundarios sin estabilización biológica	700 °C, NE, 4 h Vapor H ₂ O, 800 °C, NE	200	BET, TOC	Bosch <i>et al.</i> , 1976
	Lodo deshidratados	600 °C, NE, 1 h Vapor H ₂ O, 760 °C, 0.5 h,	226	BET, AE, Cenizas	Rio <i>et al.</i> , 2006
Activación Química					
ZnCl ₂	Lodos digeridos aeróbicamente y anaeróbicamente	200g en 500 mL ZnCl ₂ , [ZnCl ₂]= 0.5-7 M 550 °C, 1h	585	BET, AE, Cenizas	Chiang y You, 1987
	Lodo deshidratados	Impregnado con [ZnCl ₂]= 3 M 650 °C, 20 °Cmin ⁻¹ , 2 h	247	BET	Jeyaseelan y Lu, 1996
	Lodos digeridos anaeróbicamente	Impregnado con [ZnCl ₂]= 5 M 650 °C, 20 °Cmin ⁻¹ , 2 h	309	BET, Cenizas, Densidad	Lu y Lau, 1996

Tabla 1.3. (Continuación)

Método Obtención	Tipo de lodo (EDAR de procedencia, i/o mezcla con algún otro material)	Condiciones Experimentales (Temperatura, rampa temperatura, tiempo mantenimiento, condiciones activación)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Técnicas de caracterización	Referencia
ZnCl ₂	Terrene®	10g mezclado con 2mL ZnCl ₂ (23.7%) 400-950 °C, 10 °Cmin ⁻¹ , 1 h	225	pH, AE, BET	Bagreev <i>et al.</i> , 2001c
	Lodos digeridos anaeróbicamente con cáscaras de coco, proporción 2:1	10g mezcla en 25 mL ZnCl ₂ , [ZnCl ₂]= 3-7 M 500-600 °C, 10 °Cmin ⁻¹ , 2 h posterior lavado HCl 3M y H ₂ O	868	pH, AE, BET	Tay <i>et al.</i> , 2001a
	Lodos digeridos anaeróbicamente	10g lodo en 25 mL ZnCl ₂ , [ZnCl ₂]= 3-7 M 650 °C, 10 °Cmin ⁻¹ , 2 h posterior lavado HCl 3M y H ₂ O	463	pH, AE, BET	Tay <i>et al.</i> , 2001b
	Lodos de EDAR Municipal	Impregnación con ZnCl ₂ , [ZnCl ₂]= 3 M 850 °C, 10 °Cmin, 1 h posterior lavado HCl (15-18%)	550	pH, BET, cenizas	Zhai <i>et al.</i> , 2004b
	Lodos de EDAR Municipal	Impregnación con ZnCl ₂ , [ZnCl ₂]= 3 M 650 °C, 10 °Cmin, 1 h posterior lavado NaOH 1 M y H ₂ O	555	pH, AE, BET	Zhang <i>et al.</i> , 2005
	Lodos de EDAR Municipal	Impregnación con ZnCl ₂ . (0.5:1) [ZnCl ₂]= 5 M. Posterior secado 105 °C 24h. Horno Microondas, 800 W potencia Flujo N ₂ = 10 mLmin ⁻¹ , 0.17 h. Posterior Lavado con HCl y H ₂ O	377	AE, BET, FTIR	Wang <i>et al.</i> , 2011a
	Lodos de EDAR Municipal	Impregnación con ZnCl ₂ . Secado. Horno Microondas, 800 W potencia Flujo N ₂ = 5 Lmin ⁻¹ , 600 °C, 0.33 h	125	AE, BET, XRF, FTIR	Lin <i>et al.</i> , 2012
H ₂ SO ₄	Lodos de EDAR Municipal	Impregnación con H ₂ SO ₄ , [H ₂ SO ₄]= 3 M 650 °C, 20 °Cmin ⁻¹ , 3 h	220	BET, Cenizas, Densidad	Lu y Lau, 1996
	Lodos centrifugados	Impregnación con H ₂ SO ₄ , 1:1 700 °C, 15 °Cmin ⁻¹ , 0.5 h posterior lavado HCl 2 M y H ₂ O	253	BET, COD	Martin <i>et al.</i> , 2002
	Terrene® carbonizado a 950 °C, 1h	30g lodo en 10 mL H ₂ SO ₄ concentrado 950 °C, 10 °Cmin ⁻¹ , 1 h	200	pH, AE, BET	Bagreev y Bandosz, 2002

Tabla 1.3. (Continuación)

Método Obtención	Tipo de lodo (EDAR de procedencia, i/o mezcla con algún otro material)	Condiciones Experimentales (Temperatura, rampa temperatura, tiempo mantenimiento, condiciones activación)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	Técnicas de caracterización	Referencia
H ₂ SO ₄	Lodos de EDAR Municipal	Impregnación con H ₂ SO ₄ . [H ₂ SO ₄]= 17.5 M 700 °C, 15 °Cmin ⁻¹ , 0.5 h posterior lavado HCl y H ₂ O	250	BET, Cenizas, AE	Martin <i>et al.</i> , 2004
	Lodos de EDAR Municipal	Impregnación con H ₂ SO ₄ . [H ₂ SO ₄]= 3 M 650 °C, 10 °Cmin ⁻¹ , 1 h posterior lavado NaOH 1M y H ₂ O	400	pH, AE, BET	Zhang <i>et al.</i> , 2005
	Lodos de EDAR Municipal	Impregnación con H ₂ SO ₄ . [H ₂ SO ₄]= 1-3 M 600-800 °C, 10 °Cmin ⁻¹ , 1-3 h	350	pH, AE, BET	Rio <i>et al.</i> , 2005c
H ₃ PO ₄	Lodos de EDAR Municipal	Impregnación con H ₃ PO ₄ . [H ₃ PO ₄]= 3 M 650 °C, 10 °Cmin ⁻¹ , 1h posterior lavado NaOH 1 M y H ₂ O	289	pH, AE, BET	Zhang <i>et al.</i> , 2005
	Lodos de EDAR Municipal	Impregnación con H ₃ PO ₄ (1:1.5) [H ₃ PO ₄]= 3 M. Posterior secado 105 °C 24h. Horno Microondas, 800 W potencia Flujo N ₂ 10 mLmin ⁻¹ , 0.17 h. Posterior Lavado con NaOH y H ₂ O	291	AE, BET, FTIR	Wang <i>et al.</i> , 2011b
	Lodos de EDAR Municipal	Impregnación con H ₃ PO ₄ . Secado. Horno Microondas, 800 W potencia Flujo N ₂ = 5 Lmin ⁻¹ , 600 °C, 0.33 h Posterior Lavado con HCl y H ₂ O	118	AE, BET, XRF, FTIR	Lin <i>et al.</i> , 2012
NaOH	Lodos de EDAR Municipal pirolizado 700 °C, 0.5 h	MFT lentejas de NaOH, 3:1 700 °C, 5 °Cmin ⁻¹ , 1 h, posterior lavado HCl 5M y H ₂ O	1226	DRX, BET, pH, AE, ICP, cenizas	Ros <i>et al.</i> , 2006b
	Lodos de EDAR Municipal con aireación extendida pirolizado 700 °C, 0.5 h	MFT lentejas de NaOH, 3:1 700 °C, 5 °Cmin ⁻¹ , 1 h, posterior lavado HCl 5 M y H ₂ O	943	DRX, BET, pH, AE, ICP, cenizas	Ros, 2007
	Lodos de EDAR Municipal pirolizado a 700 °C, NE h, con un 60 % de alquitrán de hulla	Impregnación con solución [NaOH] =1.25 M, 850 °C, 10 °Cmin ⁻¹ , 1.5 h posterior lavado HCl 1 M y H ₂ O	450	BET, capacidad de adsorción de lodo	Hwang <i>et al.</i> , 2010

Tabla 1.3. (Continuación)

Método Obtención	Tipo de lodo (EDAR de procedencia, i/o mezcla con algún otro material)	Condiciones Experimentales (Temperatura, rampa temperatura, tiempo mantenimiento, condiciones activación)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Técnicas de caracterización	Referencia
NaOH	Lodos de EDAR Municipal	Impregnación con NaOH 0.25:1 más 10 g de ácido húmico, 700 °C, 3 h	175	BET, pH, AE, DRX	Gómez-Pacheco <i>et al.</i> , 2012
	Lodo Piroлизован 400 °C, NE	NE método KOH/ 1:1 850 °C, 1 h	658	BET, SEM/EDX	Shen <i>et al.</i> , 2006
	Lodos de EDAR Municipal piroлизован 700 °C, 0.5 h	MFT lentejas de KOH, 3:1 700 °C, 5 °Cmin ⁻¹ , 1 h, posterior lavado HCl 5 M y H ₂ O	1686	DRX, IR, BET, pH, AE, ICP, cenizas	Ros <i>et al.</i> , 2006b
	Lodos de EDAR Municipal con aireación extendida piroлизован 700 °C, 0.5 h	MFT lentejas de KOH, 1:1 700 °C, 5 °Cmin ⁻¹ , 1 h, posterior lavado HCl 5 M y H ₂ O	1301	DRX, BET, pH, AE, ICP, cenizas	Ros <i>et al.</i> , 2007
	Lodos de Planta Piloto de agua residual sintética piroлизован 700 °C, 0.5 h	MFT lentejas de KOH, 1:1 700 °C, 5 °Cmin ⁻¹ , 0.5 h, posterior lavado HCl 5 M y H ₂ O	1882	BET, pH, AE, ICP, cenizas	Lillo-Ródenas <i>et al.</i> , 2008
KOH	Lodos de EDAR Municipal piroлизован 500 °C, 1 h	Impregnación con KOH 1:1, 700 °C, 5 °Cmin ⁻¹ , 1 h posterior lavado HCl 1 M y H ₂ O	783	AE, BET, FT-IR, NO-TPD, NH ₃ -TPD	Cha <i>et al.</i> , 2010
	Lodos de secundarios de EDAR de una planta de celulosa piroлизован 400 °C, 4 h	Impregnación con KOH 2:1, 600 °C, NE ¹ , 2 h posterior lavado con H ₂ O	770	BET, FT-IR, SEM/EDX,	Namensi <i>et al.</i> , 2010
	Lodos de EDAR Municipal piroлизован a 700 °C, NE h, con un 60 % de alquitrán de hulla	Impregnación con solución [NaOH] =1.25 M, 850 °C, 10 °Cmin ⁻¹ , 1.5 h posterior lavado HCl 1 M y H ₂ O	450	BET, capacidad de adsorción de lodo	Hwang <i>et al.</i> , 2010
	Lodos de EDAR Municipal piroлизован a 700 °C, NE h, con un 60 % de alquitrán de hulla	Impregnación con solución [KOH] =1 M, 800 °C, 10 °Cmin ⁻¹ , 1.5 h posterior lavado HCl 1 M y H ₂ O	421	BET, capacidad de adsorción de lodo	Hwang <i>et al.</i> , 2010
	Lodos procedentes de una planta SBR de una fábrica de productos cosméticos	MFT lentejas de KOH, 3:1 750 °C, 10 °Cmin ⁻¹ , 0.5 h, posterior lavado HCl 5 M y H ₂ O	1832	BET, pH, AE, ICP, SEM/EDX	Monsalvo <i>et al.</i> , 2011

Tabla 1.3. (Continuación)

Método Obtención	Tipo de lodo (EDAR de procedencia, i/o mezcla con algún otro material)	Condiciones Experimentales (Temperatura, rampa temperatura, tiempo mantenimiento, condiciones activación)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	Técnicas de caracterización	Referencia
KOH	Lodos procedentes de una planta SBR de una fábrica de productos cosméticos	MFT lentejas de KOH, 1:1 750 °C, 10 °Cmin ⁻¹ , 0.5 h, posterior lavado HCl 5 M y H ₂ O	950	BET, pH, AE, ICP, SEM/EDX	Monsalvo <i>et al.</i> , 2011
	Lodos de EDAR Municipal	Impregnación con KOH. Secado Horno Microondas, 800 W potencia Flujo N ₂ = 5 Lmin ⁻¹ , 600 °C, 0.33 h Posterior Lavado con HCl y H ₂ O	131	AE, BET, XRF, FTIR	Lin <i>et al.</i> , 2012

En la tabla anterior puede observarse que los adsorbentes tras la etapa de carbonización presentan valores de área superficial limitados, aunque Zhai y colaboradores (2004a) llegaron a obtener un char de S_{BET} de $359 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ con una temperatura de carbonización de $900 \text{ }^\circ\text{C}$ y un tiempo de tratamiento a la temperatura máxima de 70 min. Generalmente, a mayor temperatura más desarrollo de área superficial se consigue, ya que a altas temperaturas se incrementa la aromatización (Bagreev *et al.*, 2001a, 2001b, Zhai *et al.*, 2004a). De todos modos el exceso de temperatura, superior a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, y tiempos de tratamiento a la temperatura máxima prolongados tienen un efecto contraproducente en el desarrollo de porosidad, ya que se solidifica y se contrae la matriz carbonosa (Inguanzo *et al.*, 2001, Lu *et al.*, 1995).

Otros investigadores han aumentado el valor del área superficial del producto carbonizado de dos lodos de depuradora al lavar con HCl 5 M. Ros y colaboradores (2006b, 2007a) proponen que este incremento no es sólo debido a la eliminación de parte de la materia inorgánica presente en los carbonizados sino que también se debe a una mejora en el acceso a la fracción carbonosa de éstos.

La revisión de los artículos que siguieron el procedimiento de carbonización y/o activación física de este tipo de residuos permite concluir que los adsorbentes obtenidos no presentan una elevada área superficial (Tabla 1.3). La mayoría de los analizados no superan los $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ de S_{BET} , a no ser que haya un posterior lavado con HCl. El valor más alto de S_{BET} fue de $269 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ logrado por Ros y colaboradores (2006b) en el cual hicieron una etapa de carbonización, una activación física con CO_2 y un posterior lavado con ácido. Sin esta última etapa de lavado el valor de S_{BET} era de sólo $7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

La activación química, en cambio, sí permite obtener adsorbentes con una mayor porosidad, presentando áreas superficiales S_{BET} de más de $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ siendo los más altos los conseguidos con KOH, seguidos por NaOH y ZnCl_2 . Hay que volver a destacar que los mejores resultados en el desarrollo de porosidad los consiguieron Ros y colaboradores (2006b) y Lillo-Ródenas y colaboradores

(2008) que fueron de 1686 y 1882 m^2g^{-1} respectivamente, con KOH en ambos casos, y con una relación agente activante:precursor baja (1:1). El valor de 1882 m^2g^{-1} conseguido por Lillo-Ródenas y colaboradores (2008) se obtuvo en la activación de un lodo procedente de una escala piloto alimentada por agua sintética, el cual tenía un alto porcentaje en carbono y un bajo contenido en materia inorgánica. Todos estos buenos resultados fueron logrados mediante dos etapas, una etapa previa de carbonización y la posterior activación química con KOH. También hay que mencionar el buen resultado logrado por Monsalvo y colaboradores (2011) en el cual obtuvieron un adsorbente que presentaba un valor de S_{BET} de 1832 m^2g^{-1} procedente de un lodo industrial de una fábrica de cosméticos, aunque sin embargo, este buen resultado se consiguió con una relación agente activante precursor 3:1, más alta que los comentados anteriormente. Cuando en el proceso de activación se le añade un aglomerante como el ácido húmico, o alquitrán de hulla, el área superficial que presentan los adsorbentes es menor, sobre todo cuando no se ha realizado una etapa de pirólisis previa (Gómez-Pacheco *et al.*, 2012, Hwang *et al.*, 2010) (Tabla 4.3).

Los buenos resultados en la activación química con hidróxidos alcalinos, según Hsu y Teng (2000), vienen determinado por los poros formados durante la etapa de carbonización los cuales podrían contribuir a su desarrollo posterior durante la activación. Un factor adicional puede encontrarse en el hecho que el KOH y el NaOH reaccionan directamente con los átomos de carbono, a diferencia de los agentes activantes ácidos que principalmente logran desarrollar porosidad reaccionando con grupos funcionales oxigenados.

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 (Lillo-Ródenas *et al.*, 2003, Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006). En la tabla 1.4 se presentan las principales reacciones que tienen lugar entre el hidróxido y los átomos de carbono presentes en el material de partida.

Tabla 1.4. Principales reacciones que tienen lugar entre la fracción carbonosa y el agente activante durante la activación química con hidróxidos de materiales carbonosos (Lillo-Ródenas *et al.*, 2003, Ros, 2007).

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.

Según Marsh y Rodríguez- Reinoso (2006), las sales alcalinas no reaccionan con el precursor, reaccionan con el carbono resultante del proceso de carbonización. En este caso parece que hay dos mecanismos implicados en la activación:

- i) Los átomos de oxígeno de la mezcla de hidróxido o de carbonato de sodio o potasio gasifican los átomos de carbono para producir CO_x y así producir porosidad.
- ii) La reducción de la sal alcalina por carbono produce átomos de sodio o potasio metálico que se intercalan en la estructura de carbono para ampliar su “entremado”, es decir su porosidad.

Las variables experimentales a tener en cuenta para conseguir un buen desarrollo de porosidad con este tipo de agentes activantes son: la relación agente activante/ precursor, el tiempo de tratamiento térmico, la temperatura máxima utilizada, el método de mezcla y el flujo de gas empleado.

1.2.3 Adsorbentes obtenidos mediante tratamientos térmicos con microondas

En la Tabla 1.3 se destacan los estudios más relevantes relacionados con la carbonización y la activación física o química de lodos de depuradora. La mayoría de estos estudios hacen referencia a la pirólisis de fangos mediante calentamiento convencional, a excepción de los trabajos de Wang y colaboradores (2011a, 2011b) y Lin y colaboradores (2012) los cuales activaron químicamente lodos de EDAR mediante tratamiento térmico en microondas.

Una de las ventajas que presenta el calentamiento por microondas frente al calentamiento convencional es la eficiencia energética ya que no es necesario calentar el aire ni las paredes de un horno para calentar el material, sino que la energía actúa directamente en el material (siempre y cuando el material absorba radiación microondas). En otras palabras, a diferencia del calentamiento convencional, donde la transferencia de calor se realiza desde la superficie hacia el interior del material, principalmente por conducción, aunque también por convección y radiación, la energía de microondas se transfiere electromagnéticamente y se disipa directamente como calor dentro del material dieléctrico. Debido a esto, los perfiles de temperatura en una muestra son diferentes en función del tipo de calentamiento empleado, tal y como se muestra en la Figura 1.3.

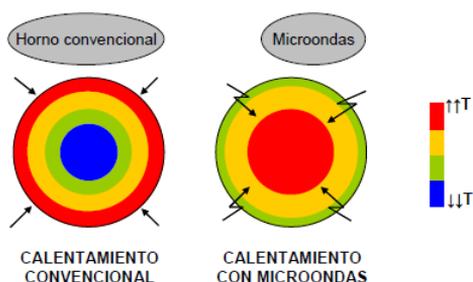


Figura 1.3. Diagrama esquemático de la distribución de la temperatura en el calentamiento convencional y con microondas (Fuente: Fidalgo, 2010).

El calentamiento dieléctrico se refiere al calentamiento causado por radiación electromagnética de alta frecuencia, es decir, ondas de radio y microondas. Es importante tener en cuenta que las microondas no son una forma de calor, sino una forma de energía que se manifiesta en forma de calor a través de su interacción con los materiales, generando un efecto similar a que los materiales se calentaran ellos mismos. Hay varios mecanismos para esta conversión de energía que van a depender, fundamentalmente, de las características del material con el que interacciona. Así, se pueden dividir los materiales y el modo en que interaccionan con las microondas en cuatro categorías (Meredith 1998, Jones *et al.*, 2002, Menéndez *et al.*, 2010):

- Conductores. Son materiales con electrones libres, y por tanto, con elevada conductividad eléctrica, como los metales. Reflejan las microondas y no se calientan.
- Aislantes. Son materiales no conductores eléctricamente, como el vidrio o el cuarzo. Principalmente transmiten las microondas, es decir, son transparentes a ellas.
- Dieléctricos. Son materiales con propiedades intermedias entre conductores y aislantes que absorben la radiación electromagnética y la convierten en calor fácilmente. Ejemplos de este tipo de materiales son agua, aceite, la mayoría de los materiales carbonosos y algunos óxidos inorgánicos.
- Compuestos magnéticos. Son materiales, como las ferritas, que interactúan con la componente magnética de la onda electromagnética y, por lo tanto se calientan. Se usan frecuentemente como dispositivos escudo o de choque para evitar fugas de energía electromagnética. También pueden usarse para el calentamiento en dispositivos especiales.

Los materiales magnéticos solo interactúan con la componente magnética de las microondas. Para el resto de materiales, sólo tendrá importancia en la interacción con las microondas la componente eléctrica. En la figura siguiente (Figura 1.4) se muestra un esquema del tipo de interacción entre materia y componente eléctrica.

No todos los materiales dieléctricos se calientan de la misma manera bajo las mismas condiciones de calentamiento con microondas, es decir, la cantidad de energía de microondas absorbida por un material depende de varios factores, como el tamaño de muestra, orientación con respecto a las ondas, propiedades térmicas o propiedades dieléctricas (Meredith 1998, Thostenson y Chou, 1999, Zhang y Hayward, 2006).

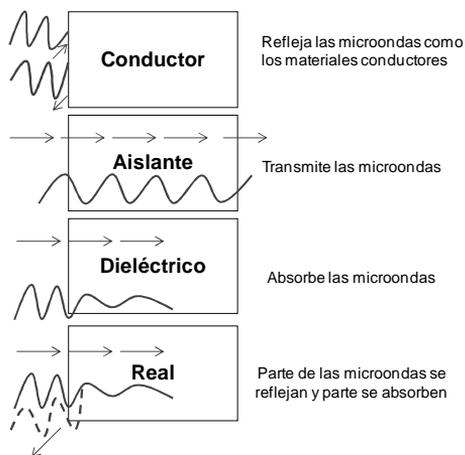


Figura 1.4. Esquema del tipo de interacción entre materia y el campo electromagnético. (Basado en Serra, 2003 y Jones *et al.*, 2002).

La capacidad de un material para calentarse en presencia de un campo de microondas se define por medio de la tangente de pérdida dieléctrica ($\tan\delta$), la cual se compone de dos parámetros y viene definida por la siguiente ecuación de relación:

$$\tan\delta = \epsilon' / \epsilon'' \quad \text{Ecuación 1.1}$$

donde ϵ' es la constante dieléctrica (o permitividad real), que mide la capacidad de un material para polarizarse en un campo eléctrico, y ϵ'' el factor de pérdida (o permitividad imaginaria), que mide la eficiencia con la que la radiación electromagnética se convierte en calor.

En general, compuestos con un alto factor de pérdida dieléctrica, por tanto valores altos de $\tan\delta$ son compuestos que permiten una mayor conversión de la energía electromagnética en energía térmica (Menéndez *et al.*, 2010).

En el caso de los lodos de depuradora son materiales con un factor de absorción de microondas pequeño, por lo que los tratamientos con energía microondas sólo consiguen llevarlos a sequedad. Sin embargo, la pirólisis con este tipo de energía es posible si el material de partida se mezcla con un captador de energía electromagnética adecuado como puede ser carbón, el residuo de la pirólisis del mismo lodo o bien óxidos metálicos (Menéndez *et al.*, 2002).

Como se ha visto en la Tabla 1.3 y se ha mencionado al principio de este apartado solo existen tres referencias destacadas muy recientes en la obtención de adsorbentes a partir de lodos de depuradora mediante tratamiento térmico en horno microondas (Wang *et al.*, 2011a, 2011b, Lin *et al.*, 2012). El mayor desarrollo de área superficial de estos trabajos lo presentan Wang y colaboradores (2011a) con un valor de S_{BET} de $377 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Este resultado se obtiene mediante impregnación de ZnCl_2 en proporción 0.5:1, y con un posterior lavado con HCl y H_2O , y, es inferior a muchos de los trabajos mencionados en la Tabla 1.3 con este mismo agente activante, pero usando calentamiento convencional y distintas condiciones de activación.

De todos modos, sí que hay muchos más trabajos relacionados con la obtención de carbones activados/ adsorbentes mediante la tecnología de microondas a partir de otro tipo de precursores como cáscaras de coco, aceite de palma, aserrín de madera, carbón de bambú o caña de algodón, (Guo y Lua, 2000, Yang *et al.*, 2010, Deng *et al.*, 2009, 2010, Foo y Hameed, 2012). Los resultados más destacados mediante activación física con CO_2 y/o vapor de agua lo logran Yang y colaboradores (2010) a partir del producto carbonizado de cáscaras de coco, los cuales presentan un desarrollo de porosidad entre 1000 y $2288 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Por otro lado, el mejor resultado en términos de porosidad ha sido obtenido mediante la activación química, empleando K_2CO_3 como agente activante, del precursor carbonizado de aserrín de madera, alcanzándose un valor de S_{BET} de casi $1500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Foo y Hameed, 2012).

1.2.4 Cenizas volantes como co-precursores de sólidos adsorbentes

Las cenizas volantes (CV) son los residuos sólidos de partículas de pequeño tamaño que se obtienen por precipitación electrostática o por captación mecánica en los quemadores de centrales termoeléctricas, es decir los polvos que acompañan a los gases de combustión en dichos quemadores.

Las CV forman un aglomerado de microesferas las cuales están constituidas básicamente por Si y Al, donde también puede haber Fe, Na, K, Ca, P, Ti y S,

además de elementos de problemática medioambiental como el As, Cr, Cs, Mo, Sb, Se, V y Zn debido a los procesos de condensación. Los principales compuestos minerales son aluminosilicatos amorfos, pero también hay mullita, cuarzo, hematita, magnetita, cal, anhidrita y feldespatos (Umaña, 2002).

Este residuo tiene aplicaciones muy diversas, pero las más extendidas son, sin duda, las que están destinadas al ámbito de la construcción: fabricación de cemento, hormigón, ladrillos, como áridos ligeros, etc. Actualmente existen productos y otras aplicaciones distintas de las mencionadas anteriormente como es la síntesis de zeolitas (Lin y Hsi, 1995, Querol *et al.*, 1997, Umaña, 2002), y también como adsorbentes de metales pesados (Lu *et al.*, 2010, Maroto-Valer *et al.*, 2005, 2008, López-Antón *et al.*, 2006, Zhang *et al.*, 2003).

En la bibliografía se han encontrado muchos artículos en los que las CV son usadas como adsorbentes y son comparadas con otros tipos de residuos o bien con carbón activado en la eliminación de contaminantes y colorantes, sobre todo en fase líquida. Sin embargo, sólo Seredych y colaboradores (2008) han usado las CV como co-precusores junto a lodos de depuradora como sólidos adsorbentes -trabajo que aparece recogido en la Tabla 1.3-. Estos investigadores añadieron tres tipos de CV en distintas proporciones a un lodo de depuradora, y mediante calentamiento convencional llevaron a cabo la pirólisis de las diferentes mezclas. Los diferentes materiales obtenidos los aplicaron para la eliminación de H₂S de una corriente de biogás y de aire. Una de las principales conclusiones a las que llegaron fue que cuanto mayor era el porcentaje de CV en la mezcla, menor era el desarrollo de porosidad y menor capacidad de eliminación de H₂S presentaban los materiales preparados.

1.3 Generación de malos olores. Adsorción como técnica de eliminación

1.3.1 Generación de malos olores

El olor es una reacción sensorial de determinadas células situadas en la cavidad nasal. La relación entre olor y molestia percibida es compleja de definir dado

que confluyen factores físicos y químicos de fácil determinación pero también otros de carácter subjetivo más difíciles de evaluar, como por ejemplo el carácter agradable o desagradable del olor, la sensibilidad de cada persona, o el entorno en el que es percibida (Frechen, 1994, Gostelow *et al.*, 2001).

El método olfatométrico de referencia adoptado por todos los países europeos es el descrito en la normativa EN 13275:1999, "*Air quality-Determination of odour concentration by dynamic olfactometry*", donde está descrita la regulación y el control de olores. En este método se ha definido el concepto de Unidad de Olor Europea, UOE, 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 de un panel equivalente a lo que origina una Masa de Olor de Referencia Europea (MORE) evaporada en 1m³ de gas en condiciones normales. 1 MORE es equivalente a 123 µg n-butanol (CAS 71-36-3) que evaporado en 1m³ de gas neutro, da lugar a una concentración de 0.040 µmol/mol de n-butanol.

En la mayoría de las actividades industriales, especialmente en industrias donde la actividad que se lleva a cabo está relacionada con el tratamiento de residuos, se generan malos olores los cuales constituyen en la actualidad una problemática ambiental grave, especialmente en zonas cercanas a núcleos urbanos. En algunos países Europeos como Francia, Reino Unido, Alemania, Bélgica etc. y no europeos como Canadá, E.E.U.U., Japón y Australia disponen de normativas y una legislación específica relacionada con la medida de olores, su regulación y control (Frechen, 2001). En España no existe en la actualidad legislación o normativa al respecto. Cataluña es la única de las comunidades autónomas que formuló una ley propia de protección de medio ambiente atmosférico (Ley 3/1998), que se caracteriza por el carácter preventivo sobre las actividades potencialmente generadoras de contaminación odorífera. Posteriormente, en 2005, presentó un anteproyecto de ley contra la contaminación odorífera (Generalitat de Catalunya, 2010). En la siguiente tabla (Tabla 1.5) se establece un resumen de las actividades principales generadoras

de malos olores y el valor objetivo de emisión de olor que pueden generar según la Ley 3/1998 de la Generalitat de Cataluña.

Tabla 1.5. Principales actividades que generan malos olores y límites de emisión.

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	
<hr/>	
Sistemas de tratamiento de aguas residuales (EDARs)	
Procesamiento de carne	
Ahumado de alimentos	
Aprovechamiento de subproductos de origen vegetal	5 UO _E (m ³) ⁻¹
Tratamiento de productos orgánicos	
Actividades de ganadería	
<hr/>	
Instalaciones de tostado	
Hornos de pan, pastelerías, galletas	
Cervecería	
Producción de aromas y fragancias	7 UO _E (m ³) ⁻¹
Secado de productos vegetales	
Otras actividades	

El sistema de alcantarillado y las EDARs siempre se han asociado a los malos olores. Los compuestos olorosos presentes en el agua residual y en los lodos de depuradora son emitidos en el ambiente en los sitios donde existe una interfase líquido-gas. Según Frechen y Köster (1998), el grado de emisión a la fase gas está gobernado por dos factores:

- circunstancias físicas como por ejemplo las turbulencias,
- la cantidad de compuestos olorosos presentes en la fase líquida.

El tratamiento biológico de las aguas residuales se basa en la degradación de los compuestos disueltos en ellas a través de microorganismos. Dichos microorganismos realizan la oxidación de la materia orgánica o el nitrógeno en presencia de un aceptor de electrones. Cuando el aceptor es el oxígeno, condiciones aerobias, la materia orgánica se transforma en CO₂ y H₂O. El NH₄⁺, principal componente de las aguas, puede ser reducido en presencia de O₂ a NO₂⁻ o NO₃⁻, o simplemente extraído en fase gas gracias al equilibrio ácido-base del NH₄⁺ y el NH₃.

Cuando las condiciones de operación son anoxias, los microorganismos utilizan NO_2^- o NO_3^- como aceptor de electrones para la oxidación de la materia orgánica obteniendo N_2 gas, CO_2 y H_2O . Finalmente, en el caso que ni O_2 ni NO_2^- o NO_3^- estén presentes en el medio, condiciones anaerobias, otros compuestos tales como el SO_4^{2-} o el CO_2 son utilizados como aceptores de electrones produciéndose H_2S o CH_4 . Así pues, durante el proceso de tratamiento de aguas se generan grandes cantidades de gases inocuos como el CO_2 y el N_2 , pero también pueden generarse gases causantes de malos olores como el NH_3 , H_2S o CH_4 y compuestos orgánicos volátiles (COVs) que requieren un tratamiento posterior (Gostelow *et al.*, 2001, Hvitved-Jacobsen y Vollertsen, 2001, Anfruns, 2011).

Con la finalidad de reducir la problemática de malos olores producidos en las EDARs, esta tesis se centra en la eliminación de NH_3 y H_2S en corrientes de aire.

En general, los compuestos sulfurados son las sustancias dominantes asociadas a los malos olores generados en las EDARs, siendo el H_2S 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 1.6 se presentan las sustancias más comúnmente asociadas a los malos olores de las EDARs (Vicent y Hobson, 1998).

Tabla 1.6. Sustancias más comunes asociadas a los malos olores en una EDAR (Fuente: Vicent y Hobson, 1998).

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	Amoniacal	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

Las principales fuentes de emisión de H_2S están a menudo relacionadas con las emisiones de mercaptanos ($R-SH$) y se generan en condiciones anaeróbicas. El H_2S puede ser detectado en distintas operaciones unitarias de la EDAR, especialmente en las operaciones correspondientes al pretratamiento, al tratamiento primario, y a las de la línea de lodos. Las concentraciones de este contaminante oscilan entre 4 y 200 ppm (v/v). Este último valor se registra en el tanque de espesamiento de la línea de lodos en el cual puede haber picos de hasta 1000 ppm (v/v). Por otro lado, el NH_3 se detecta principalmente en los filtros percoladores y durante el secado de los biosólidos, y en este caso puede formarse tanto en condiciones aeróbicas como anaeróbicas (Vincent, 2001, Ros, 2007).

El H_2S se disocia fácilmente en presencia de agua mostrándose en la Figura 1.5 la distribución de las especies iónicas en función del pH de la solución. Este gráfico muestra que a valores de pH inferiores a 6, la mayoría del sulfuro en solución está en la forma no disociada. 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 (Harshman y Barnette, 2000).

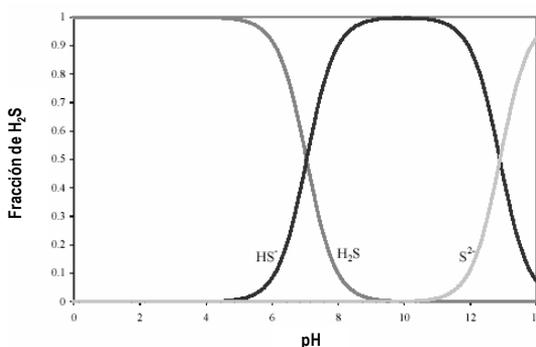


Figura 1.5. Diagrama de especiación del H_2S en función del pH.

Como se ha comentado anteriormente el otro compuesto objeto de estudio de esta tesis es el NH_3 . El NH_3 es un gas incoloro, sofocante, altamente soluble en agua y con un olor altamente irritante. El comportamiento del NH_3 en función del pH es justamente el contrario del H_2S . En la Figura 1.6 se muestra que en

disoluciones con pH ácidos la mayoría del amoníaco se encuentra en la forma no volátil, mientras que a pH básicos es cuando se volatiliza y, por tanto, causa episodios de malos olores (Sawyer y McCarty, 1978).

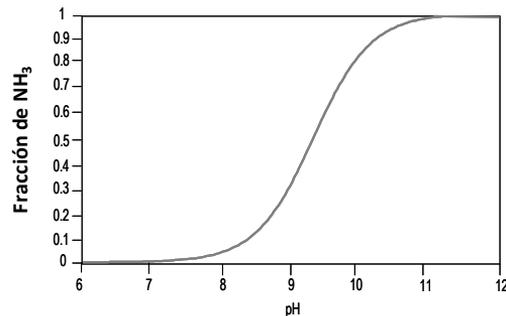


Figura 1.6. Diagrama de especiación del NH_3 en función del pH.

Existen diferentes sistemas y/o tratamientos para la eliminación de olores en las EDARs, y estos pueden clasificarse en tecnologías físico-químicas, como por ejemplo scrubbers, filtros de carbón activado, etc. y tecnologías biológicas como la biofiltración convencional y biofiltración avanzada, o bien una combinación de ellas. En una comparativa de diferentes técnicas llevada a cabo por Estrada y colaboradores (2011) les permitió concluir que las tecnologías físico-químicas tienen un elevado impacto ambiental en términos energéticos frente a las biológicas, pero estas últimas consumen una importante cantidad de agua para mantener la actividad biológica. De todos modos para disminuir este impacto ambiental el agua requerida puede proceder del decantador secundario de la propia EDAR.

En esta tesis, la adsorción ha sido la técnica seleccionada para llevar a cabo la eliminación de dichos compuestos de una corriente gaseosa. Este tipo de tratamiento de gases suele emplearse en sitios donde la concentración de contaminantes es baja, especialmente en puntos donde se requiere una instalación de bajo mantenimiento, como por ejemplo es el caso de las emisiones de las estaciones depuradoras y pozos de bombeo. A continuación se hará una descripción de la adsorción empleando sólidos porosos, incluyendo una

revisión bibliográfica de estudios relacionados con la eliminación de NH_3 y H_2S mediante esta técnica.

1.3.2 Adsorción

La adsorción puede definirse como un fenómeno superficial que consiste en la reducción de uno o más componentes presentes en una fase líquida o gaseosa (adsorbatos), debido a su concentración en la superficie de un sólido (adsorbente) (Rouquerol *et al.*, 1999).

Históricamente, el principal material que se ha utilizado como adsorbente es el carbón activado, aunque también existen otros adsorbentes inorgánicos efectivos como las zeolitas y alúminas entre otros. La principal característica física del carbón activado es el elevado desarrollo de la porosidad que presenta, llegando a alcanzar valores de entre $500\text{-}1500\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. El proceso de adsorción consta de tres pasos tal y como se muestra en la Figura 1.7:

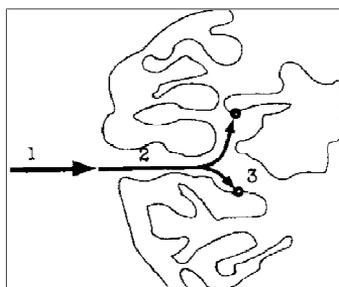


Figura 1.7. Esquema de un grano de carbón activado y las etapas que tienen lugar en el proceso de adsorción.

1. Transporte externo o el macro-transporte de materia. El adsorbato tiene que ser capaz de llegar al centro activo del carbón.
2. El micro- transporte es la difusión interna, es el punto crítico. El adsorbato pasa a través del sistema de microporos del carbón activado.
3. La adsorción tiene lugar cuando interacciona el adsorbato con las paredes de los microporos y los mesoporos del carbón activado.

El mecanismo de adsorción puede darse de dos maneras:

- Adsorción física: fenómeno fácilmente reversible ya que es el resultado de fuerzas intermoleculares (p.ej., fuerzas de Van der Waals) entre el

sólido y el compuesto adsorbido. El compuesto no penetra dentro de la red cristalina del sólido ni se disuelve, sino que se mantiene en la superficie del sólido.

- Adsorción química: es el resultado de la la formación de un enlace químico entre el sólido y el compuesto adsorbido. La fuerza de la unión química puede variar considerablemente aunque generalmente es más fuerte que la unión existente en una adsorción física. El calor liberado durante la reacción es elevado. Suele ser un proceso irreversible ya que en el proceso de desorción se observa que algunos de los compuestos han sufrido cambios químicos (Rouquerol *et al.*, 1999; Gregg y Sing, 1967)

1.3.3 Eliminación de NH₃ y H₂S por adsorción

En este apartado se presenta una revisión bibliográfica de los trabajos publicados con la adsorción de los compuestos NH₃ y H₂S con materiales carbonosos, centrados básicamente en la adsorción de estos compuestos a concentraciones por debajo de 1000 ppm (v/v).

1.3.3.1 Adsorción de NH₃

En este apartado se presentan en forma de tabla los resultados más relevantes que se han encontrado en la bibliografía sobre la retención de NH₃ en carbones activados (Tabla 1.7). Como se puede observar, existe mucha variación en las condiciones experimentales de los ensayos de adsorción entre los distintos estudios, por ejemplo los rangos de concentración encontrados van de 50 a 1000 ppm (v/v), siendo el valor de 1000 ppm (v/v) el que más se ha utilizado. En la Tabla 1.7 se muestran las características del área superficial y pH de los materiales utilizados, las condiciones experimentales de las pruebas de adsorción que se han realizado y la capacidad de eliminación (x/M) en mg NH₃g⁻¹ de adsorbente. En los ensayos recogidos en la tabla se utilizan, sobre todo, carbones activados modificados por impregnación (Park y Kim, 1999, Shin *et al.*, 2001, Chou *et al.*, 2006; Le Leuch y Bandosz, 2007; Petit *et al.*, 2007; Petit y Bandosz, 2007, Bandosz y Petit, 2009, Petit *et al.*, 2010), y también carbones activados tratados con diferentes agentes activantes (Lee y Reucroft, 1999, Soo

y Kim, 1999, Lee *et al.*, 2005, Park y Jin 2005a, 2005b, Kim y Park, 2007, Gonçalves *et al.*, 2011).

Tabla 1.7 Datos de adsorción de NH₃ en un reactor de lecho fijo a diferentes concentraciones encontrados en la bibliografía. (CA: Carbón Activado, CAB: Carbón Activado Bituminoso, FCA: Fibra de Carbón Activado, S_{BET}: Área superficial BET, x/M: Capacidad de Adsorción, NE: No Especificado).

Adsorbente	Caudal (Lmin ⁻¹)	[NH ₃] (ppm(v/v))	Propiedades (S _{BET} ,pH)	x/M (mgNH ₃ g ⁻¹)	Referencia
8 CAB con KOH y H ₃ PO ₄	NE	1000	580-1807, NE	50-150	Lee y Reucroft, 1999
CA virgen lavado con HCl y NaOH	NE	1000	NE, 2.96, 7.75, 9.95	50-150 cc.g ⁻¹	Park y Kim, 1999
FCA impregnadas con H ₃ PO ₄ , NaOH, KI, NaCO ₃ , H ₂ SO ₄	3	NE	NE, NE	2-103	Shin <i>et al.</i> , 2001
Cáscaras de palma activadas con CO ₂	NE	1000	1.6-176, NE	30-70	Guo y Lua, 2002
Cáscaras de palma activadas con H ₃ PO ₄	NE	1000	1.6-1135, NE	10-70	Guo y Lua, 2003
CAB con nanoporos	NE	1000	783-1807, NE	12-75	Lee <i>et al.</i> , 2005
CA tractado con ozono	0.001	1000	1200-817, NE	NE	Park y Jin, 2005a
FAC tratadas con oxifluración	0.001	1013	2120-1360,NE	NE	Park y Kim, 2005b
CA GAC 830 impregnada con H ₂ SO ₄	0.15	70	1050, NE	0.01-2.1	Chou <i>et al.</i> , 2006
CA: BAX-1500, S208, RB3, V612 y impregnados con soluciones Fe, Co, Cr	0.927	100	825-217, 7-9	0.45-17.5	Le Leuch y Bandosz, 2007
BPL impregnado con ZnCl ₂ , NiCl ₂ , CuCl ₂	0.9	1000	552-1033,4.1-7.8	0.8-80.8	Petit <i>et al.</i> , 2007
CA BAX impregnado con (Al ₂ (OH) ₅ Cl. 2,5H ₂ O)	0.45	1000	1566-2176, 4.3-6	6.5-27.5	Petit y Bandosz, 2007
CA tratado electro-químicamente	0.001	1000	925-1195, 6.55-7.4	NE	Kim y Park, 2007
CA impregnados con diferentes agentes químicos	0.45	1000	565-2176 4.19-7.87	70	Bandosz y Petit, 2009
CA con grupos funcionales de azufre	0.45	1000	742-1331 3.24-4.78	46.8	Petit <i>et al.</i> , 2010
CA carbonizado y activado con CO ₂ , y posteriormente oxidado con HNO ₃	0.3	1000	1470-1700 NE	1.9-17.5	Gonçalves <i>et al.</i> , 2011

En algunos estudios de la tabla anterior no se especifica el caudal de NH₃ utilizado, el valor de la capacidad de eliminación (x/M), ni las propiedades más relevantes de los materiales utilizados.

Observando la tabla anterior destacan las capacidades de eliminación (x/M) de los carbones bituminosos activados con KOH y H₃PO₄ de Lee y Reucroft (1999). También hay que resaltar los otros resultados del carbón BPL impregnado con NiCl₂ de Petit y Bandosz (2007) que con una humedad relativa en el aire del 70 % obtienen un valor de x/M de 80.8 mgNH₃g⁻¹ trabajando a una concentración de NH₃ de 1000 ppm(v/v).

1.3.3.2 Adsorción de H₂S

La revisión bibliográfica de la adsorción de H₂S ha permitido ver, al igual que en el caso del NH₃, que hay bastante variación entre los distintos estudios en lo que respecta a las condiciones experimentales a las que se ha llevado a cabo el test de adsorción. En esta revisión, presentada en forma de tabla (Tabla 1.8), sólo se referencian los trabajos en los que la concentración de entrada de H₂S era de 1000 ppm (v/v) o inferior. En esta tabla también se ha añadido las especies adsorbidas en la superficie del sólido una vez este ha sido saturado si en el trabajo analizado se ha especificado.

Tabla 1.8. Datos de adsorción de H₂S en un reactor de lecho fijo a diferentes concentraciones encontrados en la bibliografía (CA: Carbón Activado, FCA: Fibra de Carbón Activado, CNT: Nanotubo de Carbón, S_{BET}: Área superficial BET, x/M: Capacidad de Adsorción, NE: No Especificado, COS: sulfuro de carbonilo).

Adsorbente	Caudal (Lmin ⁻¹)	[H ₂ S] (ppm(v/v))	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	x/M (mgH ₂ Sg ⁻¹)	Especiación de azufre	Referencia
CA, FCA, zeolitas tamices moleculares 13X, Al ₂ O ₃ , MgO	0.2	5 35	9-2400	NE	S _{el}	Meeyoo y Trimm, 1997
FCA impregnadas con K ₂ CO ₃	NE	30	NE	30	S _{el}	Przepiorski y Oya, 1998
CA	1	20-200	NE	NE	S _{el} cristales	Hung-Lung <i>et. al.</i> , 2002
Cenizas Volantes y Carbón de madera	NE	60 500	8-50	3-132	S _{el}	Kastner <i>et al.</i> , 2003
5 CA comerciales y un CA sintetizado con acitvación física	0.5	1000	815-1925	15-411	S _{el} , SO ₂ , COS,	Bashkova <i>et al.</i> , 2007
CA	0.003	10	877-1535	45.1-91.1	S _{el} , SO ₂ , CS ₂	Elsayed <i>et al.</i> , 2009
CNT impregnados con Na ₂ CO ₃	0.15	1000	76-156	1.86.10 ⁻³	S _{el}	Chen <i>et al.</i> , 2011

En este caso, igual que en el del NH_3 , en muchos trabajos no se especifican datos como el caudal utilizado en test de adsorción, el área superficial del adsorbente o el valor de la capacidad de eliminación (x/M).

En la mayoría de los estudios recogidos en la tabla anterior la eliminación de H_2S da lugar a azufre elemental. El hecho de que en algunos casos los adsorbentes que presenten mayores capacidades de adsorción de H_2S , como los lodos de depuradora activados con hidróxidos alcalinos de Ros y colaboradores (2007a), no sean aquellos que tienen mayor área superficial parece una incongruencia. No obstante, cabe destacarse 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 H_2S (Lu y Lau, 1996, Bagreev *et al.*, 2001c, Ansari *et al.*, 2005). En otras palabras, es importante tener en cuenta no sólo los parámetros de porosidad sino también la composición química de los adsorbentes.

1.4 Bibliografía

Adams, Gregory M., Witherspoon, J. 2003. Identifying and controlling odour in the municipal wastewater environment phase I: literature search and review. Water Environment Research Foundation. Co-published by IWA and Water Environment Research Foundation.

Adib, F.; Bagreev, A.; Bandosz, T. J. 1999b Effect of Surface Characteristics of Wood-Based Activated Carbons on Adsorption of Hydrogen Sulfide. *Journal of Colloid and Interface*, **214**, 407-415.

Anfruns, A. 2011. Procesos secuenciales de Adsorción/Oxidación con H_2O_2 para la Eliminación de Compuestos Orgánicos Volátiles. Tesis Doctoral. Universitat de Girona.

Anfruns, A., Canals-Batlle, C., Ros, A., Lillo-Ródenas, M.A., Fuente, E., Montes-Morán, M.A., Martín, M.J., Linares-Solano, A. 2009. Removal of odour-causing compounds using carbonaceous adsorbents/catalysts prepared from sewage sludge. *Water Science and Technology*, **59**, 1371-1376.

Anfruns, A., Martín, M.J., Montes-Morán, M.A. 2011. Removal of odorous VOC's using sludge base adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, **166**, 1022-1031.

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.

Bagreev, A., Adib, F., Bandosz, T. J. 2001a. pH of activated carbon surface as an indication of its suitability for H₂S removal from moist air streams. *Carbon*, **39**, 1971-1979.

Bagreev, A., Bashkova, S., Locke, D. C., Bandosz, T. J. 2001b. Sewage sludge-derived materials as efficient adsorbents for removal of hydrogen sulfide. *Environmental Science and Technology*, **35**, 1537-1543.

Bagreev, A., Locke, D., Bandosz, T. J. 2001c. H₂S adsorption/oxidation on adsorbents obtained from pyrolysis of sewage-sludge-derived fertilizer using zinc chloride activation. *Industrial Engineering Chemistry Research*, **40**, 3502-3510.

Bagreev A., Bandosz 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**, 188-194.

Bandosz, T.J., Block, K. 2006. Municipal sludge-industrial sludge composite desulfurization adsorbents: synergy enhancing the catalytic properties. *Environmental Science and Technology*, **40**, 3378-3383.

Bandosz, T.J., Petit C. 2009. On the reactive adsorption of ammonia on activated carbons modified by impregnation with inorganic compounds. *Journal of Colloid and Interface Science*, **338**, 329-345.

Bashkova, S., Baker, F.S., Wu, X., Armstrong, T.R., Schwartz, V. 2007. Activated carbon catalyst for selective oxidation of hydrogen sulphide: On the influence of pore structure, surface characteristics, and catalytically-active nitrogen. *Carbon*, **45**, 1354-1363.

Bosch, H., Kleerebezem, G.J. y Mars, P. 1976. Activated carbon from activated sludge. *Journal of Water Pollution Control Federation*, **48**, 551-561.

Cha J.S, Choi J.C, Ko, J.K, Park, Y.K., Park, S.H., Jeong K.E., Kim S.S., Jeon, J.K. 2010. The low-temperature SCR of NO over rice straw and sewage sludge derived char. *Chemical Engineering Journal*, **156**, 321-327.

Campbell, H.W. 2000. Sludge-management- future issues and trends. *Water Science and Technology*, **42**, 13-20.

Chen Q., Wang J., Liu X., Zhao X., Qiao W., Long D., Ling, L. 2011. Alkaline carbon nanotubes as effective catalysts for H₂S oxidation. *Carbon*, **49**, 3773-3780.

Chou L., Tsai R., Chang J., Lee M. 2006 Regenerable adsorbent for removing ammonia evolved from anaerobic reaction of animal urine. *Journal of Environmental Sciences*, **18**, 1176-1181.

Deng, H., Yang, L., Tao, G., Dai, J. 2009. Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation-Application in methylene blue adsorption from aqueous. *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 1514-1521.

Deng, H., Li, G. Yang, H., Tang, J., Tang, J. 2010. Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K₂CO₃ activation. *Chemical Engineering Journal*, **163**, 373-381.

Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de noviembre de 2008, sobre los residuos.

Domínguez, A., Menéndez, J.A., Inguanzo, M., Bernard, P.L., Pís, J.J. 2003. Gas chromatographic-mass spectrometric study of the oil fractions produced by microwave-assisted pyrolysis of different sewage sludges. *Journal of Chromatography A*, **1012**, 193–206.

Domínguez, A., Menéndez, J.A., Inguanzo, M., Pis, J.J. 2005. Investigations into the characteristics of oils produced from microwave pyrolysis of sewage sludge. *Fuel Processing Technology*, **86**, 1007-1020.

Domínguez, A., Menéndez, J.A., Inguanzo, M., Pís, J.J. 2006. Production of bio-fuels by high temperature pyrolysis of sewage sludge using conventional and microwave heating. *Bioresource Technology*, **97**, 1185–1193.

Domínguez, A., Fernández, Y., Fidalgo, B., Pis, J.J., Menéndez, J.A. 2008. Bio-syngas production with low concentrations of CO₂ and CH₄ from microwave-induced pyrolysis of wet and dried sewage sludge. *Chemosphere*, **70**, 397-403.

Elias, X. 2007. Situación general de la gasificación en el marco de las energías renovables. Impresión en papel del powerpoint presentado a la sesión "Aplicaciones de la gasificación" 28 de Febrer de 2007 en las "Jornades Tècniques Ecocity", celebrada al Hospitalet de Llobregat, organitzadas per la Borsa de Subproductes de Catalunya. [Jornades Tècniques Ecocity].

Elsayed, Y, Seredych, M., Dallas, A., Bandosz, T.J. 2009. Desulfurization of air at high and low H₂S concentrations. *Chemical Engineering Journal*, **155**, 594–602.

Estrada, J.M, Kraakman N.J.R, Muñoz, R., Lebrero, R. 2011. A comparative analysis of odour treatment technologies in wastewater treatment plants. *Environmental Science and Technology*, **45**, 1100-1106-4381.

Fernández, Y. 2010. Tratamientos Térmicos Asistidos con Microondas en procesos de Valorización Energética. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo.

Fidalgo, B. 2010. Reformado de metano con CO₂ asistido con microondas. Tesis doctoral. Universidad de Oviedo.

Foo, K.Y., Hameed, B.H. 2012. Mesoporous activated carbon from wood sawdust by K₂CO₃ activation using microwave heating. *Bioresource Technology*, **111**, 425-432.

Frechen, F.B. 1994. Odour emissions of wastewater treatment plants -recent german experiences. *Water Science and Technology*, **30**, 35-46.

Frechen, F.B., Köster, W. 1998. Odour emission capacity of wastewaters – standardization of measurement method and application. *Water Science and Technology*, **38**, 61-69.

Frechen, F.B. 2001. Regulations and Policies. Dentro R. Stuetz, F.B. Frechen (Eds.), *Odours in wastewater treatment-measurement, modelling and control* (1a ed, p.16-30) Cornwall. International Water Association.

Fullana, A., Conesa, J.A., Font, R., Martín-Gullón, I. 2003. Pyrolysis of sewage sludge: nitrogenated compounds and pretreatment effects. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **68-69**, 561-575.

Generalitat de Catalunya 2009. Departament de Territori i Sostenibilitat . *Programa d'actuacions per a la gestió dels fangs residuals generats en els processos de depuració d'aigües residuals urbanes de Catalunya*. Barcelona. Generalitat de Catalunya. Disponible a la web: <http://aca-web.gencat.cat/aca/appmanager/aca/aca?nfpb=true&pageLabel=P3220031761286438578332>

Generalitat de Catalunya (2010). Direcció General de Qualitat Ambiental del Departament de Medi Ambient i Habitatge. Esborrany de l'avantprojecte de llei contra la contaminació odorífera. Juny 2005. Disponible a la web: <http://www20.gencat.cat/docs/dmah/Home/Ambits%20dactuacio/Atmosfera/Contaminacio%20odorifera/Avantprojecte%20de%20llei/avantprojecte.pdf>

Gómez-Pacheco C.V., Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., López-Peñalver, J.J. 2012. Optimization of the preparation process of biological sludge adsorbents for application in water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, **217– 218**, 76– 84.

Gonçalves, M., Sánchez-García, L., de Oliveira Jardim E., Silvestre-Albero, J., Rodríguez-Reinoso, F. 2011. Ammonia Removal Using Activated Carbons: Effect of the Surface Chemistry in Dry and Moist Conditions. *Environmental Science Technology*, **45**, 10605–10610.

Gostelow, P., Parsons, S. A., Stuetz, R. M. 2001. Odour measurements for sewage treatment works. *Water Research*, **35**, 579-597.

Guo, J., Lua, A. C. 2000. Preparation of activated carbons from oil-palm stone chars by microwave-induced carbon dioxide activation. *Carbon*, **38**, 1985-1993.

Gregg, S.J., Sing, S.W. 1969 *Adsorption Surface Area and Porosity*. 2 ed. London. Academic Press.

Harshman, V., Barnette T, 2000 Wastewater odour control: An evolution of technologies. *Water Engineering and Management*, **147**, 34-46.

Hsu, L. y Teng, H. 2000. Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons form bituminous coal. *Fuel Processing Technology*, **64**, 155-166.

Hung-Lung, C., Jiun-Horng, T., Gen-Mu C., Yi-Chun, H. 2002. Adsorption Kinetic Characteristics of H₂S on Activated Carbon. *Adsorption*, **8**, 325- 340.

Hvitved-Jacobsen, T., Vollertsen, J. 2001. Odour formation in sewer networks. Dentro de R. Stuetz, F.B. Frechen (Eds.), *Odours in wastewater treatment-measurement, modelling and control* (1a ed, p.33-65) Cornwall. International Water Association.

Hwang, H.R, Choi, W.J., Kim, T.J., Kim, J.S., Oh, K.J. 2008. The preparation of an adsorbent from mixtures of sewage sludge and coal-tar pitch using an alkaline hydroxide activation agent. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **83**, 220-226.

Inguanzo, M. 2004. Valorización energética y medioambiental de Lodos de EDAR mediante pirólisis. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo.

Inguanzo, Menéndez, J.A., Fuente, E., Pis, J.J. 2001. Reactivity of pyrolysed sewage sludge in air and CO₂. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **58-59**, 943- 954.

Inguanzo, M., Domínguez, A., Menéndez, J.A., Blanco, C.G., Pis, J.J. 2002. On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **63**, 209-222.

Jankowska, H., Swiatkwoski, A. y Choma, J. 1991. Active Carbon. New York: Ellis Horwood.

Jeyaseelan, S., Lu, G.Q. 1996. Development of adsorbent/catalyst from municipal wastewater sludge. *Water Science and Technology*, **34**, 499-505.

Jones, D.A., Lelyveld, T.P., Mavrofidis, Kingman, S.W., Miles, N.J. 2002. Microwave heating applications in environmental engineering: a review. *Resources, Conservation and Recycling*, **34**, 75-90.

Kastner, J.R, Das, K.C., Buquor, Q., Melear, N.D. 2003. Low temperature catalytic oxidation of hydrogen sulphide and methanethiol using wood coal fly ash. *Environmental Science and Technology*, **37**, 2568- 2574.

Kemmer, F.N., Robertson, R.S., Mattix, R.D. 1971. Sewage treatment process. United States Patent (US 3640820).

Kiely, P. 1997. Environmental Engineering. McGraw-Hill, New Cork.

Kim, B. J Park, S. J. 2007. Effects of carbonyl group formation on ammonia adsorption of porous carbon surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, **311**, 311-314.

Le Leuch, L. M., Bandosz, T. J. 2007. The role of water and surface acidity on the reactive adsorption of ammonia on modified activated carbons. *Carbon*, **45**, 568-578.

Lee, W. H., 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.

Lee, W. H., Park, J.S., Sok, J.H. Reucroft, P. J. 2005. Effects of pore structure and surface state on the adsorption properties of nano-porous carbon materials in low and high relative pressures. *Applied Surface Science*, **246**, 77-81.

Llei 3/1998, de la Intervención Intergral de la Administración Ambiental. Publicada en el DOCG del 13 de Marzo de 1998.

Leible, A. Seifert, H., Nieke, E., Fürniss, B. 2002. Processing of sewage sludge for energetic purposes- a challenge for process technology. *Bioprocessing of Solid Waste and Sludge*, **2**, 19-29.

Lillo-Ródenas, M.A., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A. 2003. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH y KOH. An insight into the chemical activation mechanisms. *Carbon*, **41**, 267-275.

Lillo-Ródenas, Ros, A., Fuente, E., Montes-Morán, M. A., Martín, M. J., Linares-Solano, A. 2008. Further insights into the activation process of sewage sludge-based precursors by alkaline hydroxides. *Chemical Engineering Journal*, **142**, 168-174.

Lin, C.H., Hsi, H.C. 1995. Resource recovery of waste fly ash: Synthesis of zeolite-like materials. *Environmental Science and Technology*, **29**, 1109-1117.

Lin, Q.H., Cheng, H., Chen, G.Y. 2012. Preparation and characterization of carbonaceous adsorbents from sewage sludge using a pilot-scale microwave heating equipment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **93**, 113-119.

López-Antón, M.A., Diaz-Somoano, M., Spears, D.A., Martínez-Tarazona, M. R. 2006. Arsenic and selenium capture using fly ashes at low temperature. *Environmental Science and Technology*, **40**, 3947-3951.

Lu, G. Q., Lau, D. D. 1996. Characterisation of sewage sludge-derived adsorbents for H₂S removal. Part 2: Surface and pore structural evolution in chemical activation. *Gas Separation & Purification*, **10**, 103- 111.

Lu, G. Q., Low, J.C.F., Liu, C.Y., Luan, A.C., 1995. Surface area development of sewage sludge during pyrolysis. *Fuel*, **74**, 344-348.

Lu, Z., Maroto-Valer, M.M., Shoberg, H.H. 2010. Catalytic effects of inorganic compounds on the development of surface areas of fly ash carbon during steam activation. *Fuel*, **89**, 3436-3441.

Maroto-Valer, M.M., Lu, Z, Zhang, Y., Tang, Z. 2008. Sorbents for CO₂ capture from high carbon fly ashes. *Waste Management*, **28**, 2320-2328.

Maroto-Valer, M.M., Zhang, Y., Granite, E.J., Tang, Z., Pennline, H.W. 2005. Effect of porous structure and surface functionality on the mercury capacity of a fly ash carbon and its activated sample. *Fuel*, **84**, 105-108.

Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F. 2006. Activated Carbon. Elsevier. London.

Martin, M.J., Balaguer, M.D., Rigola, M. 2002. Enhancement of the activated sludge process by activated carbon produced from surplus biological sludge. *Biotechnology letters*, **24**, 163-168.

Martin, M.J., Serra, E., Ros, A., Balaguer, M.D., 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.

Meeyoo, V., Trimm, D.L. 1997. Adsorption-reaction process for the removal of hydrogen sulphide from gas streams. *Journal Chemical Technology & Biotechnology*, **68**, 411-416.

Méndez, A., Gascó, G., Freitas, M.M.A., Siebielec, G., Stuczynski, T., Figueiredo J.L. 2005. Preparation of carbon-based adsorbents from pyrolysis and air activation of sewage sludges. *Chemical Engineering Journal*, **108**, 169-177.

Menéndez, J.A., Inguanzo, M., Pís, J.J. 2002. Microwave-induced pyrolysis of sewage sludge. *Water Research*, **36**, 3261–3264.

Menéndez, J.A., Domínguez, A., Inguanzo, M., Pis, J.J. 2005. Microwave-induced drying, pyrolysis and gasification (MWDPG) of sewage sludge: Vitrification of the solid residue. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **74**, 406-412.

Menéndez, J.A., Arenillas, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Zubizarreta, L., Calvo, E.G., Bermúdez, J.M. 2010. Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Processing Technology*, **91**, 1-8.

Meredith, R.J., 1998. Handbook of Industrial Microwave Heating. The Institution of Electrical Engineers, London, UK.

Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino. (14 de Diciembre de 2012). Banco Público de Indicadores Ambientales. Residuos. Producción y destino de lodos de instalaciones de depuración. Disponible: http://www.marm.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/informacion-ambiental-indicadores-ambientales/RESLodos_tcm7-164687.pdf

Montes-Morán, M.A. y Menéndez, J.A. 2010. El problema de la gestión de lodos en EDARs. Dentro Carrasco F. y Menéndez J.A. *Nuevos materiales y tecnologías para el tratamiento del agua* (1a ed., p. 101-138). Sevilla: Universidad Internacional del Andalucía.

Namezi, A.B., Jia, C.Q., Allen, D.G. 2010. Production and characterization of lignocellulosic biomass-derived activated carbon. *Water Science & Technology*, **62**, 2637-2646.

Park, S.J. Kim, K.D. 1999. Adsorption behaviours of CO₂ and NH₃ on chemically surface-treated activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, **212**, 186-189.

Park, S.J., Kim K.D. 2005a. Effect of ozone treatment on ammonia removal of activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, **282**, 417-419.

Park, S.J. Kim K.D. 2005b. Ammonia removal of activated carbon fibers produced by oxyfluorination. *Journal of Colloid and Interface Science*, **291**, 597-599.

Petit, C., Karwacki, C., Peterson, G., Bandosz, T. J. 2007. Interactions of ammonia with the surface of microporous carbon impregnated with transition metal chlorides. *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 12705-12714.

Petit, C., Bandosz, T. J. 2007. Role of aluminum oxycations in retention of ammonia on modified activated carbons. *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 16445-16452.

Przepiorski, J., 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**, 679-682.

Querol, X., Alastuey, A., López-Soler, A., Plana, F., Andrés, J.M., Juan, R., Ferrer, P., Ruiz, C.R. 1997. A fast method for recycling Fly Ash: Microwave-Assisted Zeolite Synthesis. *Environmental Science and Technology*, **31**, 2527-2533.

Rio, S., Faur-Brasquet C., Le Coq, L. Le Cloirec P. 2005a. Structure Characterization and adsorption properties of pyrolysed sewage sludge. *Environmental Science and Technology*, **39**, 4249- 4257.

Rio, S., Faur-Brasquet, C., Le Coq, L., Le Cloirec, P. 2005b. Production and characterization of adsorbent materials from an industrial waste. *Adsorption*, **11**, 793-798.

Rio, S., Faur-Brasquet, C., Le Coq, L., Courcoux, P. Le Cloirec, P. 2005c. 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.

Rio, S., Le Coq, L., Faur-Brasquet, C., Le Cloirec, P. 2006. Production of porous carbonaceous adsorbent from physical activation of sewage sludge: application to wastewater treatment. *Water Science and Technology*, **53**, 237-244.

Ros, A., Montes-Morán, M. A., Fuente, E., Nevskaja, D. M., Martín, M. J. 2006a. Dried sludges and sludge-based chars for H₂S removal at low temperature: influence of sewage sludge characteristics. *Environmental Science and Technology*, **40**, 302-309.

Ros, A. 2007. Eliminación de compuestos causantes de olores mediante adsorbentes/catalizadores obtenidos a partir de lodos de depuradora. Tesis Doctoral. Universitat de Girona.

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

Ros A., Lillo-Ródenas M.A., Canals-Batlle, C., Fuente, E., Montes-Morán, M.A., Martín, M.J., Linares-Solano, A. 2007a. A new generation of sludge-based adsorbents for H₂S abatement at room temperature. *Environmental Science and Technology*, **41**, 4375-4381.

Ros, A., Canals-Batlle, C., Lillo-Ródenas, M. A., Fuente, E., Montes-Morán, M. A., Martín, M. J., Linares-Solano, A. 2007b. Sewage sludge as a precursor of adsorbents/ catalyst for environmental applications. *Water Practice & Technology*, **2**, article 19.

Rouquerol, F., Rouquerol, J. Sing, K. 1999. *Adsorption of powders and porous solids*. London: Academic Press.

Sánchez, M.E., Menéndez, J.A., Domínguez, A., Pis, J.J., Martínez, O., Calvo, L.F., Bernad, P.L. 2009. Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge. *Biomass and Bioenergy*, **33**, 933-940.

Sawyer, C.N., McCarty, P.L. 1978. Chemistry for environmental engineering, 3rd edition, Mc Graw-Hill Book company, New York.

Seredych, M., Strydom, C., Bandosz T.J. 2008. Effect of fly ash addition on the removal of hydrogen sulfide from biogas and air on sewage sludge-based adsorbents. *Waste Management*, **28**, 1983-1992.

Serra, E. 2003. Adsorbents a partir de fangs biològics excedents excedents de depuradora mitjançant l'aplicació de micrones: estudi d'obtenció, caracterització i aplicació en fase líquida. Tesis doctoral. Universitat de Girona.

Seredych, Bandosz T.J. 2006. Removal of copper on composite sewage sludge industrial sludge based adsorbents. The role of surface chemistry. *Journal of Colloid and Interface Science*, **302**, 379-388.

Seredych, M., Strydom, C., Bandosz T.J. 2008. Effect of fly ash addition on the removal of hydrogen sulfide from biogas and air on sewage sludge-based adsorbents. *Waste Management*, **28**, 1983-1992.

Shen, W., Guo, Q., Yang, X., Liu, Y., Song, Y., Cheng, J. 2006 Adsorption of Methylene Blue in Acoustic and Magnetic Fields by Porous Carbon Derived from Sewage Sludge. *Adsorption Science & Technology*, **24**, N^o5.

Shin H.C., Kim K., Choi B. 2001 Deodorization Technology at industrial facilities using impregnated activated carbon fiber. *Journal of Chemical Engineering of Japan*; **34**, 401-406.

Smith, K.M., Fowler, G.D., Pullket, S., Graham, N.J.D. 2009. Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications. *Water Research*, **43**, 2569-2594.

Sioukri, E. y Bandosz, T.J. 2005. Enhancement of the performance of activated carbons as municipal odour removal media by addition of sewage-sludge-derived phase. *Environmental Science and Technology*, **39**, 6225- 6230.

Tay, J.H, Chen, X.G., Jeyaseelan, S. Graham, N. 2001a. Optimizing the preparation of activated carbon from digested sewage sludge and coconut husk. *Chemosphere*, **44**, 45-51.

Tay, J.H, Chen, X.G., Jeyaseelan, S. Graham, N. 2001b. A comparative study of anaerobically digested and undigested sewage sludge in preparation of activated carbons. *Chemosphere*, **44**, 53-57.

Tchobonoblos, G., Burton, F.L., Stensel, H.D. 2003. Wasterwater engineering: treatment and reuse, 4th ed. Metcalf and Eddy inc. McGraw-Hill Higher education. New York. USA.

Thostenson, E. T., Chou, T. W. 1999. Microwave processing: Fundamentals and applications. Composites. Part A, *Applied Science and Manufacturing*, **30**, 1055–1071.

Umaña, C. Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes de centrales termoeléctricas de carbón. Tesis doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya.

Vincent, A.J. 2001. Sources of odours in wastewater treatment. Dentro R. Stuetz, F.B. Frechen (Eds.), *Odours in wastewater treatment-measurement, modelling and control* (1a ed, p.69-92) Cornwall. International Water Association.

Vicent, A.J. i Hobson J. 1998. Odour control CIWEM Monographs on Best Practice No.2, Terence Dalton Publishers, London.

Wan, Y., Chen, P., Zhnag, B., Yang, C., Liu, Y., Lin, X., Ruan, R. 2009. *Microwave-assisted pyrolysis of biomass: Catalysts to improve product selectivity. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **86**, 161-167.

Wang X.J., Xu, X.M., Liang, X., Wang, Y., Liu, M., Wang, X., Xia, S.Q., Zhao, J.F., Yin, D.Q., Zhang, Y.L. 2011a. Adsorption of copper (II) onto sewage sludge-derived materials via microwave irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, **192**, 1226-1233.

Wang X.J., Liang, X., Wang, Y., Wang, X., Liu, M., Xia, S.Q., Zhao, J.F., Zhang, Y.L. 2011b. Adsorption of copper (II) onto activated carbons from sewage sludge by microwave-induced phosphoric acid and zinc chloride activation. *Desalination*, **278**, 231-237.

Werhter J., Ogada T. 1999. Sewage sludge combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, **25**, 55-116.

Yang, K., Peng, J., Srinivasakannan, C., Zhang, L., Xia, H., Duan, X. 2010. Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating. *Bioresource Technology*, **101**, 6163-6169.

Zhai, Y.B., Wei, X.X., Zeng, G.M. 2004a. Effect of pyrolysis temperature and hold time on the characteristic parameters of adsorbent derived from sewage sludge. *Journal of Environmental Science- China*, **16**, 683-686.

Zhai, Y.B., Wei, X.X., Zeng, G.M. 2004b. Study of adsorbent derived from sewage sludge for the removal of Cd²⁺, Ni²⁺ in aqueous solution. *Separation Purification Technology*, **10**, 103-111.

Zhang, Y., Lu, Z., Maroto-Valer, M.M., Andrésen, J.M., Shobert, H.H. 2003. Comparison of high-unburned-carbon fly ashes from different combustor types and their steam activated products. *Energy and Fuels*, **17**, 369-377.

Zhang, F.S., Nriagu J.O., Itoh H. 2005. Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge. *Water Research*, **39**, 389-395.

Zhang, X., Hayward, D.O. 2006. Applications of microwave dielectric heating in environment-related heterogeneous gas-phase catalytic systems. *Inorganica Chimica Acta*, **359**, 3421–3433.

OBJETIVOS



2 OBJETIVOS

Esta tesis se centra en dos problemáticas medioambientales: la gestión de residuos y la ocurrencia de malos olores.

Abordando ambas problemáticas, el principal objetivo de la presente tesis es la preparación de adsorbentes a partir de dos residuos, los lodos de depuradora y cenizas volantes, para la retención de dos compuestos causantes de malos olores como son el NH_3 y el H_2S . Estos compuestos están presentes en emisiones localizadas en Estaciones Depuradoras de Agua Residuales (EDARs) y en plantas de tratamiento de lodos.

Este objetivo principal se puede dividir en objetivos más concretos:

- Comparar la eficiencia y estudiar la activación directa de lodos de depuradora y la activación de pirolizados de lodos depuradora con hidróxidos alcalinos mediante dos tipos de calentamiento: convencional y con energía electromagnética (microondas).
- Preparar adsorbentes mediante pirólisis de mezclas de lodos de depuradora y cenizas volantes utilizando energía electromagnética como fuente de calentamiento.
- Caracterizar textural y químicamente los adsorbentes derivados de lodos, y los derivados de lodos de depuradora y cenizas volantes.
- Determinar la efectividad de la técnica de adsorción para la eliminación de H_2S de los adsorbentes procedentes de la pirólisis en horno microondas de mezclas de lodos de depuradora y cenizas volantes.
- Estudiar la capacidad de eliminación de NH_3 de los adsorbentes derivados de lodos de depuradora, así como la influencia de las diferentes propiedades texturales y químicas en el proceso de eliminación. Comparar los resultados obtenidos con carbones activados comerciales y otros resultados encontrados en la bibliografía.

MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES



3 MATERIALES y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

La metodología experimental realizada en esta tesis se puede dividir en 3 bloques principales:

- Preparación y obtención de adsorbentes: bloque en el cual se dan a conocer el origen y las características de los residuos empleados, la metodología usada para la obtención de adsorbentes. Se incluye en esta parte, además, la descripción de una serie de carbones activados, no todos ellos comerciales, seleccionados como materiales de referencia.
- Caracterización de materiales: se describen las técnicas y los equipos empleados para la caracterización de los precursores utilizados y los adsorbentes obtenidos.
- Aplicación de los materiales adsorbentes a la eliminación de compuestos causantes de olores (NH_3 y H_2S): los materiales obtenidos se han empleado para la eliminación de NH_3 y H_2S en una planta piloto de adsorción a escala de laboratorio. En este bloque se explica el funcionamiento y las diferentes partes de la planta.

3.1 Preparación y obtención de adsorbentes

3.1.1 Origen y características de los residuos

Los residuos empleados para la obtención de adsorbentes han sido lodos de depuradora procedentes de dos estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs) de Cataluña: la EDAR de Banyoles-Terri y la EDAR de Lloret de Mar. Además, se han empleado cenizas volantes procedentes de la combustión de carbón y biomasa en la central térmica de Tilbury (Reino Unido).

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 rotatorio VOMM. Dicha EDAR trata las aguas residuales procedentes de los municipios de Banyoles, Cornellà de Terri, Porqueres y Camós, todos ellos cercanos a la EDAR. En la Figura 3.1 se presenta el diagrama de flujo de la EDAR de Banyoles-Terri.

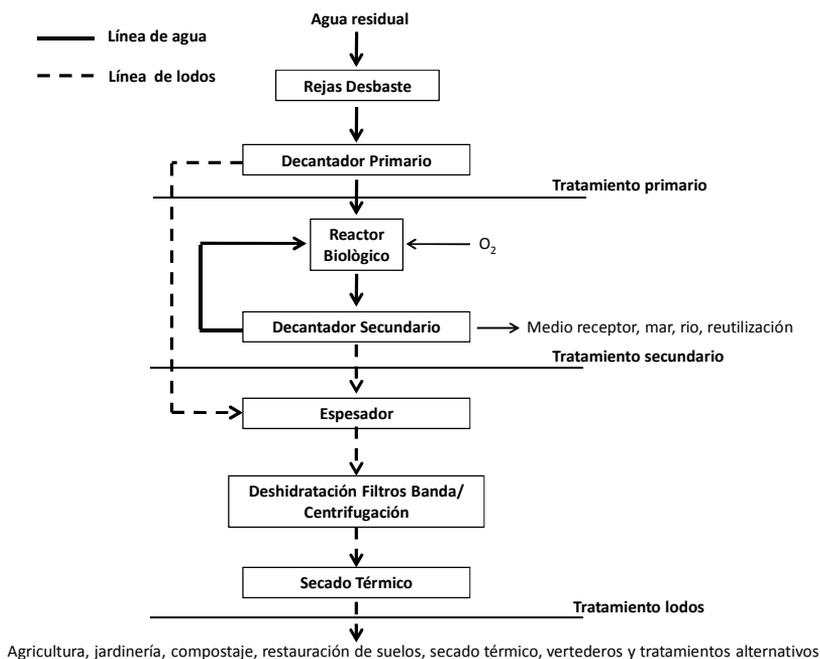


Figura 3.1. Diagrama de flujo de la EDAR de Banyoles-Terri.

El otro lodo empleado corresponde al de la EDAR de Lloret de Mar (SL). Tal y como se indica en el correspondiente diagrama de flujo (Figura 3.2), los lodos han sido estabilizados y acondicionados químicamente con Ca(OH)_2 y FeCl_3 , y deshidratados mediante filtros prensa.

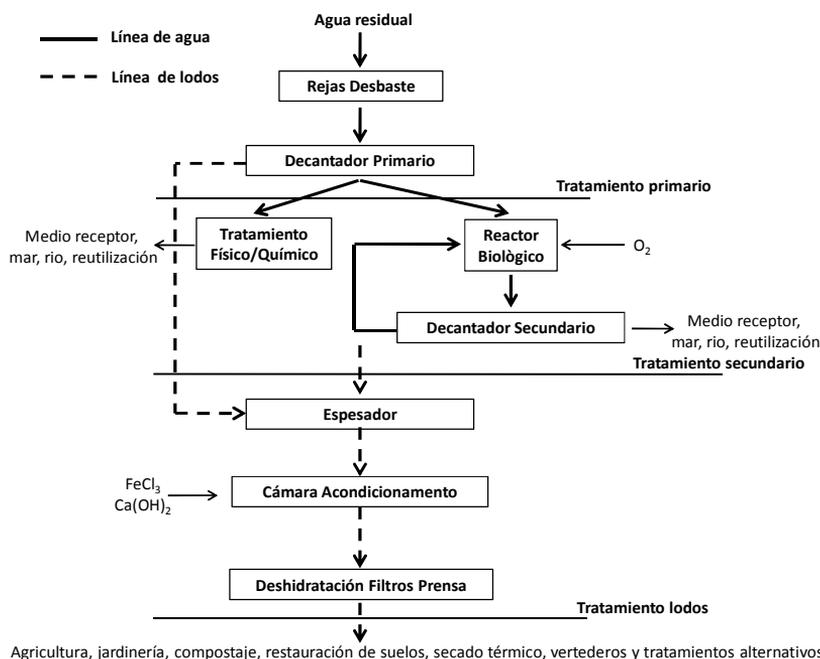


Figura 3.2. Diagrama de flujo de la EDAR de Lloret de Mar.

Las cenizas volantes (FA) proceden de la central térmica de Tilbury, situada en la orilla norte del río Támesis, al este de Londres (Reino Unido). Primeramente hubo una central térmica de gasoil (Tilbury A) que tenía una capacidad de generación de 360 megavatios (MW) y estuvo en activo durante 25 años. En 1968 la estación de Tilbury B entró en funcionamiento, la cual combina la combustión de carbón y biomasa, proceso denominado cocombustión (*cofiring*, en inglés). Tiene una capacidad de generación de 1428 MW, electricidad suficiente para satisfacer las necesidades de 1,4 millones de personas. Estas centrales generan dos tipos de residuos:

- i) hollines de la combustión, PFA, (del inglés *Pulverised Fuel Ash*): partículas sólidas de tamaño muy pequeño que contienen la fracción carbonosa que no se ha aprovechado en la combustión.
- ii) escorias de la combustión, FBA, (del inglés *Furnace Bottom Ash*), residuo de la calcinación del carbón y la biomasa que se almacenan en el fondo del horno.

En esta tesis las FA utilizadas proceden de los hollines de la combustión de la central térmica de Tilbury B.

La toma de muestra de los diferentes residuos se realizó durante un período aproximado de un mes, teniendo especial cuidado que durante el tiempo de muestreo no hubiera períodos atípicos de funcionamiento de las EDARs o la central térmica. Las principales características químicas de los residuos utilizados como precursores se muestran en la Tabla 3.1. Como se puede observar, se parte de residuos muy heterogéneos, con pHs básicos, osobre todo el lodo SL, y con composiciones químicas muy diferentes que incluyen tanto materia orgánica como inorgánica.

Tabla 3.1. Propiedades químicas de los residuos empleados (SB, SL y FA).

	SB	SL	FA
Contenido humedad (%)	7.3	6.5	1.5
pH	8.1	11.2	8.5
Contenido cenizas (% peso)	31.2	40.9	51.7
Análisis Elemental (% en peso)			
C	31.4	27.9	28.7
N	4.4	1.5	1.0
H	4.8	4.3	0.3
S	1.0	0.2	0.1
O	21.5	24.0	1.2
Elementos seleccionados (mgg⁻¹)			
Si	56.3	28.3	266.3
Fe	10.5	40.2	27.6
Ca	38.3	205.6	15.4
Al	11.5	6.5	22.2
P	24.1	5.8	1.5
Na	3.5	0.9	6.1
K	5.8	1.5	9.2
Mg	4.3	4.3	2.8

3.1.2 Obtención de los adsorbentes

3.1.2.1 Obtención de adsorbentes en horno eléctrico

Los experimentos en horno eléctrico se han llevado a cabo con los lodos procedentes de las dos EDARs seleccionadas, SB y SL. Las muestras de lodos se molieron y se tamizaron para obtener un rango de tamaño de partícula entre 0.4-2 mm.

Los lodos pirolizados, SB-P y SL-P, se prepararon en un horno tubular Carbolite (CTF 12/65/550). Aproximadamente unos 20 gramos de muestra seca (SB o SL) se pusieron en una navecilla de alúmina y el horno se calentó hasta 700°C con una rampa de temperatura de 5°Cmin⁻¹ con un flujo de nitrógeno de 250 mLmin⁻¹. La temperatura máxima se mantuvo durante 30 min. A continuación las muestras se dejaron enfriar en atmósfera inerte hasta temperatura ambiente. Parte de estas muestras se lavaron con HCl 5 M y sucesivos lavados de H₂O hasta pH constante. Estos materiales fueron etiquetados con el sufijo-AW.

El esquema del proceso de obtención de adsorbentes con horno eléctrico se muestra en la Figura 3.3.

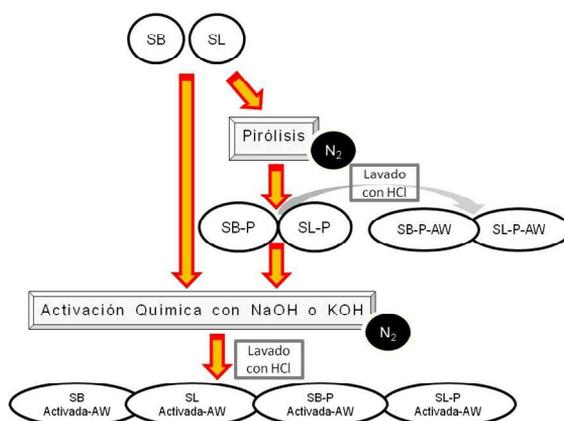


Figura 3.3 Esquema del proceso de obtención de los adsorbentes en horno eléctrico.

Los lodos secos (SB, SL) y los pirolizados (SB-P y SL-P) se utilizaron como precursores para llevar a cabo la activación a 700 °C con hidróxidos alcalinos (NaOH o KOH) mediante mezcla física, la cual consiste en mezclar hidróxido sódico o potásico en polvo con el precursor en proporción 1:1 en peso. A continuación la mezcla es tratada con un flujo de N₂ de 500 mLmin⁻¹ en un horno horizontal Carbolite mencionado arriba con una rampa de temperatura de 5 °Cmin⁻¹, y con un tiempo de recocido de 30 min. El proceso se completa con un lavado con HCl y sucesivos lavados con H₂O hasta pH constante. Los materiales fueron etiquetados de la siguiente forma: SB-AGN-AW correspondiente al lodo SB, activado con NaOH (AGK indicaría KOH como agente activante) y AW se refiere al lavado final con ácido y agua.

3.1.2.2 Obtención de adsorbentes en horno de microondas en planta piloto

Los adsorbentes obtenidos con el dispositivo experimental que se presenta en la Figura 3.4 se han preparado mezclando el lodo SB con diferentes proporciones de FA. La planta utilizada para la preparación de estos adsorbentes permitía tratar hasta 3 kg de residuos en función del reactor utilizado. En este caso se utilizó un reactor tubular de vidrio cuya parte inferior y lateral se cubría con lana de vidrio. El lodo SB y las diferentes proporciones de FA se mezclaban físicamente.

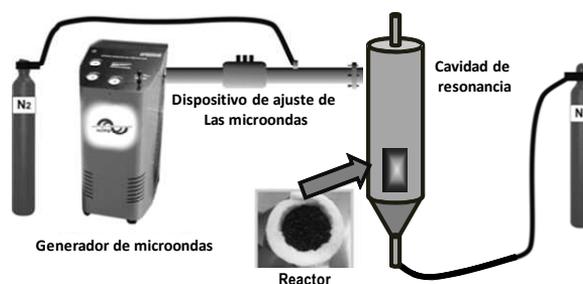


Figura 3.4. Esquema del dispositivo experimental utilizado para la obtención de los adsorbentes en horno de microondas en planta piloto.

Tal y como se observa en el esquema anterior (Figura 3.4), la planta piloto consta de un generador de microondas de 6 kW (HF Dielectric Heater FDU 543VD-02), que operaba con una frecuencia de 2.45 GHz. Este generador se encuentra conectado a la cavidad de resonancia mediante una guía de onda, la cual contiene un dispositivo manual de ajuste de las microondas. En la guía de ondas se encontraba conectada una bala de N₂ para evitar la llegada de partículas al generador de microondas. En la cavidad de resonancia se colocaba el reactor, que también estaba conectado a una bala de N₂ para llevar a cabo la pirólisis en atmósfera inerte.

El esquema de la obtención de los adsorbentes con este sistema se muestra en la Figura 3.5. Los adsorbentes se prepararon con una potencia de radiación de 1.5 kW durante 15 minutos. En cada experimento se emplearon 160 gramos de mezcla, con distintas proporciones de FA (del 10, 20 o 30 % en peso). La

nomenclatura de las muestras corresponde a la letra N seguida del número 10, 20, 30 en función del porcentaje en peso de FA utilizado en la mezcla.

Uno de los experimentos se llevó a cabo con el doble de potencia, 3 kW, durante 7.5 min, y la proporción de FA utilizada fue del 30%. Este adsorbente fue etiquetado con la letra D en su nomenclatura, N30D, y su posterior lavado con ácido da lugar al N30D-AW.

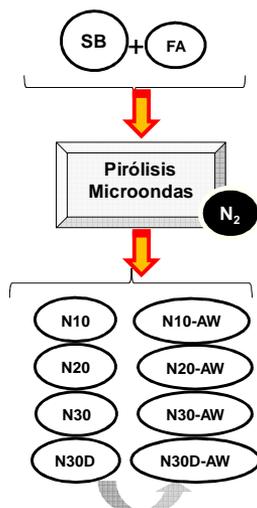


Figura 3.5 Esquema del proceso de obtención de los adsorbentes en horno de microondas en planta piloto.

Parte de las muestras obtenidas mezclando SB con distintas proporciones de FA se lavaron con HCl 5 M y, posteriormente, con agua destilada hasta pH constante. Estos materiales fueron etiquetados con el sufijo-AW. (Figura 3.5.)

3.1.2.3 Obtención de adsorbentes en horno de microondas en planta de laboratorio

Como en el caso de los experimentos en horno eléctrico, los precursores utilizados con este sistema son los dos lodos procedentes de las dos EDARs seleccionadas, SB y SL, y sus respectivos pirolizados SB-P y SL-P preparados en horno eléctrico (véase más arriba). El esquema del proceso de obtención de adsorbentes con horno de microondas en planta piloto a escala de laboratorio se muestra en la Figura 3.6. Esta planta permitía tratar cargas de hasta 10 gramos de mezcla.

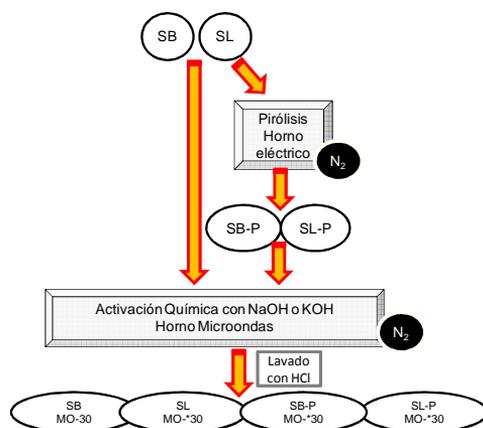


Figura 3.6. Esquema del proceso de obtención de los adsorbentes en horno de microondas en planta de laboratorio.

Los precursores seleccionados se mezclaron mediante mezcla física con hidróxidos alcalinos en polvo, NaOH o KOH, en proporción 1:1. La mezcla se introdujo en una navicilla de Alúmina que a su vez fue colocada en un tubo de cuarzo de 30 mm de diámetro con el apoyo de una capa de lana de cuarzo. El tubo se tapó por ambos extremos con unos tapones de goma perforados que permitían el paso de un flujo de N_2 de 500 mLmin^{-1} para mantener una atmósfera inerte durante los experimentos. El tubo de cuarzo tenía un agujero en el centro para permitir la entrada de un termopar con el cual, se medía la temperatura. La señal de este termopar se utilizó para programar la rampa de temperatura y limitar la temperatura final de tratamiento, a través de un controlador acoplado a un horno de microondas convencional (cabina multimodo) con una potencia máxima de 900 W. Todos los materiales son transparentes a las microondas a excepción del termopar. Una fotografía de montaje experimental empleado se muestra en la Figura 3.7.



Figura 3.7. Interior del horno microondas empleado.

Se calentaron las diferentes mezclas hasta una temperatura de 700°C y el tiempo de recocido fue de 30 minutos. En el caso de la activación con KOH se prepararon materiales con tiempos de recocido inferiores, de 5 y 15 minutos. Para evitar subidas bruscas de temperatura se dio un punto de consigna en el horno de microondas para que trabajara a la mitad de su potencia máxima (450 W). El proceso se completó con un lavado con HCl y sucesivos con H₂O hasta pH constante. Los materiales fueron etiquetados de la siguiente forma: SB-MO-K30 correspondiente al lodo SB, activado en horno de microondas (MO) con KOH (N indicaría NaOH como agente activante) y 30 se refiere al tiempo de recocido, que también puede ser de 5 ó 15 minutos en el caso de activaciones llevadas a cabo con KOH.

3.1.3 Carbones activados de referencia

Tal y como se ha comentado al inicio de este capítulo, se han empleado carbones activados como materiales de referencia. Los carbones activados seleccionados son tres: dos comerciales: Centaur®, Westvaco-A1100 (WV-A100); y uno no comercial, Antracita Activada (AA). Algunas de las propiedades más relevantes de estos carbones se presentan en la Tabla 3.2.

El Centaur® HSV es un carbón activado bituminoso tratado con urea a baja temperatura, seguido de una activación a 800 °C, lo que conduce a la introducción de especies nitrogenadas básicas en la matriz de carbón (Matviya y Hayden, 1994). 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). Este carbón activado es catalíticamente activo y es capaz de oxidar el H₂S en sulfatos solubles en fase acuosa. Como resultado, la capacidad de eliminación del H₂S puede ser restablecida lavando el carbón activado con agua. Alternativamente, el carbón agotado puede ser regenerado térmicamente (*Anexo II, más detalles Centaur® HSV*).

Tabla 3.2. Propiedades destacadas de los carbones activados de referencia.

	Centaur ^{®e}	WV-A100 ^e	AA
pH	7.7	6.6	2.7
S _{BET} ^a (m ² g ⁻¹)	851	1757	1494
V _{DR} N ₂ ^b (cm ³ g ⁻¹)	0.43	0.67	0.64
V _{DR} CO ₂ ^c (cm ³ g ⁻¹)	0.33	0.36	0.48

^a Área superficial BET calculada a partir de los datos de adsorción de N₂

^b Volumen de microporos obtenido aplicando la ecuación de Dubinin-Raduskevich (DR) a los datos de adsorción de N₂

^c Volumen de microporos más estrechos obtenido aplicando la ecuación de Dubinin-Raduskevich (DR) a los datos de adsorción de CO₂

^e Carbones Activados comerciales (Anexo 2)

El carbón Westvaco A1100 10x25 (WVA1100) es un carbón derivado de madera activado con H₃PO₄. Este carbón ha estado diseñado especialmente para la recuperación de los vapores emitidos por la gasolina (*Anexo II, más detalles WV-A1100*).

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. La rampa de calentamiento fue de de 5 °Cmin⁻¹ hasta una temperatura máxima de 730 °C. El tiempo de recocido fue de 1 h. El flujo de N₂ utilizado fue de 250 mLmin⁻¹. Este material ha sido proporcionado por el grupo de investigación Materiales Carbonosos y Medio Ambiente de la Universidad de Alicante (Lillo-Ródenas *et al.*, 2001).

3.2 Caracterización de los adsorbentes

3.2.1 Adsorción física de gases (N₂ a -196 °C)

El uso de medidas de adsorción física de gases en la determinación del área superficial y la distribución de tamaños de poros de una gran variedad de materiales sólidos está muy extendido.

La adsorción física ha sido definida como el enriquecimiento (adsorción) o empobrecimiento (desorción) de uno o más componentes en una capa interfacial. La adsorción física o fisorción, que debe distinguirse de la quimisorción, es un fenómeno general y ocurre siempre que un gas se pone en contacto con un sólido. El gas realmente adsorbido por el sólido o adsorbente,

se denomina adsorbato, usándose el término adsorbible para el gas capaz de ser adsorbido.

La porosidad es una característica de gran interés en materiales adsorbentes. 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 (Rouquerol *et al.*, 1999). En función del tamaño:

- microporos: poros con un ancho menor de 2 nm,
- mesoporos: poros con un ancho comprendido entre 2 y 50 nm,
- macroporos: poros con un ancho superior a 50 nm.

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. En las primeras se cuantifica la porosidad, determinándose, a cada presión relativa, el aumento de peso sufrido por el adsorbente como consecuencia de la adsorción. En las técnicas volumétricas, se introduce una cantidad de gas a una presión determinada y se determina la cantidad adsorbida mediante la medida de la disminución de la presión en el sistema.

La determinación experimental de la isoterma de adsorción consiste en medir la cantidad de gas adsorbido a la presión de equilibrio del gas a temperatura constante y a distintos valores de presión parcial del adsorbato. El número de moles de gas adsorbido viene dado por la siguiente expresión:

$$n = f(P/P_0)_{T, gas, sólido} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

donde n es la cantidad de gas adsorbido, P es la presión del gas, P_0 es la presión de saturación del adsorbato puro a la temperatura de la medida, y T es la temperatura.

Se pueden distinguir 6 tipos de isotermas de adsorción:

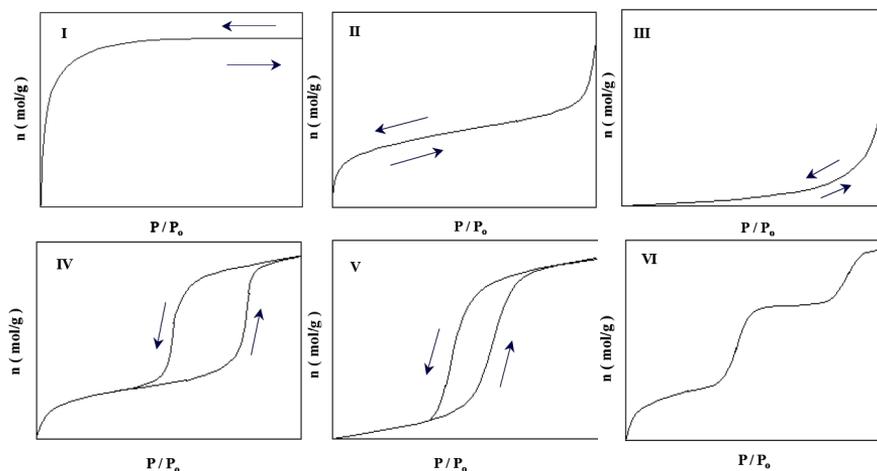


Figura 3.8. Isotermas de adsorción.

- La isoterma tipo I: Es típica de sólidos microporosos (por ej., carbones activados) y de sistemas en los que ocurre una quimisorción gas/metal. Se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas.
- La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como negros de carbón.
- La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es débil. Es poco común. Ejemplo: adsorción de agua en negros de carbón grafitizados.
- La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Se caracteriza por la presencia de un ciclo de histéresis que corresponde a la condensación capilar en los mesoporos. La parte inicial corresponde a una adsorción en monocapa-multicapa de forma similar a las isotermas de tipo II.
- La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico. Presenta un ciclo de histéresis asociado a la condensación capilar en los mesoporos. Es muy poco frecuente.
- La isoterma tipo VI. Este tipo de adsorción en escalones ocurre en sólidos con una superficie no porosa muy homogénea. Ejemplo:

adsorción de gases nobles en carbón grafitizado y en los materiales denominados *metalorganic frameworks* (MOFs).

Existen varias teorías para el análisis de los datos de adsorción en sólidos microporosos. El método de Brunauer, Emmett y Teller (BET) aplicado a las isotermas de adsorción de N₂ a -196°C se ha convertido en el procedimiento estándar más utilizado en la determinación del área superficial de sólidos (Brunauer *et al.* 1938, Brunauer 1970).

La teoría BET es un modelo semiempírico que supone la adsorción en multicapas, sin limitación en el número de capas de gas que se puedan adsorber. Por otro lado, se asume que la primera capa interacciona con el sólido con un calor de adsorción determinado, mientras que las siguientes interaccionan entre sí con un valor equivalente al calor de condensación.

Una de las formas en que se puede linealizar la ecuación de BET es:

$$\frac{P/P_0}{n(1 - \frac{P}{P_0})} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \frac{C-1}{n_m \cdot C} \frac{P}{P_0} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

donde P es la presión del adsorbato, P₀ es la presión de saturación del adsorbato, n es la cantidad adsorbida a la presión P, 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 $\frac{P/P_0}{n(1 - \frac{P}{P_0})}$ vs P/P₀ permite determinar la pendiente y la

ordenada en el origen, y a partir de sus valores, obtener los parámetros: 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, ($0,162 \text{ nm}^2$ para el N_2) y N_a es el número de Avogadro.

La ecuación de Dubinin-Radushkevich (Dubinin 1979, Dubinin 1996) 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 adsorbato.

El equipo utilizado para el cálculo del área superficial de las muestras ha sido un Micromeritics ASAP 2420, equipado con una bomba turbomolecular de alto vacío (Figura 3.9).

Las muestras se desgasificaron previamente a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 18 horas. El ASAP 2420 utiliza transductores de presión de un mínimo de 10 mmHg , y el N_2 utilizado tiene una pureza del 99.999% .



Figura 3.9. Micromeritics ASAP 2420.

3.2.2 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. Los rayos X

se producen al bombardear 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 del átomo del ánodo. 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:

$$h\nu_{k\alpha} = E_l - E_k \quad \text{Ecuación 3.5}$$

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

$$h\nu_{k\beta} = E_m - E_k \quad \text{Ecuación 3.6}$$

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 de 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 en un cristal, difracte un haz de rayos X incidentes, se conoce con el nombre de ecuación de Bragg:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad \text{Ecuación 3.7}$$

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

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 mayor de materia más importante, lo que aumenta la intensidad de los haces reflejados que serían, entonces, 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, , 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 tamaño

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 mitad de la altura 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 bajo estudio han sido caracterizados mediante la técnica de difracción de rayos X de polvo cristalino, utilizando un difractómetro Bruker D8 Advance con una fuente de radiación de $\text{CuK}\alpha$ equipado con monocromador de grafito y patrón interno de silicio en polvo. Está equipado además con un espejo Göebel, con una configuración de θ - 2θ y radiación de haz paralelo. Las muestras, una vez molidas, se colocaron en el portamuestras. El escaneado de la muestra se llevó a cabo con una velocidad de barrido de 2θ de 0.02° cada 6 s.



Figura 3.10. Fotografía del Difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance empleado.

Para cada muestra se han obtenido dos difractogramas, empleando una porción diferente en cada una de las medidas, 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 *del Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

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

La técnica de ICP-AES es una técnica analítica que permite el análisis simultáneo de varios elementos y que se caracteriza por su precisión y su sensibilidad. El

ICP-AES está especialmente indicado 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 (Garbino y Taylor, 1979) este método fue el que se seleccionó primeramente por la agencia ambiental americana (US EPA, Environmental Protection Agency) para el análisis de las aguas residuales (U.S. EPA, 1979).

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 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 3.9 se 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 2 kW. 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 3.11.

La temperatura del plasma 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 3.11. La velocidad de flujo de esta

corriente es de 10 a 15 Lmin⁻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 de 7.000 a 10.000 °C, que permiten la desolvatación, atomización y excitación de la muestra.

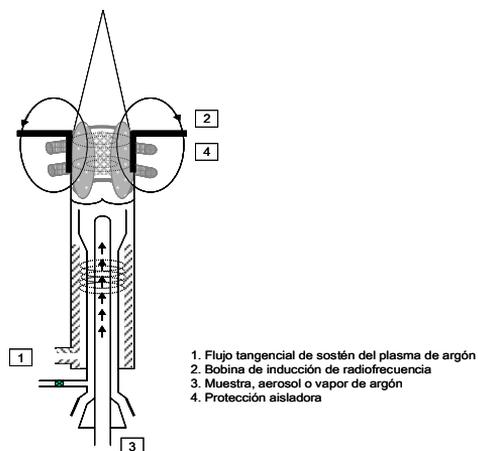


Figura 3.11. Esquema de la fuente de plasma acoplada por inducción.

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 3.12.

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 nm), Zn (202.551 nm) y P (214.914 nm).



Figura 3.12. Fotografía del dispositivo de ICP-AES empleado en el estudio.

Las muestras previamente al análisis han sido digeridas mediante un digestor de microondas ETHOS PLUS con control de temperatura (Figura 3.12).



Figura 3.13. Fotografía del digestor de microondas utilizado en la digestión ácida de las muestras.

Para la digestión se pesaron 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 alcanzar 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.

3.2.4 Medición de las propiedades dieléctricas

La medición de las propiedades dieléctricas de un material requiere técnicas especializadas ya que varía en función de la frecuencia, la temperatura, composición y densidad del material (Metaxas y Meredith, 1993). Existen diferentes métodos disponibles para la medida de las propiedades dieléctricas. Las cavidades cilíndricas resonantes son consideradas las técnicas más apropiadas para la mayoría de las frecuencias de microondas aplicables en la industria. En esta tesis se realizaron mediciones de las propiedades dieléctricas del lodo SB y de las cenizas volantes (FA) a una frecuencia de 2450 MHz usando la técnica de la cavidad cilíndrica resonante.

3.2.4.1 Técnica de la cavidad cilíndrica resonante

Este método se basa en la perturbación del campo electromagnético de una cavidad resonante mediante la inserción de la muestra que se desea analizar. Se ha utilizado ampliamente para la medición de las propiedades dieléctricas de los materiales con bajos factores de pérdida (ϵ'') (Meredith, 1998). La relativa sencillez de su diseño y su exactitud inherente motivó a muchos investigadores a utilizar esta técnica para diferentes materiales (Robinson *et al.*, 2010).



Figura 3.14. Fotografía de la cavidad de perturbación usada para las mediciones de las propiedades dieléctricas.

Una cavidad se define como una región dieléctrica completamente rodeada por paredes conductoras. Se dice que una cavidad resuena cuando la energía eléctrica y la energía magnética almacenadas son iguales. Las frecuencias en las que este efecto se produce se llaman los modos de frecuencia de resonancia. Durante la resonancia, la energía se disipa en las paredes de la cavidad vacía. Esta disipación da lugar al factor de calidad (Q) de la cavidad (la proporción entre la energía total almacenada y la energía disipada por ciclo), que es una medida directa de la pérdida de energía. La inserción de una muestra en la cavidad altera las características de disipación de energía de la cavidad, así como la frecuencia de resonancia. El conocimiento de estas alteraciones permite estimar las propiedades dieléctricas de la muestra. La técnica de la cavidad cilíndrica resonante se basa en esta teoría de la perturbación, la cual supone que el cambio en la energía almacenada en la cavidad cuando está vacía y en presencia de la muestra es muy pequeña. Esto significa que los campos electromagnéticos en la cavidad en ambas condiciones son aproximadamente

iguales (Klein *et al.*, 1993). Por lo tanto, las propiedades dieléctricas de un material se pueden determinar a partir de estos cambios en la frecuencia y en el factor Q de la cavidad antes y después de la inserción de la muestra, utilizando las ecuaciones que Maxwell desarrolló a partir de la teoría de perturbaciones:

$$\epsilon' = 1 + 2 \times J_1^2(X_{l,m}) \times \frac{V_c}{V_s} \times \frac{f_0 - f_s}{f_0} \quad \text{Ecuación 3.9}$$

$$\epsilon'' = J_1^2(X_{l,m}) \times \frac{V_c}{V_s} \times \left(\frac{1}{Q_s} - \frac{1}{Q_o} \right) \quad \text{Ecuación 3.10}$$

donde V_c es el volumen de la cavidad, V_s es el volumen que ocupa la muestra, f_0 es la frecuencia de resonancia en vacío (Hz), f_s es la frecuencia de resonancia de la cavidad y la muestra (Hz), Q_s es el factor de calidad de la cavidad y de la muestra, y Q_o es el factor de calidad de la cavidad vacía.

3.2.5 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 1 h. El contenido de cenizas se calcula por diferencia de peso entre la muestra inicial y final.

3.2.6 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 resultante.

3.2.7 Análisis elemental

El análisis elemental de un material consiste en la determinación de su contenido en C, H, N, S y O. Para su realización, se ha utilizado un equipo LECO CHNS932 acoplado a un horno LECO VTF 900 para la determinación directa (no por diferencia) del oxígeno presente en la muestra.

3.2.8 Análisis Termogravimétrico

El análisis térmico se define como un conjunto de métodos basados en la medida de la variación de una propiedad física o química de una sustancia en función de la temperatura. Uno de esos métodos lo constituye el análisis termogravimétrico, también conocido con el nombre de termogravimetría (TGA, *thermogravimetry analysis*) y el método derivativo correspondiente (DTG, *derivative thermogravimetry*). En TGA se miden los cambios de masa que experimenta la muestra en función de la temperatura o del tiempo, ya sean estos debidos a transformaciones físicas o químicas. Otra manera de representar los datos es DTG donde se muestra la velocidad de cambio de masa en función de la temperatura (dm/dT). Entre sus aplicaciones están la caracterización de la estabilidad térmica de un material, la determinación de la estequiometría de una reacción o estudios cinéticos de sus transformaciones.

La representación del cambio de peso frente a la temperatura (o el tiempo) constituye la curva termogravimétrica o curva TG. Por convenio, el peso se representa en ordenadas, decreciendo hacia abajo, y la temperatura en abscisas, aumentando de izquierda a derecha.

El análisis térmico diferencial DTA (*differential thermal analysis*), que mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material inerte, nos aporta información acerca de la naturaleza energética de los cambios sufridos por la muestra, es decir, si el proceso que ha tenido lugar es exotérmico o endotérmico.

Existen diversos factores que influyen en los experimentos termogravimétricos, que podemos dividir en instrumentales y en aquellos debidos a las características de la propia muestra sometida a estudio. Dentro del primer grupo, algunas de las variables a tener en cuenta son la velocidad de calentamiento del horno, la naturaleza y el flujo de gas empleado, la geometría y composición de la navicilla de la muestra, etc., muchas de las cuales son constantes cuando los experimentos se realizan en la misma termobalanza. En el segundo se incluyen variables tales como la naturaleza y cantidad de muestra,

tamaño de partícula, grado de empaquetamiento de la muestra, solubilidad y difusividad de los gases que se desprenden a través de la muestra, conductividad térmica etc.

El instrumental utilizado para el análisis térmico es una termobalanza de TA Instruments (TGA Q5000IR) (Figura 3.15)



Figura 3.15. Fotografía del termobalanza TGA Q 5000IR.

En esta tesis este análisis se ha usado para estudiar las muestras agotadas con H₂S. En cada medida se han usado 200 mg de muestra. La rampa de temperatura utilizada fue de 10 °Cmin⁻¹ hasta 600 °C en atmósfera de N₂.

3.3 Aplicación de los adsorbentes a la eliminación de NH₃ y H₂S

3.3.1 Dispositivo experimental para la retención de H₂S y NH₃

En este apartado se va a explicar el funcionamiento de la planta de adsorción de H₂S y NH₃ utilizada para la evaluación a escala de laboratorio de los adsorbentes obtenidos a partir de residuos, la cual está esquematizada en la Figura 3.16. Todos los ensayos dinámicos de adsorción se llevaron a cabo a una temperatura controlada de 25 ± 2 °C.

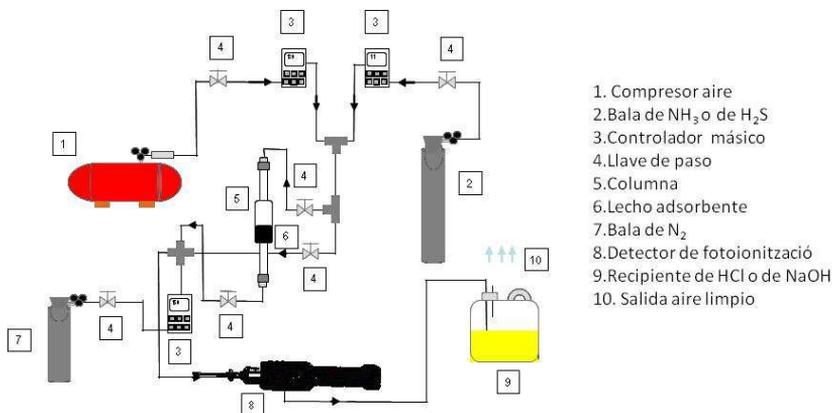


Figura 3.16. Esquema de la planta piloto utilizada para llevar a cabo los experimentos de adsorción de NH₃ y H₂S.

El sistema experimental se puede dividir en tres partes:

-Sistema de alimentación: El gas sintético utilizado se ha obtenido mezclando las proporciones adecuadas de NH₃ o H₂S (procedente cada uno de su respectiva bala certificada de 10.000 ppm(v/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 máscicos (Alicat Scientific modelo: MC-500SCCM-D, y Aalborg-GFC17) con el fin de mantener un flujo total constante de 150 mLmin⁻¹.

Con el NH₃ se trabajó a concentraciones de entre 50 y 300 ppm(v/v), y con el H₂S a concentraciones de 100 ppm(v/v).

-Sistema de reacción: El sistema de reacción consiste en un lecho fijo operado en sentido descendente, empaquetado en una columna de 7 mm de diámetro interno. En el caso de los ensayos con NH₃ el lecho de adsorción está compuesto de 250 mg de adsorbente y 1 g de bolitas de cristal 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., En los ensayos con H₂S se utilizaron solamente 500 mg de adsorbente (no fue necesario el uso de relleno adicional).

-Sistema analítico de medida: la concentración de NH₃ se ha determinado mediante un detector de fotoionización (Phocheck + 3000 o Phocheck + 5000, Ion

Science Ltd.). Ambos dispositivos tienen el mismo funcionamiento: el gas a analizar (1) entra en la cámara de la lámpara emitiendo fotones (ilustrados en la Figura 3.15 como flechas) con una elevada energía UV. Para la detección de la molécula, identificada como (XY) en la Figura 3.15, es esencial la fotoionización de la misma (2), que ocurre cuando un fotón es absorbido (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); de esta manera se puede amplificar y visualizar la señal. Aparte, los detectores utilizados disponen 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 3.17. Los detectores de fotoionización empleados en esta tesis se calibraron diariamente con un patrón de 100 ppm v/v de isobutileno.

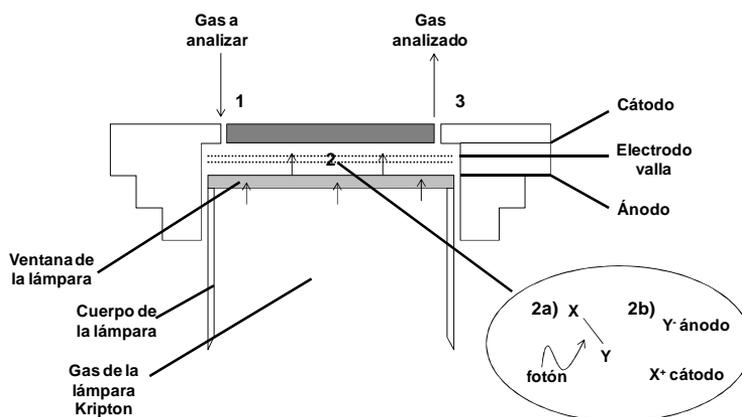


Figura 3.17. Esquema del funcionamiento del detector de fotoionización utilizado.

El dispositivo tiene una lámpara de Kriptón que opera de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Con este tipo de lámpara, se pueden detectar compuestos que presenten un Potencial de Ionización (PI) inferior a 10.6 eV. El PI del NH_3 es de 10.18 eV.

En los tests dinámicos de adsorción de H₂S la concentración del adsorbato se ha monitorizado con un cromatógrafo de gases de Varian modelo CP-4900 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). El cromatógrafo está equipado con una columna PPQ de 10 m. Es una columna polimérica de estireno-divinilbenceno para el análisis de alcoholes, ácidos grasos libres, glicoles, compuestos halogenados, hidrocarburos (C1-C9), cetonas, disolventes, y compuestos sulfurados. El gas portador utilizado para este método fue Helio. El inyector se fijó a una temperatura de 110 °C, la temperatura del horno a 45 °C y la presión a 1.5 bar. Con este método era posible determinar la concentración de H₂S y la de SO₂ si éste se generaba como subproducto de la oxidación del H₂S en el lecho adsorbente. La calibración del sistema se ha realizado mediante la preparación de patrones de H₂S y SO₂ a partir de 2 balas certificadas. Los patrones se han preparado en dilución con nitrógeno, utilizando un sistema de mezclas de gases (Enviro-nics; Series 4000). Cada patrón se ha inyectado como mínimo por triplicado, y con la media se ha realizado la recta de calibrado (*Anexo II rectas de calibrado*).

3.3.2 Determinación de la capacidad de eliminación o adsorción

La capacidad de eliminación de los diferentes materiales estudiados (x/M, en mg de contaminante por g de adsorbente), se ha calculado a partir de la curva de ruptura obtenida en cada una de las pruebas de adsorción realizadas. Para la obtención de las curvas se ha operado la columna hasta su agotamiento, es decir, hasta que la concentración del contaminante, ya sea NH₃ o H₂S, a la salida del reactor se igualaba a la concentración a la entrada del reactor ($[C]_s = [C]_e$). Como resultado del seguimiento en el tiempo de la concentración de salida de la columna se han determinado las curvas de ruptura (Figura 3.18).

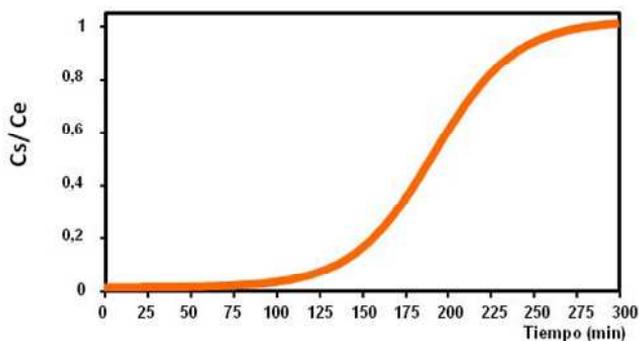


Figura 3.18. Ejemplo de una de las curvas de ruptura obtenidas con el sistema experimental.

A partir de la integración del área situada por encima de la curva de ruptura obtenida, se ha determinado la capacidad de eliminación (x/M), en mg de NH_3 o H_2S por g de adsorbente, de cada material estudiado, a partir de la ecuación 3.12.

$$\left(\frac{x}{M}\right) t_{\text{exh}} = \frac{Q \cdot MW}{w \cdot V_M} \cdot \left(C_0 \cdot t_{\text{exh}} - \int_0^t c(t) dt \right) \quad \text{Ecuación 3.11}$$

donde Q es el flujo de entrada en la columna ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$), w es el peso del adsorbente que se ha colocado en la columna (g), MW es el peso molecular del contaminante utilizado en la prueba de adsorción (g mol^{-1}), V_M es el volumen molar del gas a temperatura ambiente ($22,4 \text{ mL mmol}^{-1}$), C_0 es la concentración de contaminante a la entrada de la columna (ppm (v/v)) y $C(t)$ es la concentración de contaminante a la salida de la columna (ppm (v/v)), y, finalmente, t es el tiempo de saturación del lecho (s).

En alguno de los materiales obtenidos se observó que había una actividad catalítica constante, es decir, durante más de 48 horas no se detectaba ninguna modificación en la concentración de SO_2 i/o H_2S . a la salida del reactor En estos casos se optó por parar los experimentos y calcular la capacidad de eliminación de H_2S a las 48 horas posteriores al inicio del test de adsorción. 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

durante las 48 horas posteriores al inicio del experimento de adsorción aplicando la Ecuación 3.13:

$$\left(\frac{x}{M}\right)_{S-SO_2} = \frac{Q.MW}{w.V_M} \cdot \left(\int_0^t c_{SO_2}(t) dt\right) \quad \text{Ecuación 3.12}$$

Con el propósito de estudiar la influencia de la presencia de agua/ humedad en los adsorbentes sobre la eficacia de eliminación del H₂S, se han realizado dos tipos de experimentos en función de la humedad de entrada en el reactor. Se trabajó con dos humedades relativas distintas: del 15 % y el 50 % en aire. En los experimentos con humedad del 15 % se utilizó el aire de la red de gases del propio laboratorio, con una humedad del 15 % aproximadamente. En los experimentos realizados con un 50 % de humedad el aire de la entrada se humedecía haciéndolo pasar a través de un humidificador de gases, también llamado *impinger*. La humedad de la corriente de aire se medía con una sonda Testo Modelo 635.

3.3.3 Determinación de la cantidad de NH₃ desorbida

En algunos de los sistemas adsorbente/NH₃ estudiados, además de la cantidad de adsorción de los materiales, se ha estudiado el fenómeno de desorción. Para ello, la inyección de NH₃ se ha interrumpido una vez que el adsorbente había alcanzado la saturación. El caudal de aire de 150 mLmin⁻¹ resultante, con una concentración de NH₃ de 0 ppm v/v, se ha hecho pasar a través del lecho. El registro de la concentración de NH₃ a la salida del reactor ha permitido calcular la cantidad de NH₃ fácilmente desorbible cuando el adsorbente saturado es sometido a las mismas condiciones de presión y temperatura que durante el proceso de adsorción. Como resultado del seguimiento en el tiempo de la concentración de NH₃ a la salida de la columna, se han determinado las curvas de desorción (Figura 3.19).

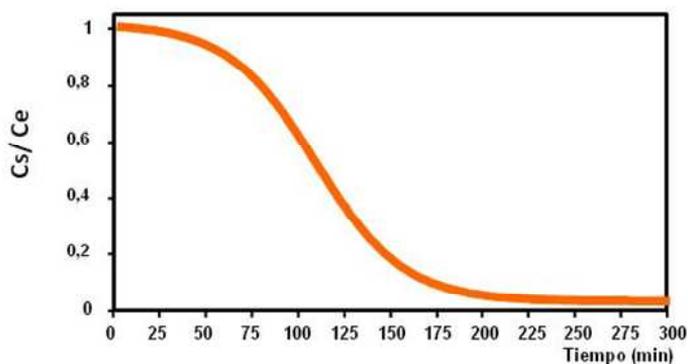


Figura 3.19. Ejemplo de una de las curvas de desorción obtenidas con el sistema experimental.

A partir de la integración del área situada por debajo de la curva de desorción obtenida, se ha determinado la cantidad de NH_3 desorbida (Γ), expresada en mg de NH_3 por g de adsorbente, según la ecuación 3.14.

$$\Gamma = \frac{Q \cdot MW}{w \cdot V_M} \cdot \left(- \int_0^t c(t) dt \right) \quad \text{Ecuación 3.13}$$

donde Q es el flujo de entrada en la columna ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$), w es el peso del adsorbente que se ha colocado en la columna (g), MW es el peso molecular del NH_3 (17 gmol^{-1}) que se ha utilizado en la prueba de adsorción, V_M es el volumen molar del gas a temperatura ambiente (22.4 mLmmol^{-1}), C_0 es la concentración de NH_3 en la entrada de la columna (ppm (v/v)) y $C(t)$ es la concentración de NH_3 a la salida de la columna (ppm (v/v)), y t es el tiempo de saturación del lecho (s).

3.4 Bibliografía

APHA. 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater, 19 ed. American Public Health Association. Washington D.C.

Brunauer, S. 1970. *Surface Area determination*. London Butterworth.

Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller E.J. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemical Society*, **60**, 309-319.

Dubinin, M. M. 1979. *Characterisation of porous solids*. London, Society of Chemical Industries.

Dubinin, M. M. 1996. *Chemistry and Physics of Carbon. Porous structure and adsorption properties of activated carbons*. (Vol 2). New York: Marcel Dekker.

Garbarino, J.R., Taylor, M.E. 1979. An inductively coupled plasma-atomic emission spectrometric method for routine water quality. *Applied Spectroscopy*, **33**, 220-226.

Gregg, S. J., Sing K. S. W. 1982. *Adsorption, Surface Science and Porosity*. London and New York: Academic Press.

Klein, O., Donovan, S., Dressel, M., Grüner, G. 1993. Microwave cavity technique part I: Principles. *International Journal of Infrared and millimeter waves*, **14**, 2423-2457.

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.

Matviya, T.M., Hayden, R.A. 1994. Catalytic carbon U.S. patent 5,356,849.

Meredith, R.J., 1998. *Handbook of Industrial Microwave Heating*. The Institution of Electrical Engineers, London, UK.

Robinson, J.P., Kingman, S.W., Snape, C.E., Bradshaw, S.M., Bradley, M.S.A., Shang, H., Barranco, R. 2010. Scale-up and design of a continuous microwave treatment system for the processing of oil-contaminated drill cuttings. *Chemical Engineering Research and Design*, **88**, 146-154.

Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing K. S. W. 1999. *Adsorption of powders and porous solids*. London: Academic Press.

U.S. Environmental Protection Agency. 1979. Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometric method for trace element analysis of water and wastes, Washington, DC.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN



CAPÍTULO 4

**Materiales adsorbentes obtenidos por
activación directa de lodos de depuradora y
su aplicación en la eliminación de NH_3 en
corrientes de aire**

4 MATERIALES ADSORBENTES OBTENIDOS POR ACTIVACIÓN DIRECTA DE LODOS DE DEPURADORA Y SU APLICACIÓN EN LA ELIMINACIÓN DE NH₃ EN CORRIENTES DE AIRE

4.1 Antecedentes

Como ya se ha comentado en el apartado 1.2 de la introducción de esta tesis, el residuo carbonoso del tratamiento de pirólisis ha sido utilizado como precursor para la obtención de materiales adsorbentes con una elevada área superficial (Ros *et al.*, 2006, 2007). El procedimiento consiste en la mezcla física de NaOH o KOH con el precursor carbonoso (lodo pirolizado) y posteriormente la activación a 700 °C bajo atmósfera de N₂. Mediante esta metodología se llegaron a obtener materiales con superficies específicas aparentes (S_{BET}) que alcanzaron valores de 1500 m²g⁻¹.

Entre los objetivos de este capítulo estarían el estudiar la activación directa de lodos con hidróxidos alcalinos para investigar si es posible obtener un material con una elevada área superficial, comparar los resultados obtenidos con la bibliografía, analizar las diferencias de los adsorbentes obtenidos con los de la activación de los lodos previamente pirolizados y, además, intentar establecer el mecanismo de activación que tiene lugar.

El uso de carbones activados (CAs) como adsorbentes para aplicaciones ambientales es cada vez mayor. En los últimos años se ha dedicado una atención especial a la eliminación a temperatura ambiente de compuestos causantes de olores, como es el caso del NH₃ en aire. Se trata de un compuesto que altera el medio ambiente mediante la formación de smog fotoquímico y la eutrofización de las aguas superficiales y resulta perjudicial también para la salud humana (Molina-Sabio *et al.*, 2004, Le Leuch y Bandosz, 2007, Rodrigues *et al.*, 2007, Petit y Bandosz 2007, 2008a, 2008b, 2009, Petit *et al.*, 2007, 2010, Bandosz y Petit 2009). En estos estudios se ha observado que la eficiencia en la eliminación

de NH_3 , expresada en mg de NH_3 por gramo de adsorbente, de los CAs no modificados es muy baja, del orden de $5\text{-}10 \text{ mgNH}_3\text{g}^{-1}$ de material.

Una de las estrategias para mejorar la eliminación de NH_3 mediante CAs comerciales a temperatura ambiente ha sido propuesta por Badosz y colaboradores (Le Leuch y Badosz 2007, Petit y Badosz 2009, Petit *et al.*, 2007, 2008a, 2008b). Estos autores han estudiado la variación de la capacidad de eliminación de NH_3 de distintos CAs cuando se depositaban en su superficie metales como Fe, Co, Cr, Al, Zn, Cu, Ni, Mo y W. Los resultados indican que el tratamiento mejora la capacidad de eliminación de NH_3 , especialmente en el caso de la impregnación con molibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y cloruro de cobre (II) (CuCl_2), con los cuales se llegan a alcanzar capacidades de adsorción de 68 y $70 \text{ mgNH}_3\text{g}^{-1}$ respectivamente, frente a los $10 \text{ mgNH}_3\text{g}^{-1}$ obtenidos con el CA sin modificar.

Teniendo en cuenta que la deposición de metales en la superficie de los carbones activados comerciales mejora la adsorción de NH_3 , se planteó como uno de los objetivos de este capítulo averiguar la capacidad de adsorbentes obtenidos a partir de residuos que contienen metales, como es el caso de adsorbentes procedentes de lodos de depuradora, en la eliminación de NH_3 en aire.

4.2 Procedimiento Experimental

Dos lodos de depuradora, SB y SL, se seleccionaron para este estudio. La preparación de los adsorbentes porosos se ha llevado a cabo siguiendo el protocolo descrito detalladamente en el apartado 3.1.2.1 de esta tesis. Brevemente, los lodos fueron pirolizados a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ en un horno horizontal bajo atmósfera de N_2 con un tiempo de recocido de 30 min. Los lodos secos (SB, SL) y los pirolizados (SB-P y SL-P), se utilizaron como precursores para llevar a cabo la activación a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ con hidróxidos alcalinos (NaOH y KOH) mediante mezcla física (relación en peso 1:1), con un flujo de N_2 de 500 mLmin^{-1} , con una rampa de $5 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ y un tiempo de recocido de 30 min. El proceso se completó con un

lavado de la mezcla activada con HCl y sucesivos lavados con H₂O. Los materiales obtenidos se nombran de la siguiente forma: SB-AGN-AW correspondería al lodo SB, activado con NaOH (-AGK indicaría KOH como agente activante) y lavado final con HCl 5M y posteriormente con agua (-AW). Los lodos pirolizados y sometidos a un simple lavado con ácido y agua, SB-P-AW y SL-P-AW, también fueron utilizados como adsorbentes.

Se han combinado distintas técnicas experimentales para la caracterización de los adsorbentes obtenidos, tales como la determinación del contenido en cenizas, medida del pH, difracción de rayos X, adsorción física de gases, análisis elemental de los elementos mayoritarios (C, H, N, S y O), y la determinación del contenido en metales por espectrometría de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES). Todas estas técnicas se han descrito detalladamente en el anterior capítulo, apartado 3.2 de esta tesis.

Los ensayos de adsorción de NH₃ en régimen dinámico se realizaron en una configuración de lecho fijo a 20 ± 2 °C, con 250 mg de adsorbente mezclado homogéneamente con 1 g de partículas esféricas (230-450 μm de diámetro) de vidrio para asegurar un flujo uniforme a lo largo del lecho y, de esta manera, evitar la dispersión axial. El gas de entrada contenía una concentración de NH₃ de 300 ppm(v/v) en aire con una humedad relativa (HR) del 20 %, siendo el flujo de entrada en el reactor de 150 mLmin⁻¹. Las concentraciones de entrada y salida se monitorizaron mediante un detector de fotoionización (Phockeck 5000, Ion Science Ltd.). Los experimentos de eliminación se llevaron a cabo hasta agotamiento del lecho.

Para estudiar el efecto de la humedad en la capacidad de adsorción de NH₃ se humidificó previamente el lecho de uno de los materiales preparados.

La capacidad de adsorción, x/M en mgNH₃g⁻¹ de material, se determinó mediante integración, calculándose las áreas por encima de las curvas de ruptura según la ecuación 4.1:

$$\left(\frac{x}{M}\right) t_{\text{exh}} = \frac{Q \cdot MW}{w \cdot V_M} \cdot \left(C_{\text{in}} \cdot t_{\text{exh}} - \int_0^t c(t) dt\right) \quad \text{Ecuación 4.1}$$

donde Q es el caudal total de entrada ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$), w es el peso del adsorbente (g), MW es el peso molecular del NH₃ (g mol^{-1}), V_M es el volumen molar 22,4 mL mmol^{-1} , C_{in} es la concentración de NH₃ a la entrada del reactor (ppm(v/v)), $c(t)$ es la concentración de gas a la salida del reactor (ppm(v/v)), y t_{exh} es el tiempo de agotamiento del lecho (s).

En algunos de los experimentos se monitorizó la desorción de NH₃ con aire una vez agotados los adsorbentes. Con esta finalidad, una vez saturado el lecho se sustituía la corriente de entrada de 300 ppm (v/v) de NH₃ en aire por una corriente con una concentración de NH₃ de 0 ppm(v/v), también en aire.

Con fines comparativos, se han utilizado dos CAs comerciales, el WV-A1100 y el Centaur HSV, y un CA obtenido mediante activación con NaOH de una antracita preparado por Lillo-Ródenas y colaboradores (2001). Se pueden encontrar más detalles sobre la procedencia de los CAs comerciales en el apartado 3.13 de esta tesis, así como en el Anexo II.

4.3 Resultados y Discusión

4.3.1 Caracterización de los precursores

Los precursores empleados para la activación química con hidróxidos alcalinos NaOH y KOH son los derivados de la EDAR de Banyoles- Terri, SB y su precursor pirolizado SB-P, y los derivados de la EDAR de Lloret de Mar, SL y su correspondiente precursor pirolizado SL-P. Los dos lodos de depuradora seleccionados, SB y SL, son muy diferentes en términos de propiedades químicas y físicas, dadas las características particulares de la línea de lodos de la estación depuradora de agua residual de origen, como se ha descrito en el apartado 3.1.1 de la presente tesis. Una de las grandes diferencias entre estos dos lodos viene dada por la adición de Ca(OH)₂ y FeCl₃ en las etapas de estabilización y acondicionamiento, respectivamente, en la línea de lodos de la EDAR de Lloret

de Mar (SL). La adición de estos compuestos conlleva la formación de lodos con un fuerte carácter básico, alcanzándose valores superiores a las 11 unidades de pH (Tabla 4.1).

En los dos casos la obtención de SB-P y SL-P viene acompañada de un incremento en el contenido en cenizas, debido a la volatilización parcial de la materia orgánica y al enriquecimiento en metales como Ca, Fe y Al, mientras que el desarrollo de la porosidad en esta etapa es aún limitado (Tabla 4.1).

El análisis de los precursores muestra que SB y SB-P contienen más C, N y P que los precursores SL y SL-P, mientras que estos últimos contienen una elevada concentración de Ca y Fe consecuencia del tratamiento que reciben en la EDAR de Lloret de Mar mencionado anteriormente.

Tabla 4.1. Propiedades químicas y texturales de los precursores empleados (SB, SB-P y SL-SL-P).

	SB	SB-P	SL	SL-P
Rendimiento (%)	-	44.6 ^a	-	61.5 ^a
pH	7.3	8.2	11.2	10.2
Cenizas (% peso)	31.2	66.1	40.9	64.9
S _{BET} ^b (m ² g ⁻¹)	<5	13	<5	49
VDR N ₂ ^c (cm ³ g ⁻¹)	-	0.01	-	0.02
Análisis Elemental (% peso)				
C	31.4	24.4	27.9	17.7
N	4.4	2.7	1.5	0.5
H	4.8	1.0	4.3	0.5
S	1.0	0.4	0.2	0.2
O	21.5	14.9	24.0	20.7
Elementos seleccionados (mgg⁻¹)				
Si	56.3	94.6	28.3	44.5
Fe	10.5	25.4	40.2	55.0
Ca	38.3	89.2	205.6	393.9
Al	11.5	27.5	6.5	11.6
P	24.1	53.7	5.8	9.3

^a Rendimiento de la etapa de pirólisis

^b Área superficial BET calculada a partir de los datos de adsorción de N₂

^c Volumen de microporos obtenido aplicando la ecuación de Dubinin-Raduskevich (DR) a los datos de adsorción de N₂

En la Figura 4.1 se presentan los patrones de DRX de los materiales usados como precursores. La materia orgánica es la responsable de la banda ancha centrada a 20 °2θ, aproximadamente, en el difractograma del lodo SB. Además, este patrón

de difracción revela la presencia de importantes cantidades de fosfatos hidratados como la brushita ($\text{CaPO}_3(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$) y cantidades significativas de distintas sales de Na y Fe. También se ha detectado cuarzo, calcita, caolinita, feldespatos de Na-Ca (albita y anortita) y micas. El yeso presente en la fracción inorgánica de este precursor podría ser el causante de la elevada concentración de azufre en el lodo SB, comparada con la del lodo SL (Tabla 4.1).

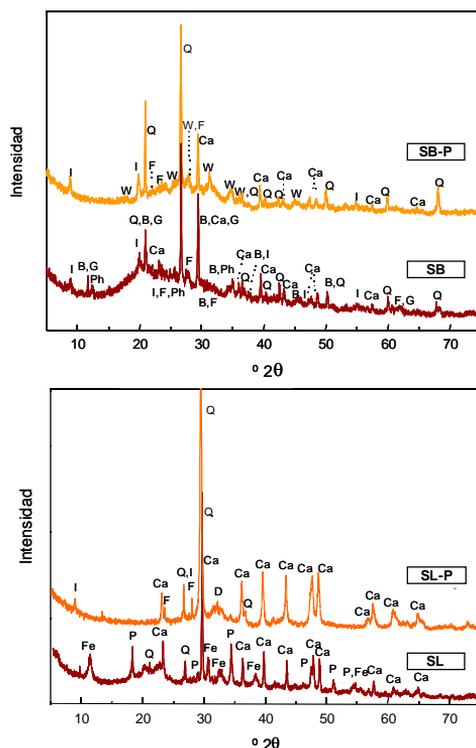


Figura 4.1. Patrones de DRX de los precursores empleados. Gráfico superior, lodos de EDAR de Banyoles- Terri (SB y SB-P); gráfico inferior, lodos de EDAR de Lloret de Mar (SL y SL-P).

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

En la Figura 4.1 los difractogramas de los precursores SL y SL-P muestran la presencia de cantidades importantes de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y precipitados de calcita originados posiblemente durante el proceso de estabilización del lodo. También se han detectado los carbonatos mixtos de calcio y hierro hidratados.

Los principales cambios en la materia mineral en los lodos secos tras el tratamiento térmico de pirólisis se deben principalmente a la pérdida de agua de cristalización de los compuestos hidratados presentes en el lodo de partida. La brushita ($\text{CaPO}_3(\text{OH})2\text{H}_2\text{O}$) presente en el lodo SB evoluciona a whitlockita ($\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$) en SB-P, mientras que las señales correspondientes al yeso desaparecen. En el caso del lodo SL, la portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y los correspondientes carbonatos mixtos de calcio y hierro hidratados ($\text{CaFe}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) no se detectan. El carbonato mixto de calcio y hierro se transforma en ferrita dicálcica, mientras que las micas, feldespatos, los silicatos y la calcita permanecen inalterados bajo las condiciones de pirólisis empleadas (Figura 4.1).

4.3.2 Adsorbentes derivados de lodos

4.3.2.1 Propiedades texturales de los adsorbentes derivados de lodos

En la Figura 4.2 se muestran las isothermas de adsorción de N_2 a -196°C de los adsorbentes preparados mediante la activación con los hidróxidos alcalinos de los lodos SB, SL y de sus respectivos pirolizados, SB-P y SL-P. También se muestran las isothermas de los lodos pirolizados y posteriormente lavados con ácido.

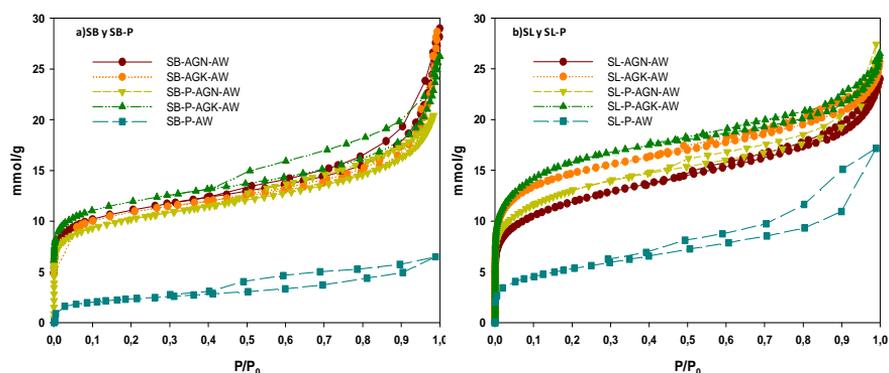


Figura 4.2. Isothermas de adsorción de N_2 a -196°C de los adsorbentes derivados de los precursores a) SB y SB-P, y b) SL y SL-P.

Como se puede observar por la forma de las isothermas, los materiales activados con hidróxidos alcalinos son esencialmente microporosos con presencia de cierta mesoporosidad. La microporosidad está caracterizada por la elevada

adsorción de N_2 a bajas presiones relativas. El codo abierto de la isoterma indica una distribución ancha de microporos. Los materiales que presentan mayor desarrollo de la microporosidad son aquellos derivados de la EDAR de Lloret de Mar activados con KOH, teniendo en cuenta que la adsorción de N_2 a bajas presiones es mayor que en el resto de los materiales. Por otro lado, en el caso de los adsorbentes procedentes de los precursores de la EDAR de Banyoles, el material más microporoso es SB-P-AGK-AW que corresponde al precursor pirolizado SB-P activado con KOH. Esta muestra además presenta una contribución importante de mesoporosidad, como reflejan las pendientes y la presencia de ciclos de histéresis durante la desorción a medias y elevadas presiones relativas, como consecuencia de la condensación capilar de N_2 en los mesoporos, típicos de las isotermas tipo IV (Figura 4.2).

Las isotermas de los materiales pirolizados y lavados con ácido ($\text{S}^*\text{-P-AW}$) son muy distintas a las obtenidas con los materiales activados con hidróxidos alcalinos. Los adsorbentes $\text{S}^*\text{-P-AW}$ no son microporosos, ya que la cantidad de N_2 adsorbido a bajas presiones es muy pequeña, y dista mucho de la de los materiales activados, especialmente en el caso del SB-P-AW. Sin embargo, sí presentan mesoporosidad, siendo más importante la contribución de mesoporosidad en el material SL-P-AW que en el material SB-P-AW (Figura 4.2).

A partir de las isotermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ se determinaron el área superficial y volumen de poros, tal y como se ha descrito en el apartado 3.2.1 de esta tesis. En la Tabla 4.2 se presentan los parámetros texturales de los adsorbentes derivados de lodos y de los CAs utilizados en este capítulo.

Tabla 4.2. Parámetros texturales de los adsorbentes derivados de lodos y de los materiales de referencia.

Material	S _{BET} ^d (m ² g ⁻¹)	V _t ^e (cm ³ g ⁻¹)	VDR-N ₂ ^f (cm ³ g ⁻¹)	V _{MESO} ^g (cm ³ g ⁻¹)	Micro ^h (%)
SB-P	13	0.01	0.04	0.01	25
SB-P-AW	188	0.09	0.22	0.13	41
SB-AGN-AW	917	0.95	0.33	0.62	34
SB-AGK-AW	910	0.94	0.39	0.6	36
SB-P-AGN-AW	725	0.73	0.30	0.41	42
SB-P-AGK-AW	990	0.84	0.45	0.39	54
SB-P	49	0.02	0.08	0.06	2
SB-P-AW	428	0.16	0.55	0.39	29
SL-AGN-AW	625	0.79	0.33	0.42	47
SL-AGK-AW	1223	0.83	0.49	0.45	46
SL-P-AGN-AW	943	0.91	0.38	0.53	42
SL-P-AGK-AW	1301	0.99	0.60	0.59	40
VW-A1100 ^g	1767	0.67	1.19	0.52	56
Centaur ^{®b}	851	0.43	0.44	0.01	97
AA ^c	1494	0.64	0.74	0.10	84

^{a,b} CAs comerciales de MeadWestvaco y Calgon Carbon Corporation (Anexo II)

^c CA obtenido mediante activación con NaOH de una antracita (Lillo-Ródenas *et al.*, 2001)

^d Área superficial BET calculada a partir de los datos de adsorción de N₂ a -196 °C.

^e Volumen total de poros calculados a partir de los datos de adsorción de N₂ a -196 °C.

^f Volumen de microporos obtenido aplicando la ecuación de Dubinin-Raduskevich (DR) a los datos de adsorción de N₂ a -196 °C.

^g Volumen de mesoporos = V_t - VDR-N₂

^h % de volumen de microporos (VDR-N₂) sobre el volumen total de poros de N₂ (a p / p⁰ = 0.95) (V_t)

Como se sugirió en el apartado anterior, apenas hay desarrollo de la porosidad en la etapa de pirólisis (Tabla 4.2). El posterior lavado con ácido de los materiales pirolizados conduce a un aumento del área superficial (S_{BET}), especialmente en el material SL-P-AW, que presenta un incremento de casi 400 m²g⁻¹ respecto a la de su precursor pirolizado (Tabla 4.2). En estudios previos (Bagreev *et al.*, 2001), un lavado con ácido de muestras de lodo pirolizadas suponía un ligero incremento en el valor del área superficial, aproximadamente de 100 m²g⁻¹. Este incremento era el resultado de la disolución parcial de su fracción inorgánica. Sin embargo, el aumento tan importante reflejado en la Tabla 4.2 no es debido únicamente a la eliminación de la materia inorgánica de las muestras pirolizadas, sino que también se debe a una mejor accesibilidad a la fracción carbonosa remanente en ambos lodos. Este hecho se constata teniendo en cuenta los valores de S_{BET} obtenidos y el rendimiento de la etapa de lavado con ácido que es del 53 % para SB-P-AW y 27.7 % SL-P-AW:

$$\frac{S_{BET} S^{*-P}}{[\text{Rendimiento lavado con ácido}]} \ll S_{BET} S^{*-P} - AW \quad \text{Ecuación 4.2}$$

Como se puede observar en los datos de las propiedades texturales de la Tabla 4.2, y como se ha visto en las isotermas de N₂ de la Figura 4.2, en términos de porosidad no existen diferencias muy significativas entre la activación directa de lodos y la activación de sus precursores pirolizados. La activación mediante mezcla física de dichos precursores con hidróxidos alcalinos da lugar a materiales microporosos, los cuales presentan unos valores de área superficial que van desde 625 m²g⁻¹ (SL-AGN-AW) hasta 1301 m²g⁻¹ (SL-P-AGK-AW) y con unos porcentajes de microporosidad entre el 34 y 54 % (Tabla 4.2).

Los valores más elevados de área superficial se obtienen con los materiales pirolizados, a excepción del material SBP activado con NaOH. Estos resultados están en desacuerdo con el trabajo de Lillo-Ródenas y colaboradores (2007) en el que la activación de NaOH y KOH de precursores pirolizados de diferentes materiales lignocelulosicos y otros materiales de carbono, como antracitas, lignitos y carbones bituminosos, presentan menores grados de activación que los precursores originales. En su caso relacionan la menor activación de los precursores pirolizados a la menor reactividad que presentan éstos, debida fundamentalmente a dos hechos: la volatilización de los átomos de carbono más reactivos y el mayor orden estructural que se alcanza después del tratamiento térmico de pirólisis.

En el caso de la activación directa de los lodos SB y SL, los materiales derivados del precursor SB son los que presentan mayor desarrollo de mesoporosidad. En cambio, los derivados del precursor SL muestran un porcentaje de microporosidad más elevado, alrededor del 46 %. Con los precursores pirolizados, S*-P, este comportamiento es distinto: los derivados del precursor pirolizado de la EDAR de Lloret son bastante más mesoporosos que los materiales activados a partir del precursor SB-P (Tabla 4.2).

En lo que se refiere al agente activante utilizado en la activación se observa que usando el KOH se alcanzan valores de superficie específica S_{BET} de alrededor de $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ en el caso de los precursores SB y SB-P, e incluso superiores a $1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ en el caso de SL y SL-P, siendo, generalmente, mayores a las obtenidas al utilizar NaOH. La excepción la constituye la activación directa del lodo SB, para el que no se aprecia diferencia significativa en el desarrollo de la porosidad al utilizar NaOH o KOH. Analizándolo más detenidamente se puede observar que los precursores pirolizados $S^*\text{-P}$ activados con KOH presentan un valor de área superficial de $80 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ superior a los precursores originales S^* , mientras que en el caso de la activación con NaOH del precursor SB-P sucede lo contrario. El desarrollo de porosidad logrado por SB-P activado con NaOH es casi $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ inferior al que presenta el precursor SB (Tabla 4.2).

Los resultados de la activación de SB, SB-P y SL-P coinciden con una de las conclusiones del estudio de Lillo-Ródenas y colaboradores (2007). A partir de las activaciones llevadas a cabo en dicho estudio los autores mencionados dedujeron que para los precursores con menos orden estructural (y que, por tanto, presentarían mayor reactividad) el proceso de activación con NaOH era más eficiente que con KOH, mientras que el comportamiento contrario se observó con los precursores más ordenados. En nuestro caso, los precursores pirolizados presentan una mayor activación con el KOH, mientras que para el lodo SB apenas se aprecia la influencia del agente activante y, en todo caso, parece activarse ligeramente mejor con el NaOH.

Para fines comparativos se ha elaborado la Tabla 4.3 en la cual se muestran los resultados encontrados en la bibliografía referentes a la activación química de lodos y de lodos pirolizados con hidróxidos alcalinos.

Tabla 4.3. Resumen de los datos de preparación e activación de los adsorbentes obtenidos a partir de la activación alcalina de lodos encontrados en la bibliografía.

(I: Impregnación, MF: Mezcla Física (agente activante en polvo), MFT: Mezcla, Física Triturada (agente activante en lentejas), NE: No especificado, SBR: acrónimo en inglés de reactor discontinuo secuencial).

Tipo de Lodo	Condiciones Pirólisis	AA ^{a/} AA: Precursor ^b	Método	S _{BET} ^c (m ² g ⁻¹)	Referencia
Sin especificar procedencia	400 °C, NE	KOH/ 1:1	NE, 850 °C, 1 h	658	Shen <i>et al.</i> , 2006
Planta piloto agua residual sintética	700 °C, 0.5 h	KOH/ 1:1	MFT, 700 °C, 0.5 h	1882	Lillo-Ródenas <i>et al.</i> , 2008
EDAR municipal	700 °C, NE, 60 % de alquitrán de hulla ^d	NaOH/ NE	I, 850 °C, 1.5 h	450	Hwang <i>et al.</i> , 2010
EDAR municipal	700 °C, NE, 60 % de alquitrán de hulla ^d	KOH/ NE	I, 800 °C, 1.5 h	421	Hwang <i>et al.</i> , 2010
EDAR municipal	500 °C, 1 h	KOH/ 1:1	I, 700 °C, 1 h	783	Cha <i>et al.</i> , 2010
Secundario de una planta de celulosa	400 °C, 4 h	KOH/ 2:1	I, 600 °C, 2 h	770	Namesi <i>et al.</i> 2010
Planta SBR de una fábrica de cosmética	-	KOH/ 1:1	MFT, 750 °C, 0.5 h	950	Monsalvo <i>et al.</i> , 2011
Planta SBR de una fábrica de cosmética	-	KOH/ 3:1	MFT, 750 °C, 0.5 h	1832	Monsalvo <i>et al.</i> , 2011
EDAR municipal	-	NaOH/ 0.25:1, más 10 g ácido húmico ^d	I, 700 °C, 3 h	175	Gómez-Pacheco <i>et al.</i> , 2012
EDAR municipal (SB)	-	NaOH/ 1:1	MF, 700 °C, 0.5 h	917	Esta tesis
EDAR municipal (SB)	700 °C, 0.5 h	KOH/ 1:1	MF, 700 °C, 0.5 h	990	Esta tesis
EDAR municipal con aireación extendida (SL)	-	KOH/ 1:1	MF, 700 °C, 0.5 h	1223	Esta tesis
EDAR municipal con aireación extendida (SL)	700 °C, 0.5 h	KOH/ 1:1	MF, 700 °C, 0.5 h	1301	Esta tesis

^a Agente Activante

^b Proporción Agente Activante: Precursor

^c Área superficial BET calculada a partir de los datos de adsorción de N₂

^d Aglomerante

-: sin etapa de pirólisis

Como se puede observar en la tabla anterior, los resultados de área superficial de la activación química de lodos y sus respectivos pirolizados logrados en esta tesis sólo son inferiores a los obtenidos en la activación llevada a cabo por Lillo-Ródenas y colaboradores (2008) con un lodo procedente de una planta piloto que trataba agua residual sintética. Monsalvo y colaboradores (2011) también llegaron a obtener un valor similar al de Lillo-Ródenas y colaboradores sin una etapa previa de pirólisis del lodo, pero sus condiciones de activación son diferentes, ya que trabajaron con una relación hidróxido: precursor más elevada (3:1). Cuando Monsalvo y colaboradores disminuyen la relación hidróxido: precursor a 1:1 el resultado es inferior a los obtenidos con el lodo SL, y son parecidos a los obtenidos con el lodo SB (Tabla 4.2). Gómez-Pacheco y colaboradores (2012) activaron directamente lodo impregnado con NaOH y un aglomerante, concretamente ácido húmico, y el área superficial del adsorbente

obtenido es de sólo $175 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, muy inferior al resto de resultados mostrados en la Tabla 4.3.

En líneas generales, los adsorbentes obtenidos en el presente estudio destacan por el elevado desarrollo de la porosidad obtenido con unas condiciones suaves de activación (1:1 hidróxido: precursor). Estos resultados son indicativos de que la activación con hidróxidos alcalinos, y en especial con KOH, puede aplicarse directamente a la activación de lodos de depuradora, permitiendo el desarrollo de adsorbentes carbonosos con porosidades similares e incluso superiores a las presentadas por otros materiales que han sido preparados a partir de precursores “clásicos” como carbón mineral, breas, etc. y en unas condiciones experimentales similares (Lillo-Ródenas *et al.*, 2001, Guo y Lua 2002, Maciá-Agulló *et al.*, 2004, Mora *et al.*, 2006). A modo de comparación, en la Tabla 4.2 también se muestran las propiedades texturales de los CAs usados como materiales de referencia. Son materiales más microporosos que los materiales derivados de lodos y dos de ellos, el WV-A1100 y el AA, presentan un valor de S_{BET} superior al resto de los materiales.

4.3.2.2 Composición química de los adsorbentes derivados de lodos

En la Tabla 4.4 se muestra el rendimiento, el contenido en cenizas, el pH, el análisis elemental y el contenido en Si, Fe, Ca y Al de los lodos SB y SL, y de los adsorbentes derivados de lodos seleccionados para la eliminación de NH_3 .

Los rendimientos se han calculado teniendo en cuenta todas las etapas, es decir, desde el lodo seco, ya sea SB o SL, hasta el producto final. Según los resultados de la Tabla 4.2, los rendimientos para la obtención de los sólidos adsorbentes son bastante bajos, sobre todo los de los materiales derivados del lodo SL que no superan el 10 %. El rasgo distintivo del lodo SL frente al lodo SB es el elevado contenido en Ca (205 mg g^{-1}), Fe (40.2 mg g^{-1}) y de materia mineral fruto del tipo de aireación extendida que se lleva a cabo en la estación depuradora. En este caso las activaciones con los precursores SL y el SL-P con su elevado contenido en Ca puede ser el causante/catalizador que potencia la evolución de la materia

carbonosa durante el tratamiento térmico provocando de esta manera sus bajos rendimientos en la obtención de adsorbentes y su elevada área superficial (Devi y Kannan, 1998).

Tabla 4.4. Rendimiento, contenido en cenizas, pH, composición elemental y elementos seleccionados de los adsorbentes derivados de lodos. (ND: No Determinado).

Material	Rendimiento (%)	Cenizas (% peso)	pH	Análisis Elemental (% peso)					Elementos seleccionados (mgg ⁻¹)			
				C	N	H	S	O	Si	Fe	Ca	Al
SB	-	31.2	7.3	31.4	4.4	4.8	1.0	21.5	56.3	10.5	38.3	11.5
SB-P	44.6	66.1	8.2	24.2	2.7	1.0	0.4	14.9	94.6	25.9	89.2	27.5
SB-P-AW	23.6	45.5	3.4	37.2	4.1	1.6	0.7	11.8	149	6.9	3.0	14.0
SB-AGN-AW	13.3	35.9	3.0	31.7	2.7	2.6	1.2	37.5	ND	ND	ND	ND
SB-AGK-AW	17.0	36.8	2.9	30.0	1.9	1.4	0.7	32.7	ND	ND	ND	ND
SB-P-AGN-AW	17.6	46.2	3.4	35.7	2.7	1.7	0.5	13.8	151	8.5	2.0	5.2
SB-P-AGK-AW	15.4	45.6	3.2	32.5	3.0	0.9	0.3	25.8	109	6.9	0.8	4.6
SL	-	40.9	11.2	27.9	1.5	1.5	0.2	24.0	28.3	40.2	205	6.5
SL-P	61.5	64.9	10.2	17.7	0.5	0.5	0.2	20.7	44.5	55.0	394	11.6
SL-P-AW	17.0	35.8	2,7	45.6	2.3	2.3	1.4	12.6	173	54.0	244	11.5
SL-AGN-AW	3.5	40.4	3.7	30.2	2.0	2.4	0.5	28.8	ND	ND	ND	ND
SL-AGK-AW	3.8	39.3	3.3	37.6	2.0	1.3	0.4	23.6	ND	ND	ND	ND
SL-P-AGN-AW	7.1	48.2	3.8	30.1	1.3	1.9	0.6	18.4	173	11.3	3.4	3.2
SL-P-AGK-AW	3.4	47.6	3.2	30.8	1.1	1.1	0.7	16.8	119	11.4	2.7	13.8

Lillo-Ródenas y colaboradores (2007) observaron que para un mismo precursor, ya sea pirolizado o sin pirolizar, la activación con KOH presenta un rendimiento superior a la de NaOH en las mismas condiciones de activación. En los adsorbentes derivados de lodos dicha observación se cumple en el caso de la activación directa de lodos, aunque existe muy poca diferencia entre la activación de SL con KOH o NaOH. En el caso de los precursores pirolizados se produce lo contrario, con el NaOH se obtienen mejores rendimientos que con el KOH.

Una de las características que presentan estos tipos de residuos y los adsorbentes obtenidos a partir de ellos es el elevado contenido en cenizas. Los lodos son unos precursores con una importante fracción inorgánica, y aunque se efectúa un lavado con HCl 5M tras la etapa de activación con el objetivo de eliminar los subproductos del proceso de activación y parte de la material

mineral, los materiales obtenidos presentan más del 40 % en cenizas (Tabla 4.4). Aunque dichos materiales presentan este elevado porcentaje de materia inorgánica, estos presentan elevados valores de S_{BET} (Tabla 4.2), indicativo que se ha conseguido un gran desarrollo de la porosidad en la fracción carbonosa durante la activación alcalina.

El lavado con ácido de los precursores pirolizados da lugar a una reducción muy importante de la fracción inorgánica, especialmente en el caso del material SL-P-AW, y por tanto un aumento en el porcentaje de carbono, siendo los materiales S*-P-AW los que presentan el porcentaje en C más alto. Además el análisis por ICP-AES de estos materiales revela el diferente comportamiento del Ca y del Fe según el precursor lavado. En el caso del material SB-P-AW gran parte del Ca y el Fe son eliminados durante el lavado, mientras que, sin embargo, en el SL-P-AW se observa una disminución del contenido en Ca, pero el Fe se mantiene inalterado (Tabla 4.4). Otra consecuencia del lavado con HCl 5M es la disminución del pH del material resultante.

4.3.2.3 Cambios químicos producidos durante la activación química de los adsorbentes derivados de lodos

En la sección anterior se ha destacado la importancia del desarrollo de la porosidad de los adsorbentes derivados de lodos conseguido con la activación alcalina en unas condiciones de activación suaves (1:1 hidróxido: precursor). En estudios previos, donde se activaron lodos pirolizados con hidróxidos alcalinos, se observó de la existencia de una estructura porosa en la fracción inorgánica de los lodos, de manera que ésta también contribuiría a la porosidad, aunque en menor medida que la fracción orgánica (Lillo-Ródenas *et al.*, 2008).

Con el propósito de analizar la activación directa de lodos se han seleccionado los precursores SB y SB-P y se han estudiado los cambios químicos ocurridos en su fracción inorgánica durante la activación. La finalidad de este estudio es caracterizar el proceso de activación y comparar si existen diferencias entre las reacciones involucradas en la activación directa de lodos y la de sus respectivos pirolizados.

El seguimiento de los cambios químicos producidos en las activaciones se ha realizado por difracción de rayos X, el cual nos permite ver las especies cristalinas. La mayor parte del contenido en cenizas de los adsorbentes derivados de lodos correspondería básicamente a sílice amorfa, la cual no es detectada mediante esta técnica. En la Figura 4.3 se muestran los patrones de difracción de los precursores SB y SB-P, y de los adsorbentes obtenidos por activación con KOH (SB-AGK-AW y SB-P-AGK-AW), incluyendo los correspondientes a la mezcla activada, es decir, antes de la etapa final de lavado con ácido (muestras SB-AGK y SB-P-AGK).

Cuando los precursores SB y SB-P son sometidos al proceso de activación con KOH los cambios mineralógicos producidos son importantes. La mayoría de las especies cristalinas presentes en el precursor inicial desaparecen, siendo notoria la ausencia de picos correspondientes al 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) (Figura 4.3).

Los difractogramas correspondientes a los materiales lavados con ácido SB-AGK-AW y SB-P-AGK-AW mostrados en la Figura 4.3 no muestran diferencias significativas. Las principales reflexiones presentes en el patrón de difracción de estos materiales se asignan al ferrocianato de hierro (III) $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$ (Cn en la Figura 4.3). La formación de este compuesto es probable que sea consecuencia del relativo alto contenido en N en el precursor inicial asociado a la materia orgánica del lodo (Tabla 4.1). La posterior activación con hidróxidos alcalinos promovería la conversión de estas especies de carbono-nitrógeno a cianuros (Fuente *et al.*, 2010). La secuencia que recogen los difractogramas durante el proceso de activación de los precursores SB y SB-P indican 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.

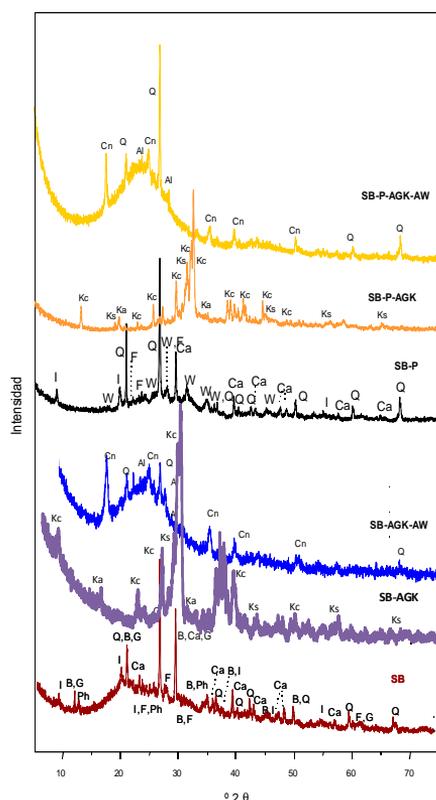


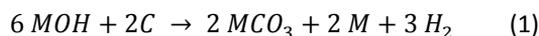
Figura 4.3. Patrones de DRX de los precursores empleados SB y SB-P, y los adsorbentes obtenidos por activación con KOH lavados con ácido SB-AGK-AW y SB-P-AGK-AW, y sin lavar SB-AGK y SB-P-AGK.

Leyenda: Al- Silicato de aluminio y calcio; B – Brushita; Ca – Calcita; F- Na-Ca Feldespatos (albita, anortita); Cn- Ferrocianato de hierro G – Yeso; I – Illita; Ka- Aluminosilicato de potasio; Kc– Carbonato de potasio; Ks–Silicato de potasio Q – Cuarzo; W – Whitlockita; Ph- Na,Fe fosfatos hidratados.

Dado que los difractogramas de rayos X en la secuencia de activación de SB y SB-P no presentan muchas diferencias, y vistos los resultados de la caracterización textural y química de los adsorbentes obtenidos, todo parece sugerir que el mecanismo de activación durante la activación directa de lodos y sus pirolizados es similar.

De acuerdo con la bibliografía (Lillo-Ródenas *et al.*, 2003, 2004, 2007, 2008, Lozano-Castelló *et al.*, 2007, Namenzi *et al.*, 2010), la reacción global predominante que tiene lugar durante la activación química con hidróxidos alcalinos es una reacción sólido-líquido, una reacción redox en la que se produce

la oxidación del carbono y la reducción del agente activante con la siguiente estequiometría:



donde M puede ser K o Na.

La reacción anterior es una reacción global que no describe el mecanismo detalladamente.

Los resultados obtenidos con los precursores SB y SB-P sugieren que las sales alcalinas no reaccionan con el precursor sino que reaccionan con el carbono resultante de la carbonización del proceso, de modo que se esperaría prácticamente el mismo resultado para la activación de precursores directos y sus pirolizados. Esto estaría de acuerdo con el mecanismo propuesto por Marsh y Rodríguez-Reinoso (2006). Sin embargo, hay quien opina que las reacciones de activación empiezan justo en el momento de realizar la mezcla del agente activante y el KOH, y que continúan hasta la completa pirólisis del material (El-Hendawy, 2009).

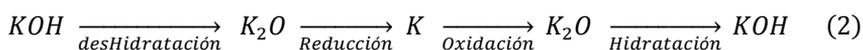
Marsh y Rodríguez-Reinoso (2006) proponen un mecanismo más detallado de activación dividido en dos rutas:

- i) los átomos de O de la mezcla íntima de hidróxido o carbonato, ya sea de Na o de K, gasifica átomos de carbón para producir CO_x, generando así la porosidad. Esta gasificación puede ser catalizada por metales alcalinos.
- ii) La reducción de la sal alcalina, por carbono, produce Na / K, átomos metálicos que se intercalarían en la estructura carbonosa para expandir el "entramado".

La producción de CO_x descrita en el párrafo anterior no fue observada por Lillo-Ródenas y colaboradores (2004), en el cual consideran que la eliminación de C procedente del precursor se da vía carbonatos (ecuación 1), ya sea de Na o de K en función del hidróxido alcalino utilizado, ya que en sus estudios no detectaron

CO ni CO₂ por debajo de 750 °C, solo H₂. Consideran que la reacción de descomposición de carbonatos sólo se da a altas temperaturas. De todos modos en el estudio de Mims y Pabst (1983) y el de Alcañiz-Monge e Illán-Gómez (2008) sí que fue observada la presencia de CO₂ y CO a temperaturas inferiores, que fue atribuida a la reacción de K₂CO₃ y K₂O con C.

La segunda ruta que puede tener lugar en las activaciones alcalinas según Marsh y Rodríguez-Reinoso (2006) ha sido propuesta también por otros autores. Otawa y colaboradores (1990) atribuyeron la elevada superficie específica lograda con la activación con KOH a la intercalación de componentes de potasio en la estructura del carbono. De todos modos, estos últimos autores propusieron un mecanismo diferente que fue llamado “ciclo de potasio”, en el que el KOH se deshidratava para formar K₂O, este se reducía, y el K se intercalaba en la estructura, se volvía a oxidar y posteriormente hidratar como se muestra en la reacción siguiente:



Sin embargo esta última reacción no considera en el mecanismo la formación de carbonatos, que sí han sido detectados en la activación de los lodos de depuradora (Figura 4.3) y otras activaciones con distintos materiales lignocelulósicos (Díaz-Terán *et al.*, 2001, 2003).

Díaz-Terán y colaboradores (2001, 2003) concluyeron que el desarrollo de área superficial en la activación de carbón vegetal con KOH es directamente proporcional a la cantidad de K₂CO₃ formado durante el proceso de activación, y que dicho compuesto aumenta con la temperatura. Cantidades importantes de este producto mejorarían la formación de mesoporos.

Así pues, a falta de completar el estudio de los gases y líquidos para obtener más detalles del mecanismo que envuelve las diferentes activaciones alcalinas con los lodos de depuradora, la reacción global que mejor define el proceso tanto para lodos como para lodos pirolizados es la (1).

4.3.3 Capacidad de adsorción de NH_3 mediante adsorbentes derivados de lodos

Las pruebas de adsorción de NH_3 se han llevado a cabo con todos los materiales derivados de lodos descritos en el apartado 4.3.2, además de los lodos pirolizados y los CAs seleccionados como materiales de referencia.

En la Figura 4.4 se muestran las curvas de ruptura de los materiales derivados de los lodos SB y SL. La forma de la curva de ruptura está relacionada con la eficiencia de las reacciones del NH_3 que tienen lugar en la superficie del adsorbente. En general, las curvas obtenidas con los adsorbentes derivados de lodos muestran una elevada pendiente, que sugiere una rápida cinética de las interacciones entre el NH_3 y la superficie del adsorbente (Bandosz y Petit, 2009). La excepción la constituyen la muestra derivada del lodo SB, SB-AGK-AW, y la del precursor pirolizado SB-P-AGN-AW, que presentan una pendiente más gradual (Figura 4.4).

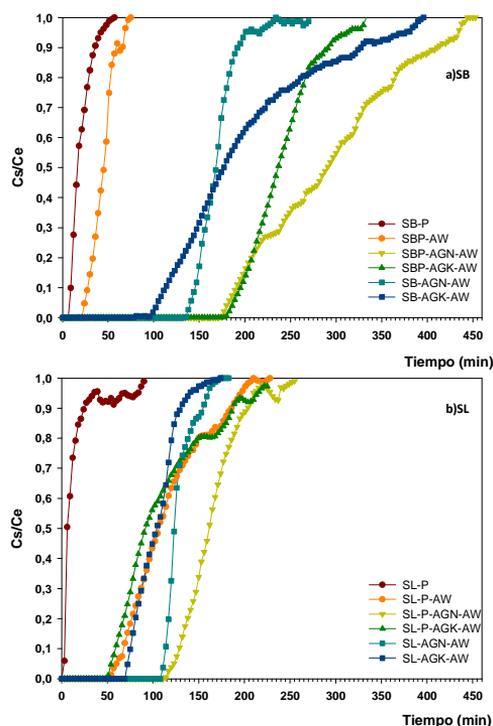


Figura 4.4. Curvas de ruptura de los materiales adsorbentes derivados de los lodos a) SB y b) SL.

Los tiempos de ruptura indican el rendimiento del adsorbente como medio de eliminación: a mayores tiempos de ruptura mayor será la capacidad de eliminación del adsorbente. La activación química con hidróxidos alcalinos por el método de mezcla física, indistintamente del origen del lodo, lleva a materiales con capacidades de retención de NH₃ superiores al resto, ya que presentan unos tiempos de ruptura y de agotamiento mucho más elevados (Figura 4.4).

El lavado con ácido de los materiales pirolizados, *-P-AW, también conduce a un aumento en los tiempos de ruptura respecto a los materiales pirolizados sin lavar, especialmente en el caso de la muestra SL-P-AW (Figura 4.4).

Tabla 4.5. Capacidades de adsorción, tiempo de ruptura, volumen de ruptura, pH inicial y pH del material agotado (pH Exh) de adsorbentes derivados de lodos y de los carbones activados seleccionados.

Adsorbente	(x/M) _{t_{exh}} (mgNH ₃ g ⁻¹)	(x/M) _{t_r} ^d (mgNH ₃ g ⁻¹)	t _r ^d (min)	V _r ^d (L)	pH Inicial	pH Exh
SB-P	1.7	0.7	10	1.6	8.2	8.7
SB-P-AW	6.5	3.2	28	4.2	3.4	8.2
SB-AGN-AW	22.1	16.7	125	19.1	3.0	7.8
SB-AGK-AW	23.7	11.1	81	12.4	2.9	8.1
SB-P-AGN-AW	20.1	12.1	180	23.6	3.4	8
SB-P-AGK-AW	18.7	12.1	186	28.4	3.2	8
SL-P	2.6	0.3	3	0.5	10.2	9
SL-P-AW	15.2	8.9	55	10.6	2.7	7.6
SL-AGN-AW	17.8	15.5	110	16.8	3.7	7.9
SL-AGK-AW	14.6	10.0	71	10.9	3.3	8.2
SL-P-AGN-AW	19.1	15.5	128	19.2	3.8	7.5
SL-P-AGK-AW	14.4	7.2	50	8.6	3.2	8.4
WV-A1100 ^a	2.6	0.5	13	1.9	6.6	8.5
Centaur ^b	5.8	2.7	25	3.8	7.7	8.3
AA ^c	13.7	7.1	70	10.5	2.7	7.6

^{a,b} CA comerciales de MeadWestvaco y Calgon Carbon Corporation (Anexo II)

^c CA obtenido mediante activación con NaOH de una antracita (Lillo-Ródenas *et al.*, 2001).

^d x/M, tiempo y volumen cuando la concentración de salida es el 1 % de la concentración de entrada.

En la Tabla 4.5 se muestran los valores de las capacidades de adsorción hasta agotamiento del lecho (x/M)_{t_{exh}}, las capacidades de adsorción en el momento de la ruptura del lecho (x/M)_{t_r}, el tiempo de ruptura (t_r) y el volumen de ruptura (V_r). El momento de ruptura del lecho se define cuando la concentración de salida del reactor equivale al 1 % de la concentración de entrada (Shin y colaboradores, 2002). Estos últimos valores son de relevancia para la aplicación práctica de los adsorbentes, ya que cuando se trabaja con dos adsorbentes en

serie normalmente se opera hasta agotamiento, mientras que en el caso de disponer de un solo adsorbedor sólo es operado hasta un valor concreto de concentración de contaminante el cual viene marcado por la legislación, por los límites operativos de la instalación, etc.

En la serie de los adsorbentes derivados del lodo SL los tiempos de ruptura son menores que en el caso de los derivados del lodo SB (Tabla 4.5, Figura 4.1). El material SL-P es el que tiene el menor tiempo de ruptura y el que presenta la pendiente más elevada, por lo tanto el que tiene menor capacidad de adsorción de NH_3 (Tabla 4.5). En esta serie es necesario destacar el rendimiento del material SL-P-AW, el cual presenta un valor de x/M sorprendentemente elevado (1.5 % en peso, Tabla 4.5), teniendo en cuenta el escaso desarrollo textural de la muestra. El proceso para la producción de este material es relativamente simple (pirólisis más lavado con ácido) y proporciona una eficiencia de eliminación similar a la de los materiales activados químicamente con KOH, los cuales llegan a alcanzar valores de superficies específicas aparentes superiores a $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. En el proceso de adsorción de NH_3 , el alto contenido en Fe (> 5% en peso) del material SL-P-AW, así como su pH ácido (Tabla 4.4), compensarían el relativamente modesto desarrollo de la porosidad, en comparación con los materiales activados.

Los valores de x/M obtenidos para algunos de los adsorbentes activados de lodos están muy por encima de los valores de x/M exhibidos en las mismas condiciones por los carbones activados usados como materiales de referencia WV-A1100, Centaur y AA (Tabla 4.5).

Como se ha mencionado anteriormente, los valores más altos de capacidad de eliminación de NH_3 corresponden a las muestras activadas, independientemente del origen del lodo (alrededor del 2% en peso, Tabla 4.5). Dichas muestras son las que presentan un tiempo de ruptura y un volumen de ruptura más elevado, a excepción del material SL-P-AGK, que alcanza valores de x/M más bajos que el resto (Tabla 4.5). Por otro lado, las capacidades de adsorción más bajas son las

obtenidas con los materiales pirolizados, S*-P, y el SB-P-AW. Los valores obtenidos para estos materiales son, en cualquier caso, similares a dos de los materiales comerciales utilizados como referencia (Centaur y WV-A100).

Salvo en el caso de los lodos pirolizados, SL-P y SB-P, se observa que el pH de los materiales una vez agotados es muy superior a su pH inicial (Tabla 4.5). Este aumento se debe a que al medir el pH de los materiales agotados las moléculas de NH_3 presentes en la superficie del adsorbente se solubilizan en el agua (el NH_3 es altamente soluble en agua, 89.9 g/100 mL de H_2O a 0 °C) provocando un aumento en el pH final de 5 unidades. Este hecho es indicativo de que parte del NH_3 está adsorbido físicamente.

La razón de que los materiales activados preparados a partir de los lodos hayan dado resultados tan buenos en la eliminación de amoníaco es debido a que combinan buenas propiedades texturales (valores de área superficial S_{BET} entre 625 y 1300 m^2g^{-1}) con una química superficial apropiada para la adsorción de NH_3 (Tabla 4.4). Según el mecanismo propuesto por Le Leuch y Bandosz (2007), la superficie ácida, así como la presencia de compuestos de Fe, son unos de los parámetros clave para favorecer el proceso de adsorción de NH_3 . Así pues, los materiales derivados de lodos reúnen las propiedades adecuadas que favorecen la adsorción de moléculas polares, como es el caso del NH_3 , de manera similar a la MEK como se demostró en la publicación de Anfruns y colaboradores (2011).

Se han estudiado las relaciones de las diferentes propiedades texturales con la capacidad de eliminación hasta agotamiento de los adsorbentes derivados de lodos. En la Figura 4.5 se presenta la relación existente entre la capacidad de eliminación de NH_3 y el volumen total de poros de los adsorbentes. Tal y como se puede observar, los adsorbentes derivados de lodos presentan un aumento de la capacidad de eliminación al aumentar el valor de V_t a excepción de dos materiales derivados del lodo SL (SL-AGK-AW y SL-P-AGK-AW). Estos adsorbentes presentan una x/M un poco inferior a 15 $\text{mgNH}_3\text{g}^{-1}$ (Figura 4.5).

Sorprendentemente, son los materiales que presentan los valores de S_{BET} superiores.

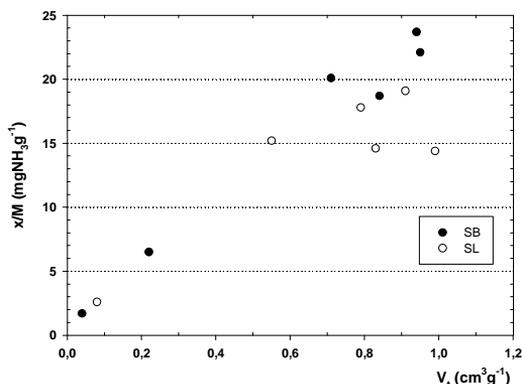


Figura 4.5. Representación de la capacidad de eliminación de NH_3 hasta agotamiento $(x/M)_{t_{\text{exh}}}$ frente a V_t para las muestras derivadas del lodo SB (círculos negros) y SL (círculos blancos).

Las capacidades de retención de los adsorbentes derivados de lodos son más altas que las publicadas anteriormente en diferentes condiciones experimentales por Rodrigues y colaboradores (2007), que trabajaban a una concentración de NH_3 entre 600–980 ppm(v/v). Las capacidades de adsorción de la Tabla 4.5 son comparables con las capacidades conseguidas a 10.000 ppm(v/v) de concentración de entrada con CAs preparados mediante activación con KOH por Lee y Reucroft (Lee y Reucroft, 1999). Además, se han conseguido capacidades de eliminación cercanas al 2 % (Tabla 4.5), casi coincidiendo con los valores máximos de Le Leuch y Badosz sobre carbones comerciales impregnados con metales, trabajando con una concentración de 100 ppm(v/v) en el gas de entrada (Le Leuch y Badosz, 2007).

Existen otros estudios enfocados a la eliminación de NH_3 por adsorción con otro tipo de materiales. Se ha demostrado que el óxido de grafito (GO) y sus derivados tras la aplicación de diferentes métodos para introducir grupos funcionales en su estructura, son unos buenos adsorbentes para esta aplicación. Su estructura, la gran presencia de grupos oxigenados y su pH ácido permiten almacenar moléculas de NH_3 en la distancia interplanar de éste, llegando a valores de x/M superiores a $60 \text{ mgNH}_3\text{g}^{-1}$ en condiciones experimentales

similares a las que emplearon Le Leuch y Bandosz en 2007 (Seredych y Bandosz 2007, Petit *et al.*, 2009, Seredych *et al.*, 2009, 2010).

Según la bibliografía existente, la adsorción de NH_3 en adsorbentes que contienen metales, como sería el caso de los adsorbentes derivados de lodos, depende de los parámetros texturales y de la química superficial de los adsorbentes. En los adsorbentes la adsorción puede tener lugar mediante dos distintos procesos: fisisorción y quimisorción. La fisisorción está relacionada con la manera que se llenan los poros y implica fuerzas de Van der Waals, y depende de la porosidad del adsorbente, es decir, de sus características texturales. Por otro lado, la quimisorción implica reacciones químicas que incluyen enlaces de hidrógeno, interacciones ácido-base, reacciones de formación de complejos entre otras. El calor de vaporización del NH_3 es de $25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, por lo que el NH_3 se desorbe fácilmente de la superficie, es decir, puede ser desorbido con aire (Tamon y Okasaki, 1996, Yin *et al.*, 1999, Stoeckli *et al.*, 2004, Petit *et al.*, 2007, 2010, Petit y Bandosz, 2007, 2008a, 2008b, 2009, Bandosz y Petit, 2009).

En la Figura 4.6 se muestran las curvas de ruptura y las curvas de desorción con aire de los materiales obtenidos mediante activación directa de lodos con hidróxidos alcalinos.

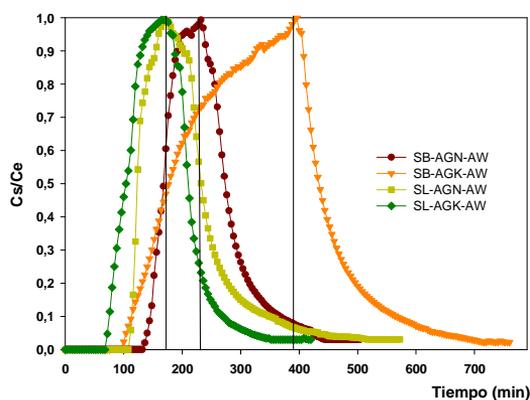


Figura 4.6. Curvas de adsorción y desorción de NH_3 de lodos SB y SL activados químicamente con hidróxidos alcalinos. Las líneas verticales marcan el comienzo de la desorción de NH_3 .

Una vez que el adsorbente está agotado con NH_3 , se interrumpe la corriente de NH_3 sustituyéndola por una corriente de aire que atraviesa el lecho. Se observa de inmediato una disminución muy rápida de la concentración de NH_3 . A medida que van pasando los minutos se observa una cola en la curva de desorción, es decir, el proceso de desorción se desacelera con el tiempo. No se logró llegar a una concentración de salida de 0 ppm(v/v) de NH_3 , pero sí a un valor asintótico normalmente inferior a 10 ppm(v/v) de NH_3 . Por razones prácticas, se utilizó esta concentración constante para el cálculo por integración de la cantidad de NH_3 desorbida por gramo de adsorbente (Γ , expresada en mgg^{-1}), tal y como se ha descrito en el apartado 3.3.3 de esta tesis.

En la gráfica siguiente (Figura 4.7) se muestran la capacidad de adsorción $(x/M)_{\text{ads}}$ y la cantidad de NH_3 desorbida $(\Gamma)_{\text{des}}$ para distintos adsorbentes derivados de lodos. Los valores de $(\Gamma)_{\text{des}}$ son inferiores a $(x/M)_{\text{ads}}$, es decir, hay un porcentaje significativo de NH_3 que está irreversiblemente adsorbido sobre los materiales en las condiciones de desorción utilizadas. Todos estos valores, la capacidad de adsorción $(x/M)_{\text{ads}}$, la cantidad de NH_3 desorbida $(\Gamma)_{\text{des}}$ y el porcentaje de adsorción reversible se recogen en la Tabla 4.6.

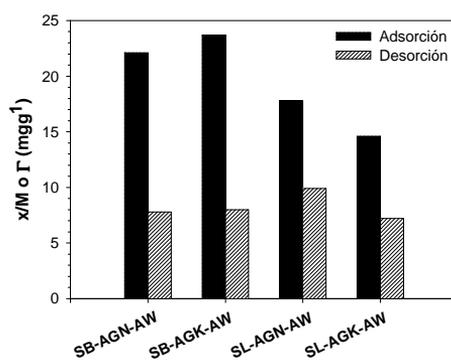


Figura 4.7. Capacidad de adsorción y cantidad de NH_3 desorbido (con aire) de los materiales derivados de lodos.

La desorción se puede utilizar para evaluar la solidez de las interacciones entre la molécula específica y la superficie del adsorbente. En el caso de la molécula de NH_3 , el tipo y la cantidad de grupos funcionales presentes en la superficie del adsorbente resultan claves en el proceso (Bandoszy y Petit, 2009, Seredych *et al.*,

2009). La cantidad de desorción y el porcentaje de adsorción reversible son importantes desde el punto de vista práctico ya que constituyen una estimación de la facilidad a la hora de regenerar el adsorbente. El material que presenta un porcentaje de adsorción reversible más elevado es el SL-AGN-AW, seguido de su homólogo activado con KOH, SL-AGK-AW, mientras que los porcentajes obtenidos con los dos lodos activados procedentes de la EDAR de Banyoles-Terri, SB-AG*-AW, son los que presentan una capacidad de eliminación más alta y una cantidad de NH₃ desorbido más baja.

Tabla 4.6. Capacidades de adsorción, cantidad de NH₃ desorbido y porcentaje de adsorción reversible de los materiales desorbidos con aire.

	$x/M)_{ads}$ (mg NH ₃ .g ⁻¹)	$\Gamma)_{des}$ (mg NH ₃ .g ⁻¹)	Adsorción reversible ^a (%)
SB-AGN-AW	22.1	7.8	35.2
SB-AGK-AW	23.7	8.0	33.8
SL-AGN-AW	17.8	9.9	55.6
SL-AGK-AW	14.6	7.2	49.6

^aAdsorción reversible= $[(\Gamma)_{des} / (x/M)_{ads}] * 100$

En los experimentos de desorción de NH₃ con aire llevados a cabo por Bandosz y Petit (2009) en CAs vírgenes y modificados con metales, la cantidad de NH₃ fuertemente o irreversiblemente adsorbido varía del 6- 47 %. Esta variabilidad en el porcentaje es función del tipo de impregnación del CA. Los carbones modificados con óxido de vanadio u óxido de molibdeno fueron los que presentaron un porcentaje superior de NH₃ fuertemente adsorbido, mientras que los CAs vírgenes fueron los que presentaron un porcentaje más bajo. Así pues, según los resultados mostrados en este apartado, los adsorbentes derivados de lodos de depuradora con los que se hizo este estudio presentan un porcentaje de adsorción irreversible igual, o incluso superior, como en el caso de los adsorbentes derivados del lodo SB, a los CAs modificados con de óxidos de vanadio o molibdeno. En otras palabras, buena parte de la adsorción del NH₃ en los adsorbentes derivados de lodos tiene lugar mediante quimisorción.

4.3.3.1 Efecto de la concentración de NH₃

Para estudiar el efecto de la concentración en los adsorbentes derivados de lodos se seleccionó el material SB-P-AGK-AW, que fue uno de los materiales que

funcionó mejor para la eliminación de NH₃ con una concentración de entrada de 300 ppm(v/v) (Tabla 5.5).

En la Figura 4.8 se muestran los resultados de las capacidades de eliminación con el material SB-P-AGK-AW sin humidificar en función de la concentración de entrada de NH₃.

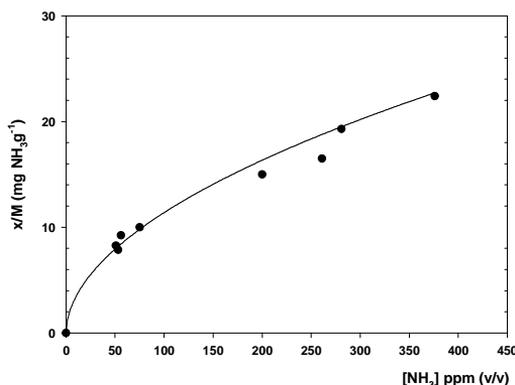


Figura 4.8. Capacidades de eliminación de NH₃ con el material SB-P-AGK-AW sin humidificar en función de la concentración de entrada de NH₃.

A temperatura constante, que es como se ha trabajado durante todos los experimentos anteriores, la cantidad adsorbida aumenta con la concentración en el caudal de entrada del adsorbato y la relación entre la cantidad adsorbida (x/M) y la concentración de entrada (C_e) de la disolución en el equilibrio, se conoce como isoterma de adsorción. Sólo a muy bajas concentraciones la x/M es proporcional a C_e . Por regla general, la cantidad adsorbida se incrementa menos de lo que indicaría la proporcionalidad a la concentración, lo que se debe a la gradual saturación de la superficie (Rouquerol *et al.*, 1999).

Los datos de la Figura 4.8 se ajustan bien a una isoterma de tipo Freundlich, que es una ecuación tipo:

$$\left(\frac{x}{M}\right)_{\text{exh}} = K_f \cdot C_{\text{in}}^{1/n} \quad \text{Ecuación 4.3}$$

donde $(x/M)_{t_{\text{exh}}}$ es la capacidad de retención ($\text{mgNH}_3\text{g}^{-1}$), C_e es la concentración de entrada de NH₃ (ppm (v/v)), y K_f y $1/n$ son parámetros de la ecuación de Freundlich. K_f es una constante que indica la afinidad del adsorbente por el contaminante, y $1/n$ es un parámetro empírico del sistema. Algunos autores consideran que el parámetro $1/n$ es una medida de la heterogeneidad de los sitios donde queda adsorbido el contaminante. Los valores de $1/n$ van de 0 a 1 según decrece la heterogeneidad. Este modelo tiene en cuenta la heterogeneidad de la superficie de adsorción, así como la posibilidad de adsorción multicapa (Rouquerol *et al.*, 1999).

Si se interpola en la isoterma de adsorción de la figura anterior a la concentración de entrada de NH₃ de 100 ppm (v/v) el resultado de la capacidad de eliminación de NH₃ para este material es de 12 mgg^{-1} aproximadamente (Figura 4.8), el cual es muy cercano a los valores obtenidos por Le Leuch y Bandosz (2007) en CAs modificados.

4.3.3.2 Efecto de la humedad en los experimentos de adsorción de NH₃

Según Bandosz y Petit (2009) el agua tiene una gran afinidad para quedar retenida en los poros más pequeños de los materiales, de manera que el NH₃, que como se ha comentado anteriormente en este capítulo es altamente soluble en agua, puede quedar retenido disolviéndose en la película de agua presente en el material debido a su elevada solubilidad en agua.

Para estudiar el efecto de la humedad en los adsorbentes derivados de lodos se seleccionó el mismo material que en el apartado anterior, el SB-P-AGK-AW. La humidificación previa consistió en humidificar el material antes del experimento de adsorción, de manera que el material estuviera saturado de agua y la HR en el aire de salida del lecho después de la humidificación se situase en niveles cercanos al 80 %.

En la Figura 4.9 se muestran los resultados de las capacidades de eliminación con el material pre-humidificado (círculos blancos) y sin humidificar (círculos negros) en función de la concentración de entrada de NH₃.

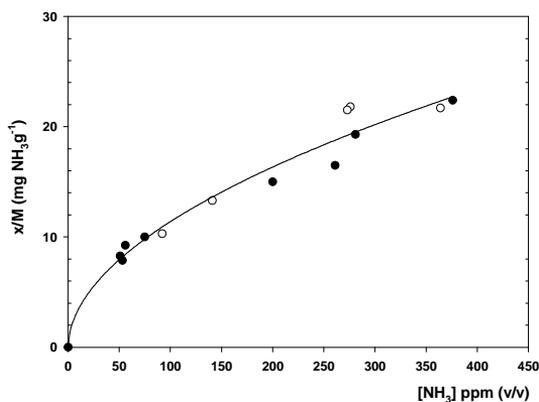


Figura 4.9. Capacidades de eliminación de NH_3 con el material SB-P-AGK-AW pre-humidificado (círculos blancos) y sin humidificar (círculos negros) en función de la concentración de entrada de NH_3 .

Como se puede observar en la figura anterior, en el comportamiento del material derivado del lodo seleccionado la presencia de humedad no resulta tan crucial en el proceso de adsorción de NH_3 , lo que contradice los resultados obtenidos en CAs vírgenes e impregnados con diferentes metales por Bandosz y colaboradores (Le Leuch y Bandosz, 2007, Bandosz y Petit, 2009). Estos autores estudiaron el efecto de la humedad en la corriente del aire y en la superficie del adsorbente. En este último estudio, que es el mismo que se ha llevado a cabo en este apartado, estos investigadores dedujeron que en los carbones activados impregnados con óxidos de metálicos el agua permite la formación de grupos hidroxilo los cuales son capaces de interactuar con el NH_3 mediante reacciones ácido-base o bien con la formación de enlaces de hidrógeno. En el material derivado de lodo seleccionado puede ser que el agua no le mejore la capacidad de eliminación debido a la no presencia de este tipo de compuestos.

La Tabla 4.7 muestra los valores de los parámetros de la isoterma de Freundlich para los datos de la Figura 4.9 teniendo en cuenta todos los resultados, con o sin pre-humidificación, del material SB-P-AGK-AW.

Tabla 4.7. Parámetros de la ecuación de Freundlich por el material SB -AGK-AW.

	K_f	$1/n$	R^2
Todos los experimentos	1.024	0.52	0.9776

El estudio de los parámetros de la isoterma de Freundlich de la curva experimental obtenida mostrada en la Figura 4.9 y el coeficiente de correlación (R^2), permiten concluir que no existen diferencias significativas entre la presencia y la ausencia de humedad en las pruebas de adsorción de este material activado SB-P-AGK-AW seleccionado para la adsorción de NH_3 ya que es superior a 0.9.

4.4 Conclusiones

Las conclusiones más importantes que se obtienen del presente capítulo son:

La activación directa de lodos y de lodos pirolizados mediante el método de mezcla física con hidróxidos alcalinos permite obtener adsorbentes con valores de S_{BET} entre $625\text{-}1300\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ con un buen desarrollo de la microporosidad.

Los resultados de DRX de los materiales activados muestran que los cambios mineralógicos sufridos durante el proceso de activación alcalina son comparables con los que se producen en otro tipo de precursores usados típicamente para la obtención de adsorbentes. Los resultados de este capítulo sugieren que las sales alcalinas no reaccionan con el precursor sino que reaccionan con el carbono resultante de la carbonización del proceso, tal y como se había observado con otros precursores.

Los adsorbentes derivados de lodos obtenidos son materiales eficientes para la adsorción de NH_3 , y se obtienen valores de x/M superiores a carbones activados comerciales en las mismas condiciones de adsorción probadas.

La composición química, el pH, y la porosidad son parámetros clave que intervienen en la capacidad de eliminación de NH_3 de estos materiales. Un incremento en la porosidad no necesariamente implica un aumento en la x/M , sino que hace falta una correcta combinación de porosidad, composición inorgánica y pH de los adsorbentes.

La desorción con aire de los materiales derivados de lodos agotados con NH₃ indican que este está fisiosorbido y quimiosorbido, y en el caso de los materiales derivados del lodo SB la adsorción de NH₃ es más irreversible que en el caso de los materiales derivados del lodo SL.

La presencia de humedad en los experimentos de adsorción de NH₃ del material SB-P-AGK-AW no presenta mejoras en el valor de la capacidad de adsorción de dicho contaminante.

4.5 Bibliografía

Alcañiz-Monge, J., Illán-Gómez, M.J. 2008. Insight into hydroxides-activated coals: Chemical or physical activation? *Journal of Colloid and Interface Science*, **318**, 35–41.

Anfruns, A., Martín, M.J., Montes-Morán, M.A. 2011. Removal of odorous VOCs using sludge-based adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, **166**, 1022-1031.

Bagreev, A., Bashkova, S., Locke, D.C., Bandosz T.J. 2001. Sewage sludge-derived materials as efficient adsorbents for removal of hydrogen sulfide. *Environmental Science and Technology*, **35**, 1537–1543.

Bandosz, T. J., Petit, C. 2009. On the reactive adsorption of ammonia on activated carbons modified by impregnation with inorganic compounds. *Journal of Colloid and Interface Science*, **338**, 329-345.

Cha J.S, Choi J.C, Ko, J.K, Park, Y.K., Park, S.H., Jeong K.E., Kim S.S., Jeon, J.K. 2010. The low-temperature SCR of NO over rice straw and sewage sludge derived char. *Chemical Engineering Journal*, **156**, 321–327.

Devi, T. G., Kannan, M. P. 1998. Calcium catalysis in air gasification of cellulosic chars. *Fuel*, **77**, 1825-1830.

El-Hendawy, A.A. 2009. An insight into the KOH activation mechanism through the production of microporous activated carbon for the removal of Pb²⁺ cations. *Applied Surface Science*, **255**, 3723-3730.

Gómez-Pacheco C.V., Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., López-Peñalver, J.J. 2012. Optimization of the preparation process of biological sludge adsorbents for application in water treatment. *Journal of Hazardous Materials* **217– 218**, 76– 84.

Guo, J Lua, A.C. 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.

Hwang, H.R, Choi, W.J., Kim, T.J., Kim, J.S., Oh, K.J. 2008. The preparation of an adsorbent from mixtures of sewage sludge and coal-tar pitch using an alkaline hydroxide activation agent. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **83**, 220-226.

Le Leuch, L.M., Badosz, T.J. 2007. The role of water and surface acidity on the reactive adsorption of ammonia on modified activated carbons. *Carbon*, **45**, 568-578.

Lee, W.H., 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.

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.

Lillo-Ródenas, M.A., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A. 2003. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: an insight into chemical activation mechanism. *Carbon*, **41**, 267-275.

Lillo-Ródenas, M.A., Juan-Juan, J., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A. 2004. About reactions occurring during chemical activation with hydroxides. *Carbon*, **42**, 1371-1375.

Lillo-Ródenas, M.A., Marco-Lozar, J.P., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A. 2007. Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/alkaline hydroxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **80**, 166-174.

Lillo-Ródenas, M.A., Ros, A., Fuente, E., Montes-Morán, M.A., Martín, M.J., Linares-Solano, A. 2008. Further insights into the activation process of sewage sludge-based precursors by alkaline hydroxides. *Chemical Engineering Journal*, **142**, 168-174.

Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F. 2006. *Activated Carbon*. Oxford: Elsevier.

Maciá-Agulló, J., Moore, B.C., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A. 2004. Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation. *Carbon*, **42**, 1367-1370.

Mims, C.A., Pabst, J.K. 1983. A Role of surface salt complexes in alkali-catalysed carbon gasification. *Fuel*, **63**, 176-179.

Molina-Sabio, M., González, J.C., Rodríguez-Reinoso, F. 2004. Adsorption of NH₃ and H₂S on activated carbon and activated carbon-sepiolite pellets. *Carbon*, **42**, 448-450.

Mora, E., Blanco, C., Pajares, J.A., Santamaría, R., Menéndez, R. 2006. Chemical activation of carbon mesophase pitches. *Journal of Colloid and Interface Science*, **298**, 341-347

Namezi, A.B., Jia, C.Q., Allen, D.G. 2010. Production and characterization of lignocellulosic biomass-derived activated carbon. *Water Science & Technology*, **62**, 2637-2646.

Petit, C., Karwacki C., Peterson G., Bandosz T.J. 2007. Interactions of ammonia with the surface of microporous carbon impregnated with transition metal chlorides. *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 12705-12714.

Petit, C., Bandosz, T.J. 2007. Role of aluminum oxycations in retention of ammonia on modified activated carbons. *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 16445-16452.

Petit, C., Bandosz, T.J. 2008a. Complexity of ammonia interactions on activated carbons modified with V₂O₅. *Journal of Colloid and Interface Science*, **325**, 301-308.

Petit, C., Bandosz, T.J. 2008b. Removal of ammonia from air on molybdenum and tungsten oxide modified activated carbons. *Environmental Science and Technology*, **42**, 3033-3039.

Petit, C., Bandosz, T.J. 2009. Role of surface heterogeneity in the removal of ammonia from air on activated carbons modified with molybdenum and tungsten oxides. *Microporous and Mesoporous Materials*, **118**, 61-67.

Petit, C., Seredych M., Bandosz, T.J. 2009. Revisiting the chemistry of graphite oxides and its effect on ammonia adsorption. *Journal of Materials Chemistry*, **19**, 9176-9185.

Petit, C., Kante K., Bandosz, T.J. 2010. The role of sulfur-containing groups in ammonia retention on activated carbons. *Carbon*, **48**, 654-667.

Rodrigues C.C., de Moraes Jr D., da Nóbrega S.W., Barboza M.G. 2007. Ammonia adsorption in a fixed bed of activated carbon. *Bioresource Technology*, **98**, 886-891.

Ros, A. 2007. Eliminación de compuestos causantes de olores mediante adsorbentes/catalizadores obtenidos a partir de lodos de depuradora. Tesis Doctoral. Universitat de Girona.

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

Ros, A., Montes-Morán, M. A., Fuente, E., Nevskaja, D. M., Martín, M. J. 2006b. Dried sludges and sludge-based chars for H₂S removal at low temperature: influence of sewage sludge characteristics. *Environmental Science and Technology*, **40**, 302-309.

Ros, A., Lillo-Ródenas, M.A., Canals-Batlle, C., Fuente, E., Montes-Morán, M.A., Martín, M.J., Linares-Solano, A. 2007. A new generation of sludge-based adsorbents for H₂S abatement at room temperature. *Environmental Science and Technology*, **41**, 4375-4381.

Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. 1999. *Adsorption of powders and porous solids: Principles, methodology and applications*. San Diego: Academic Press.

Seredych, M., Bandosz, T.J. 2007. Removal of ammonia by graphite oxide via its intercalation and reactive adsorption. *Carbon*, **45**, 2130-2132.

Seredych, M., Tamashausky A.V., Bandosz T.J. 2009. Role of graphite precursor in the performance of graphite oxides as ammonia adsorbents. *Carbon*, **47**, 445-456.

Seredych, M., Tamashausky A.V., Bandosz T.J. 2010. Graphite oxides obtained from porous graphite: The role of surface chemistry and texture in ammonia retention at ambient conditions. *Advanced Functional Materials*, **20**, 1670-1679.

Shen, W., Guo, Q., Yang, X., Liu, Y., Song, Y., Cheng, J. 2006 Adsorption of Methylene Blue in Acoustic and Magnetic Fields by Porous Carbon Derived from Sewage Sludge. *Adsorption Science & Technology*, **24**, N°5.

Shin H.C., Park J.W., Song H.C. 2002. Removal characteristics of trace compounds of landfill gas by activated carbon adsorption. *Environmental Pollution*, **119**, 227-236.

CAPÍTULO 5

**Eliminación de H₂S con adsorbentes
preparados mediante el tratamiento
de residuos en horno microondas**

5 ELIMINACIÓN DE H₂S CON ADSORBENTES PREPARADOS MEDIANTE EL TRATAMIENTO DE RESIDUOS EN HORNO MICROONDAS

5.1 Antecedentes

En el apartado 1.2 de la introducción se ha detallado la obtención de adsorbentes a partir de lodos de depuradora, y se ha visto que es una de las opciones para la valorización de este residuo frente a opciones de gestión más tradicionales como es la deposición en vertederos o la incineración (Smith *et al.*, 2009).

El uso de la tecnología de microondas para la pirólisis de lodos ha sido estudiada por Menéndez y colaboradores en el Instituto Nacional del Carbón (INCAR) (Menéndez *et al.*, 2002, 2004, 2005, Domínguez *et al.*, 2003, 2004, 2005, 2006, 2008). En general, este tipo de residuos son pobres receptores de la energía electromagnética y, por lo tanto, es necesario mezclar el lodo con un buen absorbente de microondas para que los tratamientos térmicos alcancen el efecto deseado (Menéndez *et al.*, 2002).

Los procesos de combustión de carbón para la generación de energía conllevan una importante cantidad de residuos sólidos en forma de cenizas volantes. Gran parte de éstas son almacenadas en vertederos o recicladas como aditivos en la producción de cemento y hormigón. Por otra parte, la composición química y mineralógica de las cenizas volantes, ricas en aluminosilicatos, hace que éstas puedan ser utilizadas como material de partida para la síntesis de materiales adsorbentes, como por ejemplo zeolitas, mediante su activación alcalina y calentamiento por vía convencional o con microondas (Querol *et al.*, 1995, 1997).

El objetivo de este capítulo es preparar adsorbentes en un horno microondas a partir de mezclas de estos dos residuos, lodos de depuradora y cenizas volantes. Éstas últimas actuarían como receptoras de energía electromagnética. Dichos adsorbentes se emplearán para la eliminación de H₂S de una corriente gaseosa.

5.2 Procedimiento Experimental

Los materiales utilizados en este estudio son el lodo de depuradora procedente de la EDAR de Banyoles-Terri (España), denominado SB, y las cenizas volantes, FA, procedentes de la central térmica de Tilbury B (Reino Unido). Las características principales de estos residuos están descritas en el apartado 3.1.1 de esta tesis.

La preparación de los adsorbentes y la planta piloto utilizada están descritas en el apartado 3.1.2.2 de esta tesis. Brevemente, los adsorbentes se han preparado mezclando diferentes proporciones de lodo SB y FA. Se empleó una potencia de generador de microondas de 1.5 kW con un tiempo de tratamiento de 15 min, a excepción de un adsorbente que se preparó con una potencia de 3 kW y con un tiempo de tratamiento de 7.5 min. La nomenclatura de las muestras corresponde a la letra N seguida del número 10, 20, 30 en función del porcentaje en peso de FA utilizado en la mezcla. La muestra obtenida a distinta potencia fue etiquetada con la letra D.

Seguidamente parte de las muestras fueron lavadas consecutivamente con HCl 5M y agua destilada hasta obtener un agua de lavado de pH constante. Estos materiales fueron etiquetados con el sufijo -AW.

La capacidad de desulfurización de los materiales se determinó mediante ensayos dinámicos de adsorción con una configuración de lecho fijo y con una concentración a la entrada del reactor de H₂S de 100 ppm (v/v). La planta piloto de adsorción utilizada está descrita detalladamente en el apartado 3.3.1 de esta tesis. Todos los materiales fueron humedecidos antes de los ensayos de adsorción. Para estudiar el efecto de la humedad en la capacidad de adsorción de estos materiales se trabajó con corrientes de entrada de aire húmedo a dos humedades relativas (HR) distintas, 15 % y 50 %.

5.3 Resultados y Discusión

5.3.1 Propiedades dieléctricas

Previamente a la obtención de los adsorbentes se han medido las propiedades dieléctricas usando la técnica de la cavidad cilíndrica resonante, descrita en el apartado 3.2.5.1 de esta

tesis. Se determinaron así los valores de la constante dieléctrica (ϵ'), del factor de pérdida (ϵ'') y del factor de disipación ($\tan\delta$) de los residuos, a distintas temperaturas. El factor de disipación, definido como $\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$, indica la capacidad de convertir la energía electromagnética en energía térmica. Para el aprovechamiento de la energía microondas, valores moderados de ϵ' tienen que ir combinados con altos valores de ϵ'' de manera que se obtengan valores de $\tan\delta$ altos (Meredith, 1998, Jones *et al.*, 2002, Menéndez *et al.*, 2010). Las propiedades dieléctricas de los residuos utilizados se muestran en la Figura 5.1.

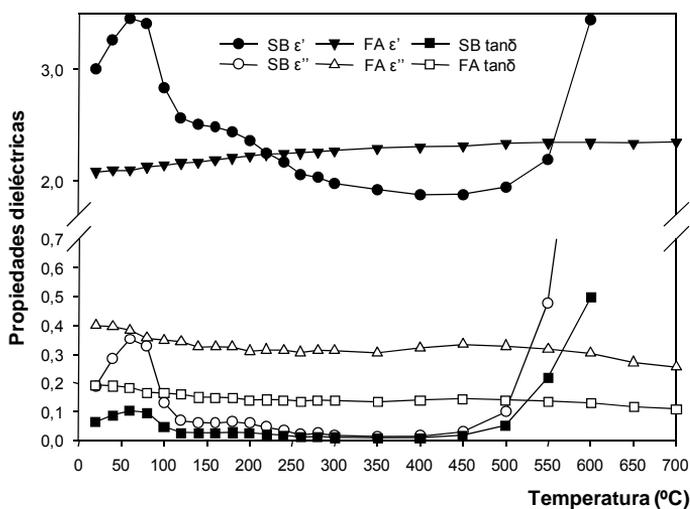


Figura 5.1. Constante dieléctrica (ϵ'), factor de pérdida, (ϵ'') y factor de disipación ($\tan\delta$) de los residuos lodo (SB) y cenizas volantes (FA) a 2450 MHz, a distintas temperaturas.

En la Figura 5.1 se puede observar que las cenizas volantes utilizadas, FA, son mejores disipadoras de la energía electromagnética que el lodo SB a temperaturas inferiores a 500°C. Aunque SB presenta valores de $\tan\delta$ superiores a 0.05 a bajas temperaturas debido a su contenido en humedad (7.3 %), este nivel de disipación no es suficiente para convertir la energía electromagnética en energía térmica. Por encima de 100 °C, las propiedades dieléctricas de SB disminuyen y esto corresponde a la pérdida de agua como mayor componente absorbente de la energía de microondas. Desde 100 °C hasta 500 °C, SB presenta unos valores muy bajos de factor de pérdida, ($\epsilon'' < 0,07$), lo que indica que las microondas pasan a través del material con una pequeña o nula absorción. Este hecho fue observado por Menéndez y colaboradores (2002, 2005) que determinaron que sin un

absorbente apropiado, el calentamiento por microondas del lodo conduciría únicamente a su secado.

El aumento de los valores de las propiedades dieléctricas del lodo SB por encima de los 500°C demuestra que el residuo obtenido por pirólisis del lodo es un buen receptor de microondas, lo cual está de acuerdo con los resultados del estudio realizado por Menéndez y colaboradores (2002).

Las propiedades dieléctricas de las FA son más constantes que las del lodo SB en el rango de temperaturas estudiado. El factor de disipación de este residuo varía entre 0.14-0.19, siendo mayor que el obtenido por el agua destilada a 298 K que es de 0.12 a 2450 MHz (Meredith, 1998). Así pues, estos resultados indican que las FA son buenas receptoras de la energía electromagnética.

5.3.2 Adsorbentes obtenidos con el tratamiento de mezclas SB/FA en horno microondas

5.3.2.1 Caracterización textural de los adsorbentes SB/FA

Los resultados de los parámetros texturales de adsorbentes resultantes de la mezcla de los dos residuos utilizados se presentan en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Propiedades texturales de los residuos empleados y de los materiales obtenidos.

Adsorbente	S_{BET}^a ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_t^b ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	VDR-N_2^c ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{MESO}^d ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Micro ^e (%)
SB	<5	-	0.001	-	-
FA	30	0.029	0.013	-	-
FA-AW	32	0.028	0.012	-	-
N10	25	0.074	0.011	-	-
N20	63	0.089	0.031	-	-
N30	34	0.077	0.014	-	-
N30D	48	0.080	0.020	-	-
N10-AW	97	0.166	0.046	0.12	28
N20-AW	162	0.222	0.078	0.144	35
N30-AW	160	0.207	0.072	0.135	35
N30D-AW	147	0.185	0.067	0.118	36

^a Área superficial BET calculada a partir de los datos de adsorción de N₂

^b Volumen total de poros calculada a partir de los datos de adsorción de N₂

^c Volumen de microporos obtenido aplicando la ecuación de Dubinin-Raduskevich (DR) a los datos de adsorción de N₂

^d Volumen de mesoporos = $V_t - \text{VDR-N}_2$

^e % de volumen de microporos (VDR-N_2) sobre el volumen total de poros de N₂ ($a p / p^0 = 0.95$) (V_t)

Primeramente hay que destacar que las FA presentan unas propiedades texturales atípicas: el valor de área superficial S_{BET} es relativamente elevado, $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Tabla 5.1). Esto es debido al menor rendimiento de la central térmica durante el muestreo, es decir, durante la recogida de este residuo la central térmica no funcionaba correctamente..

Los materiales SB/FA presentan muy poco desarrollo de porosidad y no se ha calculado el volumen de mesoporos y el % de microporosidad. El único material que presenta un valor significativamente destacable de área superficial S_{BET} es el N20 que es de $63 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Tabla 5.1).

El lavado con HCl 5M de los materiales SB/FA conlleva un aumento del valor de las propiedades texturales. El área superficial logra alcanzar valores alrededor de $160 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y con porcentajes de microporosidad del 35 % (Tabla 5.1).

También se llevó a cabo el lavado de las FA utilizadas siguiendo la misma metodología de lavado que los materiales SB/FA. Este material (FA-AW) no presenta casi ninguna diferencia en las propiedades texturales analizadas respecto a las de su precursor.

De acuerdo con los resultados de la Tabla 5.1, los materiales que han alcanzado un mayor desarrollo de porosidad son N20-AW y el N30-AW, siendo el aumento de este último de $130 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ lográndose solamente con el lavado ácido. Este desarrollo, sin embargo, es inferior a los obtenidos en estudios previos realizados con el lodo SB mostrados en el capítulo 4 de esta tesis. El lavado con ácido posterior a la etapa de pirólisis mediante tecnología convencional del lodo SB se logra un incremento de S_{BET} de 13 a $188 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Tabla 4.2).

Seredych y colaboradores (2008) llevaron a cabo la pirólisis en un horno horizontal eléctrico a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ de lodo deshidratado mezclado con tres tipos diferentes de cenizas volantes. Sus resultados muestran que la adición de cenizas volantes provoca un menor desarrollo de la porosidad de los materiales obtenidos, es decir, a mayor proporción de cenizas volantes en la mezcla inicial, menor valor de área superficial (S_{BET}) presenta el adsorbente. En los resultados obtenidos con la tecnología de microondas (Tabla 6.1.) se aprecia un máximo en el desarrollo de la porosidad cuando la proporción de cenizas volantes es del 20 % (Tabla 5.1), no del 10 % como sería esperable a partir de la conclusión del estudio antes mencionado. En dicho estudio se trabajó con proporciones de cenizas volantes del 10, 30 y

50 %, de manera que no se puede saber si también se hubiera obtenido un máximo de porosidad al 20 % en peso de contenido en cenizas en la mezcla inicial.

5.3.2.2 Caracterización química de los adsorbentes SB/FA

En la Tabla 5.2 se muestra el rendimiento, el pH, el contenido en cenizas, el análisis elemental y el contenido de algunos cationes de los adsorbentes derivados de las diferentes mezclas SB/FA, y también de sus precursores SB y FA.

Como se ha comentado en el apartado anterior, las FA utilizadas en esta tesis presentan unas características atípicas. Presentan un elevado contenido en carbono sin quemar (28.7 %), que estaría directamente relacionado con los $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ de valor de S_{BET} visto en la tabla anterior (Tabla 5.1) y, consecuentemente, un porcentaje de cenizas más bajo de lo que es habitual en este tipo de residuos (Tabla 5.2). Si bien estas características de las FA ponen de manifiesto una eficiencia baja del proceso de combustión, en nuestro caso nos favorecen dado que este alto contenido en carbono actúa como receptor de microondas (Menéndez *et al.*, 2010) y nos permite llevar a cabo la pirólisis del lodo empleando este tipo de radiación.

Los rendimientos obtenidos en la obtención de los distintos materiales van disminuyendo a medida que crece el porcentaje en FA de la mezcla, llegando a un mínimo del 48 % en el material preparado a distinta potencia (N30D). El lavado con HCl 5M y posteriormente con agua da prácticamente el mismo rendimiento, alrededor del 65 %, indistintamente de la mezcla lavada.

El pH, el contenido en cenizas y el análisis elemental de los cuatro adsorbentes obtenidos mediante pirólisis en microondas no difieren mucho entre sí. Los pHs de todos los materiales son básicos, superiores a 8, mientras que el contenido en cenizas está entre el 70-80 %.

Tabla 5.2. Rendimiento, pH, contenido en cenizas y composición elemental de los adsorbentes obtenidos y de los precursores.

Material	Rendimiento ^a (%)	pH	Cenizas (% peso)	Análisis Elemental (% peso)					Elementos seleccionados (mgg ⁻¹)						
				C	H	N	S	O	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	Si
SB	-	8.1	31.2	31.4	4.8	4.4	1.1	21.5	11.5	38.3	10.5	5.8	4.3	3.5	56.3
FA	-	8.5	68.5	28.7	0.3	1.0	0.1	1.2	22.2	15.4	27.6	9.2	2.8	16.1	266.3
FA-AW	71	6.1	39.9	37.6	0.2	0.8	- ^b	11.5 ^c	30.3	1.9	13.8	10	0.9	14.4	377
N10	76	8.6	72.1	20.9	0.7	2.1	0.2	3.6 ^c	18.6	47.4	19.1	17.2	6.4	6.7	131.5
N20	60	8.1	76.5	19.8	0.3	0.8	- ^b	2.6 ^c	22.8	55.7	28.3	15.6	7.7	10.2	168.0
N30	53	8.4	76.9	21.5	0.3	0.9	0.4	1.9 ^c	39.7	48.8	27.8	13.2	8.8	14.8	195.4
N30D	48	8.3	77.8	23.5	0.6	1.3	0.2	1.6 ^c	45.8	62.3	27.2	14.4	9.2	15.7	324.4
N10-AW	65	4.0	52.5	33.7	1.3	3.3	0.3	2.9 ^c	11.8	2.8	10.3	9.6	0.5	3.2	253.4
N20-AW	63	3.9	62.3	31.9	0.9	1.2	- ^b	1.8 ^c	16.1	5.2	12.5	12.6	1.9	4.2	226.8
N30-AW	63	4.4	66.3	34.2	0.5	0.8	- ^b	0.7 ^c	13.3	12.6	17.8	10.1	2.2	5.8	264.9
N30D-AW	63	4.4	62.2	35.4	0.5	1.3	0.1	0.6 ^c	16.5	8.6	15.3	10.5	1.4	7.9	368.7

^a Los rendimientos han sido calculados en cada paso sucesivo

^b No detectado

^c Calculado por diferencia

La composición química de los adsorbentes obtenidos es más variable. En el caso del material N10 el contenido de los diferentes elementos mostrados en la Tabla 5.2 es menor que en el resto, ya que al tener un rendimiento más alto éstos están menos concentrados. En otras palabras, asumiendo que durante el tratamiento térmico sólo se elimina parte de la fracción orgánica de la mezcla SB/FA, los elementos de la fracción inorgánica tras el tratamiento térmico se mantienen, de manera que éstos están más concentrados en el adsorbente final. Al disminuir el rendimiento del proceso más concentración presentan dichos elementos.

El único de los cationes analizados (Tabla 5.2) que podría no presentar este comportamiento es el Ca. Dicho elemento se puede encontrar en forma de CaCO₃, compuesto que se puede descomponer a CaO y CO₂. De todos modos esta descomposición tiene lugar a 700 °C, de manera que no es seguro que haya tenido lugar debido a que no había control de la temperatura durante los experimentos.

Se puede observar un aumento en la concentración de la mayoría de los cationes analizados a medida que aumenta el contenido en cenizas de la mezcla, sobre todo de Si.

Por otra parte, y como era de esperar, el lavado con ácido de estos materiales, aparte del aumento del área superficial, conlleva la disminución del pH en aproximadamente 4 unidades. También se observan cambios en la composición química, con una disminución de la concentración de la mayoría de los cationes analizados, sobretodo de Ca y Fe. En cambio el contenido en Si en estos materiales es superior que en los materiales no lavados ya que el lavado con HCl no lo disuelve (Tabla 5.2).

Tras el lavado con ácido los adsorbentes SB/FA presentan una reducción de aproximadamente del 20 % en peso en cenizas (Tabla 5.2). Esta reducción viene acompañada de un enriquecimiento en materia carbonosa, hecho que se confirma por DRX con la aparición de una banda ancha situada aproximadamente a 22 °2θ (Figura 5.2). Esta banda es muy pronunciada en las FA, indicativo de que son cenizas

volantes con un alto contenido en carbono como ya se ha visto y mencionado anteriormente (Tabla 5.2).

El difractograma del lodo de partida SB, como se ha discutido en el apartado 4.3.1 de esta tesis, muestra una gran cantidad de fosfatos hidratados, principalmente de calcio (brushita ($\text{CaPO}_3(\text{OH})2\text{H}_2\text{O}$)). Por su parte, las FA contienen cantidades significativas de mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) y cuarzo.

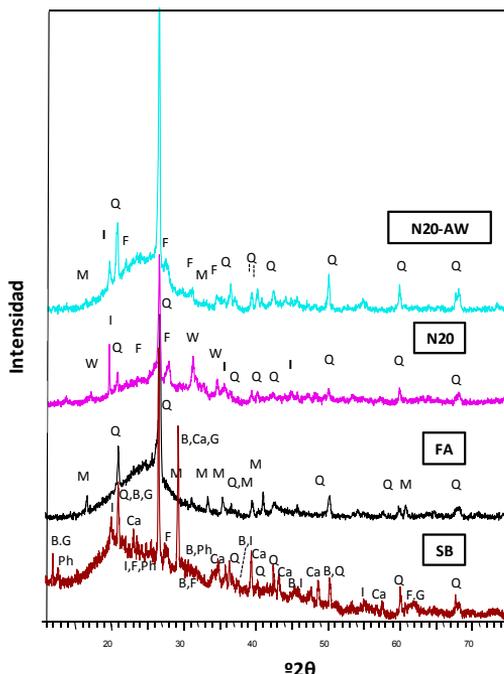


Figura 5.2. Patrones de DRX de los residuos empleados, lodo de Banyoles (SB) y cenizas volantes (FA) y de los adsorbentes N20 y N20-AW obtenidos.

Leyenda: B- Brushita, Ca- Calcita, G-Yeso, M- Mullita, Q- Cuarzo, I-Illita, F- Feldespatos de Na-Ca (albita,anortita), Ph- Fosfatos hidratados de Na, Fe W- Whitlockita

El calentamiento en microondas del lodo SB con diferentes proporciones de cenizas volantes (FA) da lugar a cambios en la materia mineral, la mayoría son producidos por la pérdida de agua de cristalización de los compuestos hidratados en el lodo de partida en los materiales N10, N20 (Figura 6.2), y N30. También se observó la desaparición del yeso, y la transformación de la brushita ($\text{CaPO}_3(\text{OH})2\text{H}_2\text{O}$) a whitlockita ($\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$). Estos cambios son los mismos que se observaron en el patrón de difracción del lodo SB puro pirolizado en un horno convencional mostrados en el capítulo 4 de esta tesis (Figura 4.1).

Los patrones de los materiales N10-AW, N20-AW (Figura 5.2), y N30-AW presentan mayoritariamente cuarzo y feldespatos. También se observa la presencia de illita (KH₃O)Al₂Si₃AlO₁₀(OH)₂ y mullita (Al₆Si₂O₁₃), esta última procedente de las FA de partida.

Aunque en los análisis realizados por ICP-AES se detecta Fe en los materiales obtenidos, éste se encuentra en forma no cristalina, ya que no se observa ningún componente que tenga Fe en los difractogramas de Rayos X.

La disminución de compuestos de Ca y Mg como por ejemplo la withlockita (Ca₁₈Mg₂H₂(PO₄)₁₄) provoca una disminución de la basicidad de los materiales que afectan, como se verá en el siguiente apartado, en la eliminación de H₂S.

5.3.3 Eliminación de H₂S

En la Figura 5.3 se muestran las curvas de ruptura correspondientes a los adsorbentes obtenidos mediante pirólisis en horno de microondas y de las FA a las dos distintas humedades relativas en aire seleccionadas para llevar a cabo el test de adsorción. Debido a la similitud que presentan los materiales N30 y N30D sólo se han llevado a cabo los experimentos de adsorción con uno de ellos (N30).

Los tiempos de ruptura indican el rendimiento del adsorbente como medio de desulfurización en el gas: a mayores tiempos de ruptura, mayor será la capacidad de eliminación del adsorbente. A simple vista puede observarse que los tiempos de ruptura con un 50 % de HR en aire son mayores que cuando se trabaja al 15 % (Figura 5.3). Por tanto la capacidad de eliminación de H₂S se ve favorecida por la presencia de H₂O en la corriente de aire (Bagreev y Bandoz, 2005).

En las dos humedades relativas en aire con las que se ha trabajado, el mayor tiempo de ruptura lo presenta el material N20 que es, además, el material que ha desarrollado más porosidad (S_{BET} de 63 m²g⁻¹) (Tabla 5.1).

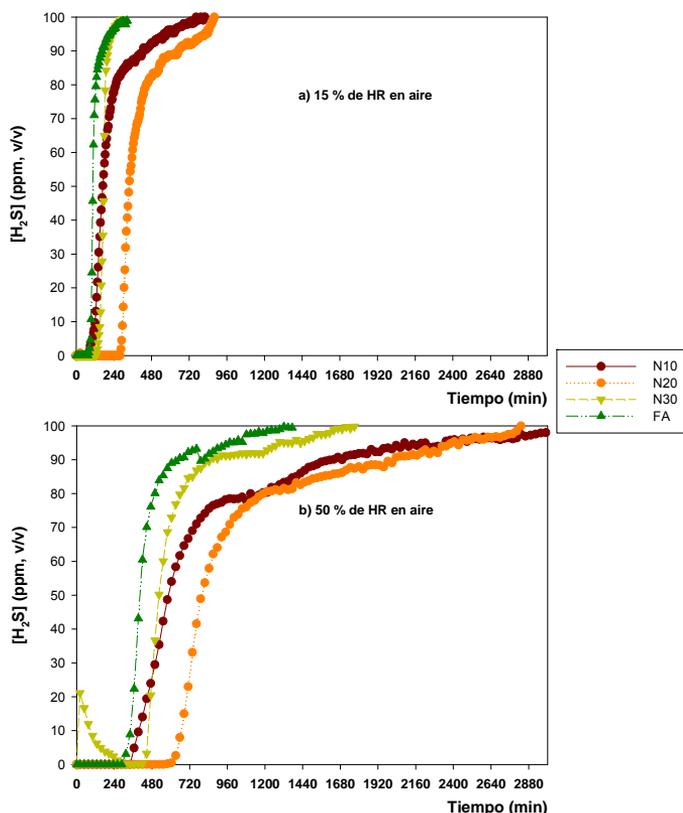


Figura 5.3. Curvas de ruptura de H₂S de los adsorbentes después de la pirólisis en microondas: a) al 15 % de HR en aire y b) al 50 % de HR en aire.

Las FA por sí solas muestran un tiempo de ruptura en el test dinámico de adsorción llevado a cabo al 15 % de HR parecido al de los materiales N10 y N30. Al 50 % de HR en el aire de entrada mejoran los tiempos de ruptura de los tres materiales, aunque, en este caso, las FA se agotan antes que N30 y, sobre todo, N20.

Los materiales SB/FA lavados con ácido presentan un comportamiento distinto al de los materiales sin lavar. Para estos materiales no se llega a alcanzar a la salida del reactor la concentración de entrada de H₂S, que es de 100 ppm (v/v), transcurridos dos días desde el inicio del experimento de adsorción (Figura 5.4). En otras palabras, el material no llega a agotarse. Este hecho, además de que durante estos experimentos se detectaron cantidades significativas de SO₂ en la corriente de salida a las dos HR con las que se ha trabajado, son indicativos de un proceso catalítico de eliminación de H₂S (Figura 5.4).

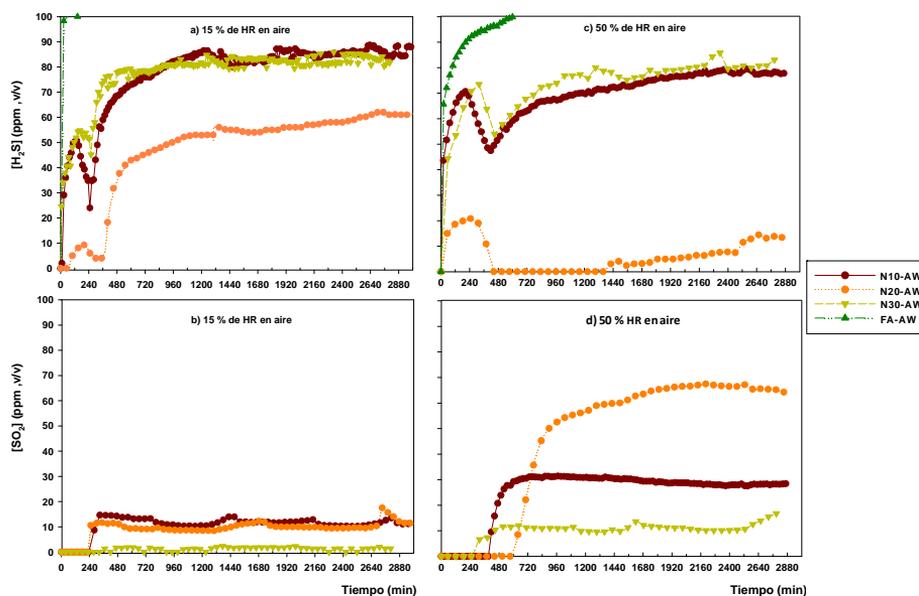


Figura 5.4. Curvas de ruptura de H₂S y de SO₂ de los adsorbentes después de la pirólisis en microondas y posteriormente lavados con ácido: a) curvas de H₂S al 15 % de HR en aire; b) curvas de H₂S al 50 % HR en aire; c) curvas de SO₂ al 15 % de HR en aire; y d) curvas de SO₂ al 50 % de HR en aire.

Como se puede observar en la figura anterior, la concentración de SO₂ detectada a la salida del reactor es inversamente proporcional a la concentración de H₂S, destacándose que a más HR en aire más SO₂ es detectado.

El material N20-AW presenta un comportamiento distinto al resto de materiales. Al 15% de HR, la concentración de SO₂ a la salida es parecida a la de los materiales N10-AW y N30-AW, pero la concentración de H₂S máxima que se alcanza es 20 ppm (v/v) inferior. Al 50% de HR, N20-AW es el material que genera más SO₂ durante la eliminación del H₂S, alcanzándose valores de más de 60 ppm (v/v). Resulta igualmente llamativo que casi no se detecte H₂S a la salida del reactor, tan solo al principio del experimento de adsorción (Figura 5.4). En conclusión, se trataría de un material mucho más catalítico que el resto.

Las FA-AW no generan SO₂ a ninguna de las humedades relativas en aire con las que se ha llevado a cabo el proceso de adsorción, y al 15 % de HR su adsorción de H₂S es casi nula (Figura 5.4).

Las capacidades de eliminación de H₂S, (x/M) expresadas en $\text{mgH}_2\text{Sg}^{-1}$ de adsorbente, de todos los materiales SB/FA a las dos HR con las que se ha trabajado, se muestran en la Figura 5.5.

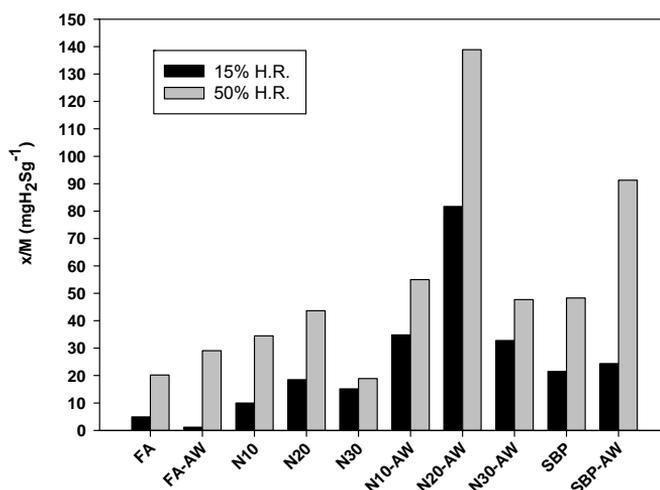


Figura 5.5. Capacidad de eliminación de H₂S, expresado en $\text{mgH}_2\text{Sg}^{-1}$ de adsorbente, a) al 15 % de humedad relativa en aire (barras negras), y b) al 50 % de humedad relativa en aire (barras grises).

En el gráfico anterior se observa que las capacidades de eliminación de H₂S de los adsorbentes obtenidos a partir de la pirólisis en microondas y posteriormente lavados con HCl 5M presentan una mejoría en la capacidad de eliminación de H₂S, especialmente en el caso del material N20-AW en las dos HR en aire con las que se ha llevado a cabo el test de adsorción (Figura 5.5).

Parece ser que en los materiales SB/FA a más desarrollo de porosidad, más x/M presentan ya que el material que elimina más H₂S a los dos valores de HR con las que se ha trabajado es el N20. Dicho material presenta un área superficial mayor, y además la adsorción de H₂S se puede ver favorecida debido a que contiene más Ca y un poco más de Fe que el resto de los materiales (Tabla 5.2). De todos modos, las diferencias entre las capacidades de retención de los materiales SB/FA en los experimentos llevados a cabo con un 15 % de HR son muy pequeñas, ya que los valores de x/M obtenidos no son muy destacados, no llegando a superar los 20 $\text{mgH}_2\text{Sg}^{-1}$ de material. Al 50 % de HR en aire hay una disminución significativa entre el material N20 y el N30, siendo el valor de este último bastante inferior al del

material N10. Esta tendencia también fue observada por Seredych y colaboradores (2008), en el trabajo ya mencionado anteriormente en este capítulo. Estos investigadores vieron que a mayor proporción de cenizas volantes en la mezcla inicial menor x/M de H₂S presentaban los materiales, coincidiendo con una disminución también de la S_{BET} . La disminución que observaron en el valor de x/M fue parecida a la que se observa en los materiales N10 y N30, que en su caso fue de 35 a 15 mgH₂Sg⁻¹ en unas condiciones de HR más altas.

Con fines comparativos también se muestra en la Figura 5.5 las x/M del material SBP, que corresponde al lodo SB pirolizado a 700 °C mediante calentamiento convencional, y también la de dicho material lavado con HCl 5M, denominado SBP-AW. El material SBP a las dos HR con las que se ha trabajado presenta una x/M ligeramente superior a los materiales SB/FA.

Como se ha comentado anteriormente, los materiales SB/FA lavados son los que presentan más capacidad de adsorción de H₂S (Figura 5.5), aunque esta mejoría va acompañada de la aparición de SO₂ en la corriente de salida del reactor, tal y como se ha podido observar en las curvas de ruptura (Figura 5.4). El material N20-AW presenta al 15 % de HR en aire una x/M de un poco más de 80 mgH₂Sg⁻¹, y al 50 % de HR casi alcanza los 140 mgH₂Sg⁻¹. Debido a la similitud de las curvas de ruptura de los materiales N10-AW y N30-AW (Figura 5.4), estos presentan casi los mismos valores de x/M .

En el caso de los materiales SB/FA lavados parece ser que no sólo influye el desarrollo de porosidad en la capacidad de eliminación de H₂S, como sucede con los materiales SB/FA. Si así fuese se esperarían que el material N20-AW y N30-AW presentaran aproximadamente la misma x/M y similares curvas de ruptura (Figura 5.4 y Figura 5.5) ya que los dos materiales tienen un área superficial S_{BET} de 160 m²g⁻¹ (Tabla 5.1). Sin embargo, las características químicas de dichos materiales no son muy diferentes, pero sí que el pH del material N20-AW es 0.5 unidades inferior al N30-AW (Tabla 5.2), de manera que esta diferencia puede ser una de las causas del distinto comportamiento del material N20-AW respecto al N30-AW.

Si comparamos los adsorbentes SB/FA posteriormente lavados con HCl, y el del lodo SB pirolizado en horno eléctrico lavado con HCl 5M (SBP-AW), vemos que al 15% HR en aire las capacidad de eliminación de H₂S del adsorbente SBP-AW es inferior a los otros materiales. En cambio, en los resultados obtenidos al 50% de HR en aire es uno de los materiales que funciona mejor en la eliminación de H₂S, detrás del N20-AW (Figura 5.5).

5.3.3.1 Balance de las especies de azufre en los adsorbentes saturados con H₂S

Con el fin de estudiar el mecanismo de eliminación de H₂S en la superficie de los adsorbentes SB/FA, y dichos adsorbentes lavados con ácido, se ha realizado el estudio de las especies de azufre.

Los balances de azufre han sido semicuantitativos y se han llevado a cabo con los adsorbentes saturados al 50 % de HR en aire. A partir de los datos de las curvas de ruptura, también llamados datos columna, ha sido posible cuantificar el S en forma de H₂S eliminado.

El SO₂ es una de las especies resultantes de la eliminación del H₂S y se ha detectado en el efluente de las columnas que contenía lechos de los adsorbentes SB/FA y posteriormente lavados (Figura 5.4). La cantidad de S en forma de SO₂ se ha calculado por integración del área bajo la curva de la evolución de dicho compuesto aplicando la ecuación 5.1.:

$$\left(\frac{x}{M}\right)_{S-SO_2} = \frac{Q \cdot MW}{w \cdot V_M} \cdot \left(\int_0^t c_{SO_2}(t) dt \right) \text{ Ecuación 5.1}$$

donde Q es el caudal total de entrada ($m^3 s^{-1}$), w es el peso del adsorbente (g), MW es el peso molecular de SO₂, V_M el volumen molar, c_{SO_2} es la concentración de SO₂ a la salida del reactor (ppm(v/v)), y t es el tiempo de saturación del lecho (s).

Por otro lado, los análisis termogravimétricos en nitrógeno de los adsorbentes saturados permiten cuantificar las pérdidas de peso que se observan durante el tratamiento térmico. Las curvas termogravimétricas (TG), y más concretamente las derivadas de las curvas termogravimétricas (DTG) de las muestras agotadas con H₂S

muestran picos que representan pérdidas de peso de azufre elemental depositado en la superficie de los adsorbentes empleados (Bandosz 1999, Adib *et al.*, 1999a, 1999b, 2000, Bagreev y Bandosz, 2005). Según diferentes estudios con adsorbentes derivados de lodos, la pérdida mayor de peso asociado a azufre elemental se sitúa en un rango entre 200- 400 °C (Bagreev *et al.*, 2001, 2001b, Bagreev y Bandosz 2001, 2005).

A modo de ejemplo se muestran las curvas termogravimétricas (TG) y sus derivadas (DTG) en nitrógeno de los adsorbentes N20-AW y dicho material saturado con H₂S al 50 % de HR en aire.

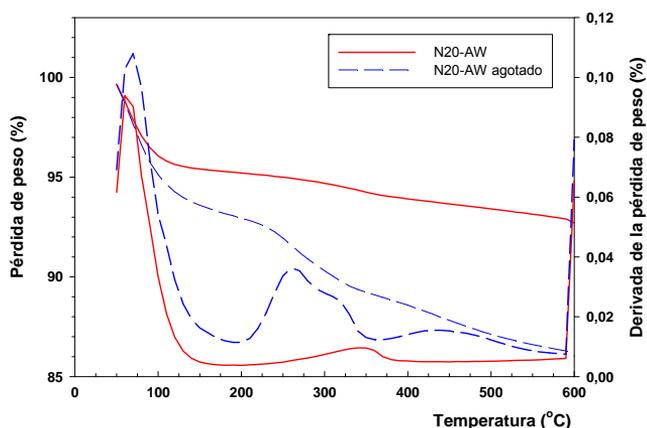


Figura 5.6. Curvas termogravimétricas (TG) y sus derivadas (DTG) en nitrógeno de los adsorbentes N20-AW y N20-AW agotado con H₂S al 50 % de HR en aire.

Los primeros picos inferiores a 100 °C en las DTGs que aparecen en los termogramas de la figura anterior (Figura 5.6) corresponden a las pérdidas de peso que pueden asociarse a pérdidas de humedad y también a la desorción de gases adsorbidos en los materiales, como puede ser el SO₂ en el caso del material N20-AW saturado.

Para determinar el S en forma de S elemental mediante los termogramas se ha cuantificado la pérdida de peso de la muestra saturada menos la pérdida de peso del adsorbente antes de la exposición al H₂S desde 175 hasta 600 °C respecto al material seco. En este caso el valor de la pérdida de peso de S en forma de S elemental para la muestra N20-AW es de 4.2 %, que corresponde a 48.6 mgSg⁻¹.

La cantidad de S para completar el balance de las especies de azufre en los adsorbentes agotados ha sido asignada a la presencia de (SO₄)²⁻. La presencia de sulfatos en los materiales agotados en experimentos de adsorción de H₂S ha sido constatada en estudios previos con adsorbentes derivados de lodos (Ros *et al.*, 2006, Ros *et al.*, 2007).

Los resultados del balance de las especies de azufre de los materiales SB/FA y dichos materiales posteriormente lavados con ácido se muestran en la Figura 5.7.

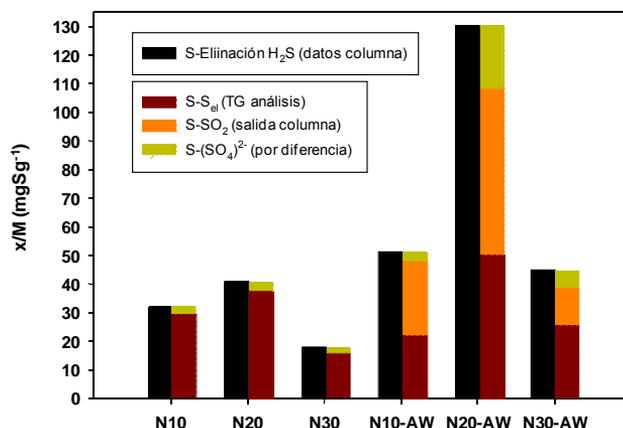
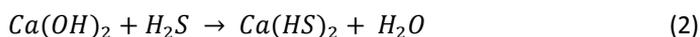


Figura 5.7. Balance semicuantitativo y especiación de azufre de los adsorbentes saturados con H₂S al 50 % de HR en aire (expresado en mgSg⁻¹ de adsorbente inicial).

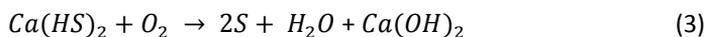
Tal y como se observa en la Figura 5.7, el S en forma de S elemental determinado por termogravimetría (TG) es la especie predominante en la gran mayoría de los adsorbentes tras el ensayo de H₂S al 50 % de HR en aire. En los adsorbentes SB/FA la conversión catalítica selectiva a S elemental es superior al 90 %. En los adsorbentes SB/FA lavados con ácido, la cantidad más elevada de S en forma de SO₂ se observa en el material N20-AW siendo este valor incluso superior a la cantidad de azufre detectado por termogravimetría en el sólido agotado en forma de S elemental. La conversión catalítica selectiva a S elemental en este material es del 38 %, muy diferente de la que presentan los materiales SB/FA sin lavar.

Según los resultados mostrados hasta el momento, el mecanismo de eliminación de H₂S en materiales derivados de lodos es esencialmente la oxidación catalítica. Como se ha visto en el apartado de la de la caracterización química estos materiales

presentan Ca, Fe y Mg, todos ellos detectados en la superficie de los sólidos adsorbentes obtenidos (Tabla 5.2), y en condiciones húmedas se propone que pueden tener lugar las siguientes reacciones, de acuerdo con otros estudios de Bandosz y colaboradores (Adib *et al.*, 2000, Bagreev y Bandosz 2005, Bandosz y Block 2006, Seredych *et al.*, 2008, Elsayed *et al.*, 2009):

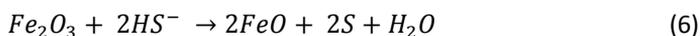
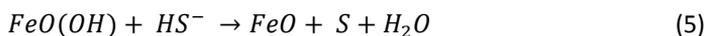


Y con el oxígeno quimiosorbido en la superficie:

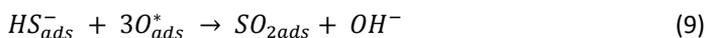
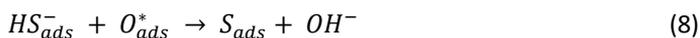


De manera que existe un efecto catalítico con el Ca(OH)₂.

También pueden darse reacciones redox con óxidos de Fe:



Como se puede observar en las reacciones propuestas uno de los productos mayoritarios finales es el S elemental el cual es depositado en los poros de los adsorbentes, y que ha sido posible cuantificarlo con el análisis termogravimétrico. Uno de los factores clave para que se de esta vía de eliminación en aire es la presencia de agua, y cuando más humedad/ agua exista en el sistema mayor es el rendimiento de la adsorción de H₂S, tal y como se ha visto en el valor de x/M en las dos HR con las que se ha llevado a cabo el test de adsorción (Figura 5.5). El agua contribuye a la disociación del H₂S a HS⁻ de manera que estos iones pueden ser oxidados a otras especies de S, como el SO₂ que se puede convertir en H₂SO₄ en presencia de agua adsorbida (Bagreev *et al.*, 2001a 2001b, 2001c, Bagreev y Bandosz, 2002, 2004, 2005, Seredych *et al.*, 2008, Elsayed *et al.*, 2009):



Donde $H_2S_{ads-liq}$ y H_2S_{ads} corresponde al H₂S en las fases líquidas y adsorbidas, O^*_{ads} es el oxígeno absorbido disociativamente, y el S_{ads} y el SO_{2ads} representa el azufre y el SO₂ como productos finales de las reacciones de oxidación.

5.4 Conclusiones

Las principales conclusiones que se derivan del trabajo realizado en este capítulo son:

Las propiedades dieléctricas de las cenizas volantes (FA) utilizadas demuestran que son mejores disipadoras de la energía electromagnética entre 100 y 500 °C que el lodo SB. Sin embargo, el lodo SB presenta unas propiedades dieléctricas superiores a las FA a partir de 500 °C.

Los adsorbentes derivados de lodos obtenidos mezclando SB con distintas proporciones de FA en un horno de microondas presentan un desarrollo de la porosidad limitado. Los resultados de DRX confirman que sólo se consigue la pirólisis del lodo. El lavado con HCl de estos materiales incrementa el valor de S_{BET} alrededor de 100 m²g⁻¹, llegando a alcanzar valores de área superficial S_{BET} de 160 m²g⁻¹.

Las capacidades de adsorción de H₂S de los materiales obtenidos a partir de los residuos SB/FA al 50 % de HR en aire son superiores que al 15 % HR. En el caso de los materiales lavados con HCl esta mejora va acompañada con una oxidación del H₂S a SO₂. El material que presenta una mayor capacidad de eliminación es el N20-AW llegando a casi 140 mg H₂S.g⁻¹.

El mecanismo de eliminación de H₂S en los materiales SB/FA sin lavar presentan un % de oxidación catalítica selectiva a S elemental de más del 90 %. En cambio, en los materiales lavados, este porcentaje no llega ni al 50 %. En el caso de los materiales N10-AW y N20-AW este descenso es consecuencia de la aparición de SO₂ como producto de oxidación detectado en el efluente del reactor.

5.5 Bibliografía

Adib, F., Bagreev, A., Bandosz, T. J. 1999a. Effect of pH and surface chemistry on the mechanism of H₂S removal by activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, **216**, 360-369.

Adib, F.; Bagreev, A.; Bandosz, T. J. 1999b Effect of Surface Characteristics of Wood-Based Activated Carbons on Adsorption of Hydrogen Sulfide. *Journal of Colloid and Interface*, **214**, 407-415.

Adib, F.; Bagreev, A.; Bandosz, T. J. 2000. Analysis of the Relationship between H₂S Removal Capacity and Surface Properties of Unimpregnated Activated Carbons. *Environmental Science and Technology*, **34**, 686-692.

Bagreev, A., Bashkova, S., Locke, D. C., Bandosz, T. J. 2001a. Sewage sludge-derived materials as efficient adsorbents for removal of hydrogen sulfide. *Environmental Science and Technology*, **35**, 1537-1543.

Bagreev, A., Locke, D., Bandosz, T. J. 2001b. H₂S adsorption/oxidation on adsorbents obtained from pyrolysis of sewage-sludge-derived fertilizer using zinc chloride activation. *Industrial Engineering Chemistry Research*, **40**, 3502-3510.

Bagreev, A.; Bandosz, T. J.; Locke, D. C. 2001c. Pore Structure and Surface Chemistry of Adsorbents Obtained by Pyrolysis of Sewage Sludge-Derived Fertilizer. *Carbon*, **39**, 1971-1978.

Bagreev, A., Bandosz, 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**, 188-194.

Bagreev, A., Bandosz, T. J. 2004. Efficient hydrogen sulfide adsorbents obtained by pyrolysis of sewage sludge derived fertilizer modified with spent mineral oil. *Environmental Science and Technology*, **38**, 345- 351.

Bagreev, A., Bandosz, T. J. 2005. On the mechanism of hydrogen sulfide removal from moist air on catalytic carbonaceous adsorbents. *Industrial Engineering Chemistry Research*, **44**, 530- 538.

Bandosz, T. J. 1999. Effect of Pore Structure and Surface Chemistry of Virgin Activated Carbons on Removal of Hydrogen Sulfide. *Carbon*, **37**, 483-491.

Bandosz, T. J., Block, K. A. 2006. Municipal sludge-industrial sludge composite desulfurization adsorbents: Synergy enhancing the catalytic properties. *Environmental Science and Technology*, **40**, 3378-3383.

Domínguez, A., Menéndez, J.A., Inguanzo, M., Bernard, P.L., Pís, J.J. 2003. Gas chromatographic-mass spectrometric study of the oil fractions produced by

microwave-assisted pyrolysis of different sewage sludges. *Journal of Chromatography A*, **1012**, 193–206.

Domínguez, A., Menéndez, J.A., Inguanzo, M., Pis, J.J. 2004. Sewage sludge drying using microwave energy and characterization by IRTF. *Afinidad*, **61**, 280-285.

Domínguez, A., Menéndez, J.A., Inguanzo, M., Pis, J.J. 2005. Investigations into the characteristics of oils produced from microwave pyrolysis of sewage sludge. *Fuel Processing Technology*, **86**, 1007-1020.

Domínguez, A., Menéndez, J.A., Inguanzo, M., Pís, J.J. 2006. Production of bio-fuels by high temperature pyrolysis of sewage sludge using conventional and microwave heating. *Bioresource Technology*, **97**, 1185–1193.

Domínguez, A., Fernández, Y., Fidalgo, B., Pis, J.J., Menéndez, J.A. 2008. Bio-syngas production with low concentrations of CO₂ and CH₄ from microwave-induced pyrolysis of wet and dried sewage sludge. *Chemosphere*, **70**, 397-403.

Elsayed, Y, Seredych, M., Dallas, A., Bandosz, T.J. 2009. Desulfurization of air at high and low H₂S concentrations. *Chemical Engineering Journal*, **155**, 594–602.

Fuente, E., Gil, R.R., Girón, R.R., Lillo-Ródenas, M.A., Montes-Morán, M.A., Martín, M.J., Linares-Solano, A. 2010. Evidence for the presence of cyanide during carbon activation by KOH. *Carbon*, **48**, 1032-1037.

Goifman, A., Gun, J., Gitis, V., Kampyshny, Jr. A., Lev, O., Doner, J., Bornick, H., Worch, E. 2004. Pyrolysed carbon supported cobalt porphrin: a potent catalyst for oxidation of hydrogen sulfide. *Applied Catalysis B: Environmental*, **54**, 225-235.

Jones, D.A., Lelyveld, T.P., Mauvroidis, S.D., Kingman S.W., Miles, N.J. 2002. Microwave heating applications in environmental engineering-a review. *Resources, Conservation and Recycling*, **34**, 75-90.

Lu, G. Q., Lau, D. D. 1996. Characterisation of sewage sludge-derived adsorbents for H₂S removal. Part 2: Surface and pore structural evolution in chemical activation. *Gas Separation & Purification*, **10**, 103- 111.

Meeyoo, V., Trimm S.L., Cant N.W. 1997. Adsorption-reaction processes for the removal of hydrogen sulphide from gas streams. *Journal Chemical Technology Biotechnology*, **68**, 411-416.

Menéndez, J.A., Inguanzo, M., Pís, J.J. 2002. Microwave-induced pyrolysis of sewage sludge. *Water Research*, **36**, 3261–3264.

Menéndez, J.A., Domínguez, A., Inguanzo, M., Pis, J.J. 2004. Microwave pyrolysis of sewage sludge: Analysis of the gas fraction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **71**, 657-667.

Menéndez, J.A., Domínguez, A., Inganzo, M., Pis, J.J. 2005. Microwave-induced drying, pyrolysis and gasification (MWDPG) of sewage sludge: Vitrification of the solid residue. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **74**, 406-412.

Menéndez, J.A., Arenillas, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Zubizarreta, L., Calvo, E.G., Bermúdez, J.M. 2010. Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Processing Technology*, **91**, 1-8.

Meredith, R.J., 1998. Handbook of Industrial Microwave Heating. The Institution of Electrical Engineers, London, UK.

Querol, X., Alastuey, A., Fernández, L., López, A. 1995. Synthesis of zeolites by alkaline activation of ferro-aluminous fly ash. *Fuel*, **74**, 1226-1231.

Querol, X., Alastuey, A., López, A., Plana, F., Andrés, J.M., Juan, R., Ferrer, P., Ruiz, C. 1997. A Fast Method for Recycling Fly Ash: Microwave -Assisted Zeolite Synthesis. *Environmental Science and Technology*, **31**, 2527-2533.

Ros, A., Montes-Morán, M. A., Fuente, E., Nevskaja, D. M., Martín, M. J. 2006. Dried sludges and sludge-based chars for H₂S removal at low temperature: influence of sewage sludge characteristics. *Environmental Science and Technology*, **40**, 302-309.

Ros A., Lillo-Ródenas M.A., Canals-Batlle, C., Fuente, E., Montes-Morán, M.A., Martín, M.J., Linares-Solano, A. 2007. A new generation of sludge-based adsorbents for H₂S abatement at room temperature. *Environmental Science and Technology*, **41**, 4375-4381.

Seredych, M., Strydom, C., Bandosz T.J. 2008. Effect of fly ash addition on the removal of hydrogen sulfide from biogas and air on sewage sludge-based adsorbents. *Waste Management*, **28**, 1983-1992.

CAPÍTULO 6

**Activación de lodos de depuradora
con hidróxidos alcalinos por
calentamiento en microondas.**

**Aplicación en eliminación de NH_3
en corrientes de aire**

6 ACTIVACIÓN DE LODOS DE DEPURADORA CON HIDRÓXIDOS ALCALINOS EN HORNO MICROONDAS. APLICACIÓN EN LA ELIMINACIÓN DE NH₃ EN CORRIENTES DE AIRE

6.1 Antecedentes

Los buenos resultados conseguidos con activación química mediante calentamiento convencional con los precursores SB, SL y sus derivados pirolizados S*-P con KOH y NaOH como agentes activantes, los cuales se han mostrado en el apartado 4.3.2 de esta tesis, han motivado la realización del estudio de esta misma activación química empleando microondas como fuente de calentamiento.

El calentamiento en microondas es un calentamiento volumétrico, la energía actúa directamente sobre el material (véase Figura 1.3 de esta tesis) (Jones *et al.*, 2002, Menéndez *et al.*, 2010). De esta manera se evitan los tiempos de calentamiento y enfriamiento del equipo, lo cual se traduce en rampas muy rápidas de tratamiento. Hay que recordar, como ya se ha comentado en la introducción de esta tesis, que las microondas no son una forma de calor, sino una forma de energía que se manifiesta en forma de calor a través de su interacción con los materiales. El empleo del calentamiento en microondas en materiales dieléctricos, los cuales absorben la radiación electromagnética y la convierten en calor fácilmente, ofrecen una serie de ventajas respecto al calentamiento convencional (Menéndez *et al.*, 2010) como:

- Calentamiento sin contacto.
- Tiene lugar una transferencia de energía y no de calor.
- Calentamiento rápido.
- Calentamiento selectivo del material
- Calentamiento volumétrico.
- Rápido arranque y parada.
- Alto nivel de seguridad y automatización.

Al igual que en los capítulos anteriores, todos los adsorbentes preparados han sido caracterizados mediante la metodología descrita en el apartado 3.2 de esta tesis. Estos nuevos adsorbentes se han comparado con los adsorbentes derivados de lodos obtenidos mediante este tipo de calentamiento encontrados en la bibliografía. Como se ha visto en el apartado 1.2.3 de la introducción de esta tesis, los trabajos publicados son muy recientes y utilizan otros agentes activantes y distintos métodos de preparación. Gran parte de la discusión de los resultados de este capítulo recae en la comparación de los materiales activados en horno microondas con los materiales obtenidos por activación química con hidróxidos alcalinos mediante calentamiento convencional, los cuales se han mostrado y comentado en el apartado 4.3 de esta tesis. Una vez caracterizados, los materiales se han empleado para la eliminación de NH_3 en corrientes de aire, y los resultados se han comparado una vez más con los materiales obtenidos por activación alcalina mediante calentamiento convencional.

6.2 Procedimiento Experimental

Para este estudio se han seleccionado dos lodos de depuradora, SB y SL. A partir de estos dos lodos se obtuvieron los correspondientes pirolizados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ en un horno eléctrico con atmosfera de N_2 . Los lodos secos (SB, SL) y los pirolizados (SB-P y SL-P) se usaron como precursores para la obtención de adsorbentes. La preparación de los adsorbentes mediante horno de microondas se ha descrito detalladamente en el apartado 3.1.2.3 de esta tesis. Brevemente, la activación química se llevó a cabo en un horno de microondas, equipado con un termopar, a $700\text{ }^\circ\text{C}$. Como agentes activantes se utilizaron el NaOH y el KOH, los cuales se mezclaron con los diferentes precursores mediante el método de mezcla física en proporción 1:1 en peso. El tratamiento de activación se realizó en atmósfera de N_2 con un flujo de 500 mLmin^{-1} , con un tiempo de recocado a la temperatura de activación ($700\text{ }^\circ\text{C}$) de 30 min. En el caso de la activación con KOH se prepararon materiales con tiempos inferiores de estancia a la temperatura máxima (5 y 15 min). El proceso se completó con un lavado con HCl y sucesivos lavados con H_2O .

La nomenclatura de los materiales obtenidos se explica a continuación: SB-MO-K30 corresponde al lodo SB, activado en horno de microondas (MO) con KOH (K; N indicaría NaOH como agente activante) durante 30 min de recocido a la temperatura de activación (en el caso de activaciones con KOH también puede ser de 5 ó 15). Siguiendo esta nomenclatura, la muestra SB-P-MO-K30 correspondería a la homóloga obtenida a partir del lodo pirolizado (P).

Los procesos dinámicos de adsorción de NH_3 se llevaron a cabo en una configuración de lecho fijo a temperatura ambiente (véase dispositivo experimental en el apartado 3.3.1 de esta tesis). En cada experimento se utilizaron 250 mg de material adsorbente más 1 g de partículas esféricas (230-450 μm de diámetro) de vidrio para asegurar un flujo uniforme a lo largo del lecho y, de esta manera, evitar la dispersión axial. El gas de entrada contenía una concentración de NH_3 de 300 ppm (v/v) en aire con una humedad relativa del 20 %. El flujo de entrada en el reactor fue de 150 mLmin^{-1} . Las concentraciones de entrada y salida se monitorizaron con un detector de fotoionización (Phocheck 5000, Ion Science Ltd.). Los experimentos se llevaron a cabo hasta agotamiento del material. La capacidad de adsorción, x/M ($\text{mgNH}_3\text{g}^{-1}$ de adsorbente), se calculó a partir de la integración de la curva de ruptura. Una vez concluidos los ensayos de adsorción, también se hicieron ensayos de desorción de NH_3 pasando por la columna una corriente de aire con una concentración de NH_3 de 0 ppm (v/v).

6.3 Resultados y Discusión

Como ya se ha mencionado a lo largo de esta tesis, los dos lodos de depuradora empleados son muy diferentes en términos de propiedades químicas y físicas. Los resultados de la caracterización de los diferentes precursores empleados, SB, SL y sus pirolizados, SB-P y SL-P, han sido comentados en detalle en el apartado 4.3.1 de la tesis.

A lo largo de este capítulo se analizará la posible influencia del contenido en C de los precursores en las propiedades texturales de los lodos activados mediante

energía electromagnética. El contenido en C presente en los precursores depende, en gran medida, del tratamiento secundario seguido en la EDARs. Concretamente, la EDAR de Lloret de Mar, de donde proceden los precursores SL, aplica un tipo de aireación extendida en el decantador secundario, hecho que implica tiempos de residencia largos y, por tanto, lodos con composiciones más pobres en materia orgánica que en el caso de los lodos procedentes de la EDAR de Banyoles-Terri.

6.3.1 Activación con hidróxidos alcalinos. Variación en el tiempo de activación con KOH

Se ha estudiado la activación alcalina de los lodos SB y SL y sus derivados pirloizados y, por otro lado, también se ha estudiado la influencia del tiempo de recocado (tiempo que se mantiene la temperatura de activación, 700 °C) en las propiedades texturales de los sólidos adsorbentes obtenidos en horno microondas. Los tiempos seleccionados fueron 5, 15 y 30 min. Para llevar a cabo este estudio el agente activante seleccionado fue el KOH. Esta elección vino determinada por los resultados mostrados en el apartado 4.3.2 de esta tesis. En él se describe que la activación química utilizando KOH como agente activante es la que conduce a un mayor desarrollo de la porosidad, comparado con la obtenida con el NaOH, consiguiéndose valores de S_{BET} de *ca.* 1000 m^2g^{-1} mediante calentamiento convencional.

Las isothermas de N_2 a -196 °C de los materiales derivados de los precursores seleccionados con los diferentes agentes activantes se muestran en la Figura 6.1.

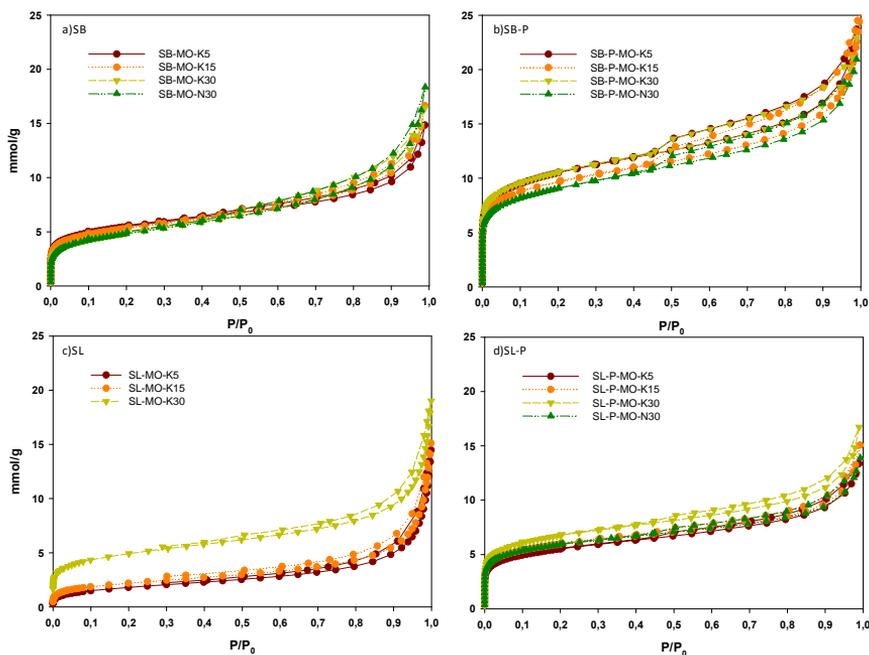


Figura 6.1. Isothermas de nitrógeno a -196°C de los materiales obtenidos por activación química con KOH a diferentes tiempos de recocido y con NaOH a 700°C en horno microondas: a) precursores derivados del lodo SB, b) precursores derivados del precursor SB-P, c) precursores derivados del lodo SL y d) precursores derivados del precursor SL-P.

Las isothermas de la Figura 6.1 son de tipo IV, según la clasificación de la IUPAC. Es decir, los materiales obtenidos combinan mesoporosidad y microporosidad, esta última caracterizada por la adsorción de N_2 a presiones relativas más bajas, mientras que la mesoporosidad se refleja en las pendientes de las isothermas de adsorción y la presencia de ciclos de histéresis durante la desorción a medias y elevadas presiones relativas, consecuencia de la condensación capilar de N_2 en los mesoporos.

Los materiales derivados del precursor SB-P presentan un mayor desarrollo de la microporosidad, como sugiere la cantidad de N_2 adsorbido a bajas presiones relativas, que es significativamente superior a la del resto de los materiales obtenidos (Figura 6.1).

En los experimentos llevados a cabo a 30 min de tiempo de recocido no se apreciaron grandes diferencias a la hora de usar NaOH y KOH como agentes

activantes. En cualquier caso, la diferencia más notable se observa con el precursor el SB-P, que presenta más microporosidad cuando la activación tiene lugar con KOH (Figura 6.1).

La influencia del tiempo de recocido a la temperatura máxima de activación depende del precursor empleado. En las series de los precursores SB y SB-P, las isotermas obtenidas prácticamente se superponen. Por otro lado con el precursor SL, a más tiempo de recocido, más desarrollo de porosidad se consigue. La diferencia más notable se da con los materiales SL activados a 5 y 15 min respecto al activado a 30 min.

Los parámetros texturales calculados a partir de las isotermas de la Figura 6.1 se muestran en la Tabla 6.1. En dicha tabla se incluyen, además, las rampas de temperatura hasta alcanzar los 700 °C de los diferentes experimentos llevados a cabo.

Tabla 6.1. Parámetros texturales de los adsorbentes derivados de lodos obtenidos en horno microondas mediante activación química con hidróxidos alcalinos y rampa de temperatura hasta 700 °C.

Material	S _{BET} ^a (m ² g ⁻¹)	V _t ^b (cm ³ g ⁻¹)	VDR-N ₂ ^c (cm ³ g ⁻¹)	V _{MESO} ^d (cm ³ g ⁻¹)	Micro ^e (%)	Rampa (°Cmin ⁻¹)
SB-MO-K5	445	0.51	0.17	0.34	33	48.3
SB-MO -K15	430	0.58	0.16	0.42	28	47.9
SB-MO-K30	390	0.57	0.14	0.43	25	47.6
SB-MO-N30	384	0.64	0.14	0.50	22	61.9
SB-P-MO-K5	850	0.82	0.32	0.51	39	148.9
SB-P-MO-K15	773	0.76	0.29	0.46	38	152.2
SB-P-MO-K30	859	0.79	0.32	0.48	41	155.6
SB-P-MO-N30	732	0.73	0.27	0.45	37	140
SL-MO-K5	115	0.22	0.05	0.17	22	162.8
SL-MO -K15	149	0.25	0.06	0.19	24	159.1
SL-MO-K30	350	0.38	0.14	0.24	37	155.6
SL-P-MO -K5	447	0.46	0.17	0.30	36	233.3
SL-P-MO-K15	487	0.52	0.18	0.34	35	233.3
SL-P-MO-K30	549	0.58	0.20	0.38	35	233.3
SL-P-MO-N30	481	0.48	0.18	0.30	38	145.8

^a Área superficial BET calculada a partir de los datos de adsorción de N₂

^b Volumen total de poros calculado a partir de los datos de adsorción de N₂

^c Volumen de microporos obtenido aplicando la ecuación de Dubinin-Raduskevich (DR) a los datos de adsorción de N₂

^d Volumen de mesoporos = V_t - VDR-N₂

^e % de volumen de microporos (VDR-N₂) sobre el volumen total de poros de N₂ (a P / P₀ = 0.95) (V_t)

En estos experimentos las rampas de temperatura no han sido programadas. Esto supuso que las rampas varían en función de la capacidad de los componentes de la mezcla para absorber la energía electromagnética. Las rampas que se han registrado en los diferentes experimentos son elevadas (Tabla 6.1). Las rampas registradas en los experimentos con los precursores pirolizados ($\text{S}^*\text{-P}$) son superiores que en el caso de los experimentos de los lodos secos (S^*). Esto es esperable por dos motivos. El primero, ya comentado en la introducción de este capítulo, está relacionado con la capacidad de convertir la energía electromagnética en energía térmica que tienen las mezclas con los derivados de lodos pirolizados y los hidróxidos alcalinos, que es superior a las mezclas hechas con el correspondiente lodo seco (S^*). El otro motivo, es que, en el caso de las mezclas preparadas con lodos secos, cuando la temperatura se encuentra entre 250-300 °C tiene lugar el desprendimiento de los compuestos volátiles que contiene el lodo y, durante unos minutos, la temperatura registrada se mantiene estable.

El contenido en compuestos orgánicos volátiles del lodo SL es inferior al del lodo SB, de manera que cuando se lleva a cabo la activación con el lodo SL se obtienen rampas de temperatura bastante mayores que en el caso del SB (Tabla 6.1).

Si comparamos las rampas de temperatura según el agente activante se observa que las rampas con KOH son superiores a las de NaOH, excepto en el caso del precursor SB (Tabla 6.1).

Las propiedades texturales muestran que el mayor grado de activación se ha conseguido con el precursor SB-P, alcanzándose unos valores de área superficial S_{BET} y volumen total de poros mayores que los del resto de las series. Para los adsorbentes derivados de SB-P se han alcanzado, además, los mayores % de microporosidad (alrededor del 40 %). Con los otros precursores empleados, los resultados de las áreas superficiales son inferiores, oscilando entre 115 y 549 m^2g^{-1} , con porcentajes de microporosidad entre el 22 y el 38 % (Tabla 6.1).

En términos de los parámetros discutidos, la siguiente mejor activación se ha logrado con el otro precursor pirolizado, el SL-P. A diferencia del SB-P, en la serie SL-P un mayor tiempo de recocido conduce a un mayor desarrollo de porosidad. El material SL-P-MO-K30 presenta un valor de S_{BET} de $549 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ superior al SL-P-MO-K5. De todos modos dicho valor difiere bastante del máximo logrado con el SB-P ($859 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Tabla 6.1).

En el caso de la activación directa de lodos, series SB y SL, el máximo desarrollo de porosidad conseguido es muy parecido, y aún dista más de los valores logrados con el precursor SB-P (Tabla 6.1).

Los resultados de caracterización textural mostrados en la Tabla 6.1 para los materiales preparados a partir del precursor SL son inferiores a los del material obtenido lavando con ácido el precursor SL-P (muestra SL-P-AW), el cual presenta un valor de S_{BET} de $428 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un porcentaje de microporosidad de un 29 % (véase Tabla 4.2 de esta tesis). Este hecho es indicativo de que la activación mediante horno microondas con KOH del precursor SL no ha sido efectiva.

En lo que se refiere al agente activante utilizado en la activación, se observa que usando el KOH se obtienen materiales que alcanzan valores de superficie específica S_{BET} ligeramente superiores a cuando se usa NaOH. La excepción la constituye la activación directa del lodo SB, para el que no se aprecia diferencia significativa en el desarrollo de la porosidad al utilizar NaOH o KOH, igual que sucedía cuando la activación se llevó a cabo mediante calentamiento convencional (véase Tabla 4.2 de esta tesis).

Tal y como se ha comentado a lo largo de los resultados de este capítulo, empleando energía electromagnética como tratamiento térmico los materiales que han desarrollado más porosidad son los derivados del precursor SB-P, independientemente del agente activado utilizado. Algunas de las propiedades químicas de estos materiales (rendimiento, contenido en cenizas y composición elemental) se presentan en la Tabla 6.2, juntamente con dos materiales más: el SB-MO-K30 y el SL-P-MO-K30.

Tabla 6.2. Contenido en cenizas y composición elemental de los adsorbentes derivados de lodos seleccionados.

Material	Rendimiento (%)	Cenizas (% peso)	Análisis Elemental (% en peso)				
			C	N	H	S	O
SB-MO-K30	2.7	64.9	29.4	2.9	2.1	0.7	8.9
SB-P-MO-K5	13.8	51.7	43.6	3.5	1.1	0.1	10.6
SB-P-MO-K15	11.2	54.6	40.4	3.9	1.0	0.1	9.7
SB-P-MO-K30	4.2	58.8	35.9	3.8	1.3	0.2	10.1
SB-P-MO-N30	6.8	54.4	40.9	3.2	1.2	0.3	11.2
SL-P-MO-K30	3.8	64.2	32.2	1.4	1.2	1.0	12.5

Los rendimientos se han calculado teniendo en cuenta todas las etapas, y los porcentajes se han obtenido en base lodo seco, ya sea SB o SL. Los rendimientos obtenidos son bajos, no llegan ni al 15 %. Los resultados más bajos corresponden a la activación del lodo SB y al pirolizado SL-P activados con KOH a 30 min. En la serie SB-P se puede observar que a mayores tiempos de recocado, menores rendimientos. Si se comparan los dos agentes activantes, en el caso del SB-P activado con NaOH presenta un rendimiento un poco superior al activado con KOH.

En estos procedimientos, igual que en los llevados a cabo mediante tratamiento convencional, parte de la materia inorgánica presente en los adsorbentes es eliminada durante la última etapa de lavado con ácido. Esto puede provocar que se obtengan rendimientos inferiores, especialmente en el caso del precursor pirolizado de la EDAR de Lloret, SL-P el cual presenta un elevado contenido en cenizas (64.9 %) (Tabla 4.1).

Al igual que todos los adsorbentes derivados de lodos mostrados y caracterizados a lo largo de la tesis, el contenido en cenizas de estos materiales es elevado. De los materiales analizados que se muestran en la Tabla 6.3, los materiales con más contenido en cenizas son el SB-MO-K30 y el SL-P-MO-K30. En la serie SB-P activado con KOH se observa que a más tiempo de tratamiento a la temperatura máxima, más contenido en cenizas, y como es de esperar, lo que sucede con el porcentaje de C es lo contrario, es decir, a más tiempo de recocado, menos porcentaje de C (Tabla 6.3).

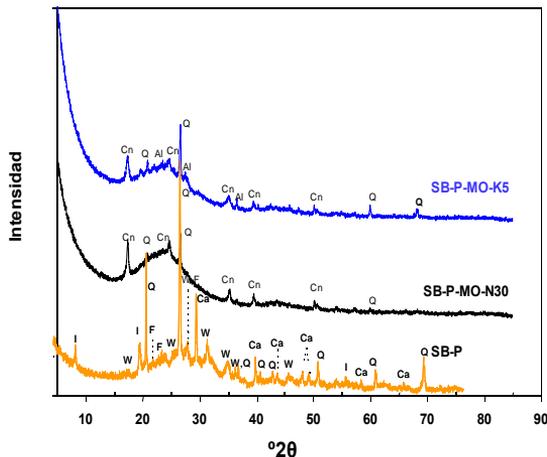


Figura 6.2. Patrones de DRX del precursor SL-P y de los adsorbentes SB-P-MO-N30 y SB-P-MO-K5.

Leyenda: Ca – Calcita; F- Na-Ca Feldespatos (albita, anortita); I – Illita; Q – Cuarzo; W – Whitlockita; Cn; Ferrocianato de hierro; Al- Silicato de aluminio y calcio.

En la Figura 6.2 se presentan los patrones de difracción de Rayos X correspondientes al precursor SB-P, y los materiales activados mediante la tecnología de microondas con NaOH, SB-P-MO-N30, y con KOH a 5 minutos de tiempo de recocido, SB-P-MO-K5. La activación química mediante energía electromagnética de este precursor con hidróxidos alcalinos provoca los mismos cambios mineralógicos observados mediante el calentamiento convencional. Estos son la desaparición de las especies cristalinas tales como la whitlockita, el cuarzo y la Illita, y las principales reflexiones de los materiales activados, SB-P-MO-N30 y SB-P-MO-K5 se asignan a $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$ y cuarzo (Figura 6.2).

6.3.2 Obtención de adsorbentes a partir de lodos mediante calentamiento convencional vs. calentamiento en microondas

Así pues, vistas y comentadas las propiedades texturales y químicas de los adsorbentes obtenidos mediante activación en horno microondas, en este apartado se llevará a cabo la comparación de estos materiales con los obtenidos en el capítulo 4 de esta tesis, donde se llevó a cabo la activación de las mismas mezclas con un tiempo de recocido de 30 min en un horno convencional.

En la siguiente figura (Figura 6.3) se muestran las isotermas de N_2 obtenidas de las diferentes mezclas con los dos tipos de calentamiento. Con el objetivo de simplificar la nomenclatura los materiales se nombran de la siguiente forma: SB-Na-CC corresponde al lodo SB, activado con NaOH (-K indicaría KOH como agente activante) y mediante Calentamiento Convencional (-CM indicaría calentamiento en horno microondas)

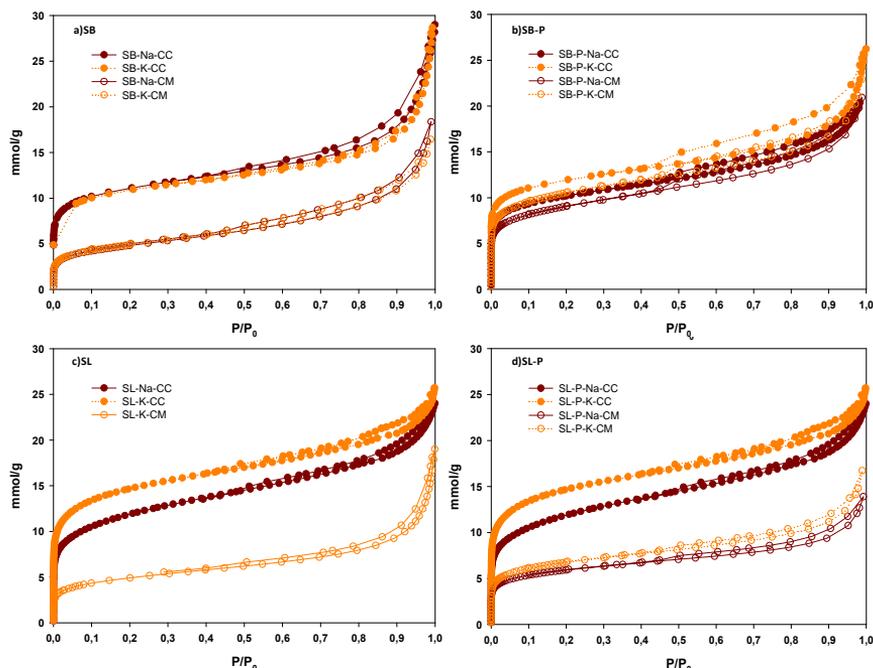


Figura 6.3. Isothermas de nitrógeno a -196°C de los materiales obtenidos por activación química con hidróxidos alcalinos a 700°C durante 30 min mediante calentamiento convencional (-CC) y calentamiento en microondas (-CM): a) precursores derivados del lodo SB, b) precursores derivados del precursor SB-P, c) precursores derivados del lodo SL y d) precursores derivados del precursor SL-P.

La comparativa de las isotermas de la Figura 6.3 verifica que la activación con microondas de los precursores de lodos de depuradora con hidróxidos alcalinos sólo se ha logrado con éxito con el precursor SB-P, ya que son las únicas isotermas que presentan una adsorción elevada de N_2 a bajas presiones, característica de sólidos microporosos, parecida o comparable a los adsorbentes calentados mediante tecnología convencional. Con el resto de precursores

activados en horno microondas la adsorción de N₂ a baja presiones dista mucho de los materiales obtenidos con el otro tipo de tecnología empleada.

Todos los resultados de las propiedades texturales de los adsorbentes han sido calculados a partir de los datos de las isothermas de N₂. En la Tabla 6.3 se muestra el área superficial, volumen de poros y la distribución de porosidad con la finalidad de acabar de comparar las dos tecnologías de calentamiento empleadas con las diferentes mezclas.

Tabla 6.3. Parámetros texturales de los adsorbentes derivados de lodos obtenidos por activación química con hidróxidos alcalinos mediante calentamiento convencional (-CC) y calentamiento en microondas (-CM).

Material	S _{BET} ^a (m ² g ⁻¹)	V _t ^b (cm ³ g ⁻¹)	VDR-N ₂ ^c (cm ³ g ⁻¹)	V _{MESO} ^d (cm ³ g ⁻¹)	Micro ^e (%)
SB-N-CC	917	0.95	0.33	0.62	34
SB-K-CC	910	0.94	0.39	0.6	36
SB -N-CM	384	0.64	0.14	0.50	22
SB-K-CM	390	0.57	0.14	0.43	25
SB-P-N-CC	725	0.73	0.30	0.41	42
SB-P-K-CC	990	0.84	0.45	0.39	54
SB-P -N-CM	732	0.73	0.27	0.45	37
SB-P-K-CM	859	0.79	0.32	0.48	41
SL-N-CC	625	0.79	0.33	0.42	47
SL-K-CC	1223	0.83	0.49	0.45	46
SL-K-CM	350	0.38	0.14	0.24	37
SL-P-N-CC	943	0.91	0.38	0.53	42
SL-P-K-CC	1301	0.99	0.60	0.59	40
SL-P -N-CM	481	0.48	0.18	0.30	38
SL-P-K-CM	549	0.58	0.20	0.38	35

^a Área superficial BET calculada a partir de los datos de adsorción de N₂

^b Volumen total de poros calculado a partir de los datos de adsorción de N₂

^c Volumen de microporos obtenido aplicando la ecuación de Dubinin-Raduskevich (DR) a los datos de adsorción de N₂

^d Volumen de mesoporos = V_t - VDR-N₂

^e % de volumen de microporos (VDR-N₂) sobre el volumen total de poros de N₂ (a P / P₀ = 0.95) (V_t)

En la gran mayoría de los parámetros texturales de los adsorbentes obtenidos mediante tecnología convencional (-CC) son muy superiores a los alcanzados con los adsorbentes obtenidos en horno microondas (-CM) (Tabla 6.4). Los valores de S_{BET} alcanzados mediante calentamiento convencional son de aproximadamente 1000 m²g⁻¹ en el caso de los precursores derivados de la EDAR de Banyoles-Terri, SB y SB-P, mientras que con la activación con energía electromagnética para el SB no se logran ni 400 m²g⁻¹ de área superficial S_{BET}. En

cambio con el precursor SB-P no existen apenas diferencias entre los dos tipos de calentamiento (Tabla 6.3).

La diferencia entre una tecnología de calentamiento y otra es aún más destacada con los precursores derivados de la EDAR de Lloret de Mar. Con el tratamiento convencional con estos últimos precursores mencionados se logran valores de más de $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ frente a los $350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ con el precursor SL activado con KOH, y a menos diferencia se encuentra el mayor valor logrado con el precursor SL-P que es de $549 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Para este precursor, los adsorbentes obtenidos mediante calentamiento convencional presentan unos valores de las propiedades texturales de casi el doble a los adsorbentes obtenidos con energía electromagnética.

De todos los adsorbentes preparados en horno microondas sólo se ha logrado activar de manera efectiva el precursor SB-P. Este hecho se cree que está relacionado con el C presente en la fracción orgánica del precursor. Los precursores de la EDAR de Lloret de Mar son pobres en contenido de materia orgánica debido al tipo de tratamiento secundario que se da en la misma EDAR. De acuerdo con los datos que se recogen en la Tabla 4.1, las diferencias en el contenido en C entre los precursores SB-P y SL-P no parece, quizás, demasiado elevada como para justificar las diferencias observadas durante la activación en microondas. Sin embargo, aunque la diferencia existente entre el contenido en C sea pequeña, hay que tener en cuenta cómo se determina este porcentaje, que ha sido mediante análisis elemental. La determinación en contenido en C con este tipo de análisis se basa en cuantificar el CO_2 procedente de la combustión de la muestra, que se generaría tanto durante la combustión del C que procede de la fracción orgánica (C orgánico), como en la descomposición de los carbonatos (C procedente de la materia inorgánica). Si se recuerda, el rasgo distintivo del lodo SL respecto al SB es su elevado contenido en Ca, que presenta, fundamentalmente, en forma de carbonatos (CaCO_3). La presencia de calcita es todavía muy importante en el precursor SL-P (capítulo 4, Figura 4.1), ya que en las condiciones de pirólisis del lodo SL empleadas (flujo $\text{N}_2 = 250 \text{ mL min}^{-1}$, rampa

de temperatura $5\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$, tiempo de recocido 30 min) la calcita permanece inalterada. Es muy probable, entonces, que una proporción importante del porcentaje de C del precursor SL-P proceda de la fracción inorgánica.

Sorprende la gran diferencia de los resultados en los adsorbentes derivados de los lodos SB y SL, ya que las distintas mezclas en el horno microondas alcanzan la temperatura de activación. No parece posible que el posterior lavado con ácido haya sido una causa de la no activación de estos lodos, ya que se ha hecho siguiendo la misma metodología en todos los adsorbentes descritos en esta tesis. La posible explicación puede deberse a que ha habido menos gasificación del precursor SB o SL durante el tratamiento térmico.

De todos modos, según la bibliografía, existen algunos trabajos muy recientes en los que se estudia la activación directa de lodos mediante impregnación con diferentes agentes activantes en horno microondas, los cuales presentan unos resultados de área superficial S_{BET} iguales o bien inferiores a los obtenidos con los lodo SB y SL (Wang *et al.*, 2011a, 2011b, Lin *et al.*, 2012). Los resultados se resumen en la Tabla 6.4.

En el caso de Lin y colaboradores (2012) se llevó a cabo la activación química de lodo de una EDAR municipal con diferentes agentes activantes, KOH , ZnCl_2 y H_3PO_4 a una temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$, y se obtuvieron adsorbentes con S_{BET} próximas a los $125\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, independientemente del agente activante utilizado. Por otro lado, Wang y colaboradores (2011a, 2011b) lograron desarrollar materiales con áreas superficiales de $377\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ empleando como agente activante ZnCl_2 en una proporción en peso bastante baja (50 %). Por otra parte, empleando el H_3PO_4 lograron desarrollar un valor de S_{BET} de casi $300\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. En estos últimos trabajos no se especifica la temperatura alcanzada.

Como se puede ver en los resultados de la activación directa de lodos de depuradora encontrados en la bibliografía y en el presente capítulo no ha sido posible, de momento, alcanzar valores superiores a $400\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ de área superficial

S_{BET} con calentamiento en horno microondas, independientemente del agente activante y del método de contacto establecido entre el agente activante y el lodo (Tabla 6.2).

Actualmente no hay publicaciones relativas a la activación de lodos pirolizados mediante este tipo de tecnología, exceptuando los resultados que se muestran en la Tabla 6.1 del presente capítulo.

Si bien, de momento no se han podido conseguir buenos resultados con la activación directa de lodos de depuradora mediante calentamiento en horno microondas, sí que existen estudios de activaciones directas con otro tipo de precursores. Por ejemplo, Deng y colaboradores (2009, 2010) llevaron a cabo activaciones químicas directas con tallos de algodón con ZnCl_2 , K_2CO_3 y KOH como agentes activantes, y obtuvieron valores de S_{BET} en torno a los $750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

En un reciente trabajo de Rey-Raap y colaboradores (2012), se compara la activación química con KOH de xerogel de carbono mediante calentamiento convencional frente calentamiento en microondas. Los materiales obtenidos con los distintos métodos de calentamiento presentan áreas muy elevadas, valores de S_{BET} superiores a los $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ en ambos casos, y con unos tiempos de activación muy cortos. El menor tiempo de activación empleado en dicho estudio fue de 6 min. La diferencia entre los dos métodos de calentamiento empleados recae en el tipo de porosidad final que presentan los materiales. Por un lado, la activación química mediante calentamiento convencional permite obtener un buen desarrollo de microporosidad, pero se destruye la mesoporosidad inicial del precursor, que corresponde a un xerogel orgánico. En cambio, la activación empleando horno microondas permite obtener también una microporosidad destacada, y la mesoporosidad no se ve tan afectada como en el caso del calentamiento convencional.

Tabla 6.4. Resumen de los datos de preparación e activación de los adsorbentes obtenidos a partir de la activación de lodos de depuradora mediante tecnología de microondas encontrados en la bibliografía.

Tipo de Lodo	AA ^{a/} AA: Precursor ^b	Método	S _{BET} ^c (m ² g ⁻¹)	Referencia
EDAR municipal	ZnCl ₂ / 0.5:1	Impregnación, Secado 105 °C 24h Activación Horno Microondas 800 W Flujo N ₂ =10 mLmin ⁻¹ , 0.17 h. Posterior Lavado con HCl y H ₂ O	377	Wang <i>et al.</i> , 2011a
EDAR municipal	H ₃ PO ₄ /1:1.5	Impregnación, Secado 105 °C 24h Activación Horno Microondas 800 W Flujo N ₂ =10 mLmin ⁻¹ , 0.17 h. Posterior Lavado con NaOH y H ₂ O	291	Wang <i>et al.</i> , 2011b
EDAR municipal	ZnCl ₂ / ^d	Secado al aire durante 7 días Impregnación, Secado 110 °C 48 h Activación Horno Microondas 800 W Flujo N ₂ = 5 Lmin ⁻¹ , 600 °C, 0.33 h Posterior Lavado con HCl y H ₂ O	118	Lin <i>et al.</i> , 2012
EDAR municipal	H ₃ PO ₄ / ^e	Secado al aire durante 7 días Impregnación, Secado 110 °C 48 h Activación Horno Microondas 800 W Flujo N ₂ = 5 Lmin ⁻¹ , 600 °C, 0.33 h Posterior Lavado con HCl y H ₂ O	125	Lin <i>et al.</i> , 2012
EDAR municipal	KOH/ ^f	Secado al aire durante 7 días Impregnación, Secado 110 °C 48 h Activación Horno Microondas 800 W Flujo N ₂ = 5 Lmin ⁻¹ , 600 °C, 0.33 h Posterior Lavado con HCl y H ₂ O	131	Lin <i>et al.</i> , 2012
EDAR municipal pirolizado a 700 °C (SB-P)	NaOH/ 1:1	Mescla Física Activación Horno Microondas 450 W Flujo N ₂ = 0.5 Lmin ⁻¹ , 700 °C, 0.5 h Posterior Lavado con HCl y H ₂ O	732	Esta tesis
EDAR municipal pirolizado a 700 °C (SB-P)	KOH/ 1:1	Mescla Física Activación Horno Microondas 450 W Flujo N ₂ = 0.5 Lmin ⁻¹ , 700 °C, 0.5 h Posterior Lavado con HCl y H ₂ O	859	Esta tesis
EDAR municipal con aireación extendida pirolizado a 700 °C (SL-P)	NaOH/ 1:1	Mescla Física Activación Horno Microondas 450 W Flujo N ₂ = 0.5 Lmin ⁻¹ , 700 °C, 0.5 h Posterior Lavado con HCl y H ₂ O	481	Esta tesis
EDAR municipal con aireación extendida pirolizado a 700 °C (SL-P)	KOH/ 1:1	Mescla Física Activación Horno Microondas 450 W Flujo N ₂ = 0.5 Lmin ⁻¹ , 700 °C, 0.5 h Posterior Lavado con HCl y H ₂ O	549	Esta tesis
EDAR municipal	NaOH/ 1:1	Mescla Física Activación Horno Microondas 450 W Flujo N ₂ = 0.5 Lmin ⁻¹ , 700 °C, 0.5 h Posterior Lavado con HCl y H ₂ O	384	Esta tesis
EDAR municipal	KOH/ 1:1	Mescla Física Activación Horno Microondas 450 W Flujo N ₂ = 0.5 Lmin ⁻¹ , 700 °C, 0.5 h Posterior Lavado con HCl y H ₂ O	390	Esta tesis

^a Agente Activante

^b Proporción Agente Activante: Precursor

^c Área superficial BET calculada a partir de los datos de adsorción de N₂

^d No se especifica la proporción Agente Activante: Precursor inicial. Después de la segunda etapa de secado la concentración de ZnCl₂ en el material, anterior a la etapa de pirólisis, era de 143 gKg⁻¹

^e No se especifica la proporción Agente Activante: Precursor inicial. Después de la segunda etapa de secado la concentración de H₃PO₄ en el material, anterior a la etapa de pirólisis, era de 128 gKg⁻¹

^f No se especifica la proporción Agente Activante: Precursor inicial. Después de la segunda etapa de secado la concentración de H₃PO₄ en el material, anterior a la etapa de pirólisis, era de 93 gKg⁻¹

Existen otros estudios en los cuales se ha llevado a cabo la activación en horno microondas de precursores carbonizados de cáscaras de coco, aceite de palma, serrín de madera, con los cuales se han obtenido adsorbentes con un buen desarrollo de porosidad, tal y como se ha comentado en el apartado 1.2.3 de esta tesis (Guo y Lua 2008, Yang *et al.*, 2010, Foo y Hameed 2012). El resultado más relevante mediante activación química se logró a partir de un precursor carbonizado de serrín de madera empleando K₂CO₃ como agente activante, con los cuales se consiguieron unos sólidos porosos con áreas superficiales de aproximadamente 1500 m²g⁻¹ (Foo y Hameed 2012).

6.3.3 Capacidad de adsorción de NH₃

Como en el caso de los adsorbentes preparados en un horno convencional, en este apartado se ha querido estudiar la eliminación de NH₃ mediante la técnica de adsorción utilizando estos nuevos materiales derivados de lodos.

Para determinar la capacidad de eliminación de NH₃ se han llevado a cabo diferentes experimentos de adsorción con un reactor de lecho fijo. Además también se ha calculado la cantidad de NH₃ desorbida a partir de las curvas de desorción. Se han seleccionado los adsorbentes más porosos, es decir, los materiales obtenidos derivados del precursor SB-P (Tabla 6.1).

En la Figura 6.4 se muestran las curvas de ruptura y las curvas de desorción con aire de los materiales derivados del precursor SB-P.

En general, las curvas de ruptura obtenidas con los adsorbentes activados a partir del precursor SB-P muestran pendientes elevadas. Los tiempos de ruptura, que se tomaron cuando la concentración de salida era igual al 1 % de la concentración de entrada (Shin y colaboradores, 2002), no son muy altos, inferiores a 100 min (Figura 6.4).

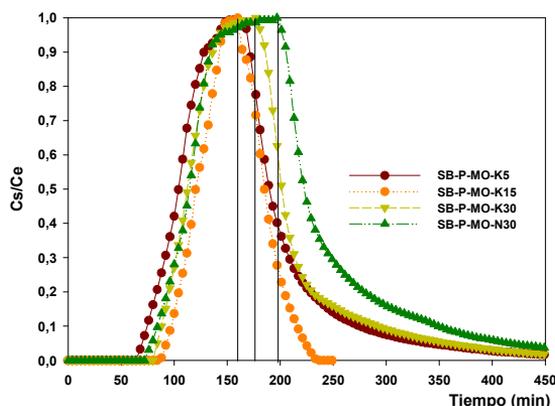


Figura 6.4. Curvas de adsorción y desorción de NH_3 de los materiales adsorbentes derivados de lodos activados en horno microondas. Las marcas verticales marcan el comienzo de la desorción de NH_3 .

A partir de las curvas de adsorción y desorción se calculan los valores de las capacidades de adsorción (x/M) y la cantidad de NH_3 desorbido (Γ), según la metodología descrita en el apartado 3.3.2 (ecuaciones 3.10 y 3.11). Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 6.5.

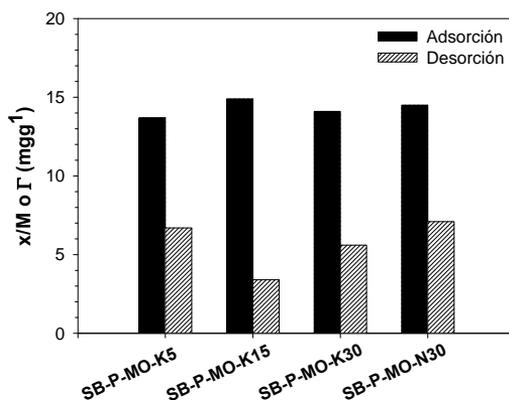


Figura 6.5. Capacidades de adsorción NH_3 y cantidad de NH_3 desorbido con aire de los materiales activados por calentamiento en microondas, derivados del precursor SB-P.

Todos los valores de la figura anterior, la capacidad de adsorción $(x/M)_{\text{ads}}$, la cantidad de NH_3 desorbida $(\Gamma)_{\text{des}}$ y el porcentaje de adsorción reversible se encuentran tabulados en la Tabla 6.5. Como se puede observar en la figura anterior, los valores de x/M obtenidos son muy similares, cercanos a los $15 \text{ mgNH}_3\text{g}^{-1}$ de material. Los resultados obtenidos con la serie SB-P activada con KOH a diferentes tiempos de tratamiento a la temperatura máxima no

presentan diferencias significativas en los valores de x/M ya que todos ellos presentan casi las mismas propiedades texturales y químicas (Tabla 6.1 y Tabla 6.2).

Como ya se ha visto en el apartado 4.3.3 de esta tesis la composición química, el pH, y la porosidad son parámetros clave que intervienen en la capacidad de eliminación de NH₃ de estos materiales. De esta manera se explica que el material SB-P-MO-N30 presente la misma capacidad de eliminación que sus homólogos activados con KOH aunque dicho material tenga un valor de S_{BET} 130 m².g⁻¹ inferior.

Al comparar los resultados de la capacidad de eliminación de NH₃, x/M , entre los materiales seleccionados y los obtenidos mediante calentamiento convencional (véase Tabla 4.5), estos últimos presentan unas x/M un poco más altas, alrededor de 20 mgNH₃.g⁻¹.

Tabla 6.5. Capacidades de adsorción, cantidad de NH₃ desorbido y porcentaje de adsorción reversible de los materiales desorbidos con aire.

	$(x/M)_{ads}$ (mg NH ₃ .g ⁻¹)	$(\Gamma)_{des}$ (mg NH ₃ .g ⁻¹)	Adsorción reversible* (%)
SB-P-MO-K5	13.7	6.7	48.9
SB-P-MO-K15	14.9	3.4	22.8
SB-P-MO-K30	14.1	5.6	39.7
SB-P-MO-N305	14.5	7.1	48.9

*Adsorción reversible= $[(\Gamma)_{des} / (x/M)_{ads}] * 100$

La desorción con aire se realiza una vez el adsorbente está agotado con NH₃. En el caso de la desorción de la serie SB-P activada con KOH a diferentes tiempos de activación presenta más variabilidad que en el caso de la capacidad de adsorción (Tabla 6.3). En este caso parece ser que la muestra SB-P-MO-K15 el NH₃ está más irreversiblemente adsorbido en las condiciones empleadas que los otros materiales de la serie. Dicho material es el que presenta el porcentaje de desorción más bajo, 20%, de todos los materiales desorbidos con aire que se han mostrado en esta tesis. Los materiales adsorbentes derivados del lodo SB obtenidos mediante calentamiento convencional presentan un porcentaje de desorción un poco superior, del 30 %.

6.4 Conclusiones

Las principales conclusiones que se derivan del trabajo realizado en este capítulo son:

La activación química con hidróxidos alcalinos mediante mezcla física con lodos de depuradora empleando horno microondas como fuente de calentamiento permite obtener un amplio rango de desarrollos de porosidad de 115-859 m²g⁻¹. Los mejores resultados se dan con el precursor SB-P, el cual presenta más contenido en carbono remanente procedente de la materia orgánica.

La variación en el tiempo de activación a la temperatura máxima provoca diferencias según el precursor empleado. No existen diferencias significativas en el caso de los precursores procedentes de la EDAR de Banyoles- Terri, pero sí las hay en los precursor procedentes de la EDAR de Lloret de Mar. En estos últimos a más tiempo de recocido más desarrollo de porosidad se consigue.

Los resultados de la caracterización textural de los adsorbentes obtenidos son inferiores a los logrados con calentamiento convencional con los mismos precursores y agentes activantes, salvo en el caso del precursor SB-P.

La capacidad de eliminación de NH₃ de los materiales adsorbentes más porosos, materiales derivados del precursor SB-P, son un poco inferiores a los materiales obtenidos mediante calentamiento convencional con los mismos precursores y agentes activantes.

6.5 Bibliografía

Deng, H., Yang, L., Tao, G., Dai, J. 2009. Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation-Application in methylene blue adsorption from aqueous. *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 1514-1521.

Deng, H., Li, G. Yang, H., Tang, J., Tang, J. 2010. Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K₂CO₃ activation. *Chemical Engineering Journal*, **163**, 373-381.

- Foo, K.Y., Hameed, B.H. 2012. Mesoporous activated carbon from wood sawdust by K₂CO₃ activation using microwave heating. *Bioresource Technology*, **111**, 425-432.
- Guo, J., Lua, A.C. 2000. Preparation of activated carbons from oil-palm stone chars by microwave-induced carbon dioxide activation. *Carbon*, **38**, 1985-1993.
- Jones, D.A., Lelyveld, T.P., Mauvroidis, S.D., Kingman S.W., Miles, N.J. 2002. Microwave heating applications in environmental engineering-a review. *Resources, Conservation and Recycling*, **34**, 75-90.
- Lin, Q.H., Cheng, H., Chen, G.Y. 2012. Preparation and characterization of carbonaceous adsorbents from sewage sludge using a pilot-scale microwave heating equipment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **93**, 113-119.
- Lozano-Castelló, D., Calo, J.M., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A. 2007. Carbon activation with KOH as explored by temperature programmed techniques, and the effects of hydrogen. *Carbon*, **45**, 2529-2536.
- Menéndez, J.A., Inguanzo, M., Pís, J.J. 2002. Microwave-induced pyrolysis of sewage sludge. *Water Research*, **36**, 3261-3264.
- Menéndez, J.A., Arenillas, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Zubizarreta, L., Calvo, E.G., Bermúdez, J.M. 2010. Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Processing Technology*, **91**, 1-8.
- Rey-Raap, N., Calvo, E.G., Arenillas, A., Menéndez, J.A. 2012. High surface area carbon xerogels. Microwave vs conventional activation with KOH. *Chimica oggi/ Chemical Today*, **30**, nº3.
- Shin H.C., Park J.W., Song H.C. 2002. Removal characteristics of trace compounds of landfill gas by activated carbon adsorption. *Environmental Pollution*, **119**, 227-236.
- Wang X.J., Xu, X.M., Liang, X., Wang, Y., Liu, M., Wang, X., Xia, S.Q., Zhao, J.F., Yin, D.Q., Zhang, Y.L. 2011a. Adsorption of copper (II) onto sewage sludge-derived materials via microwave irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, **192**, 1226-1233.
- Wang X.J., Liang, X., Wang, Y., Wang, X., Liu, M., Xia, S.Q., Zhao, J.F., Zhang, Y.L. 2011b. Adsorption of copper (II) onto activated carbons from sewage sludge by microwave-induced phosphoric acid and zinc chloride activation. *Desalination*, **278**, 231-237.
- Yang, K., Peng, J., Srinivasakannan, C., Zhang, L., Xia, H., Duan, X. 2010. Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating. *Bioresource Technology*, **101**, 6163-616

CONCLUSIONES GENERALES



7 CONCLUSIONES GENERALES

El trabajo llevado a cabo aborda tanto la preparación y caracterización de materiales adsorbentes obtenidos a partir de residuos: los lodos de depuradora y cenizas volantes, como el estudio de su capacidad de eliminación/ retención de NH_3 y de H_2S de una corriente de aire.

Las conclusiones generales de esta tesis se han dividido en dos bloques principales:

- Preparación y caracterización de adsorbentes a partir de residuos mediante calentamiento convencional y calentamiento en horno microondas.
- Aplicación de los adsorbentes obtenidos en la eliminación de NH_3 y de H_2S .

7.1 Procesos de obtención de adsorbentes

De los diferentes estudios llevados a cabo para la obtención y caracterización de adsorbentes a partir de residuos, se ha concluido que:

- Las características inherentes de los lodos SB y SL adquiridas durante los tratamientos realizados en la propia EDAR dan lugar a materiales con comportamientos distintos.
- La transformación de lodos de depuradora a materiales adsorbentes adecuado para aplicaciones de adsorción de contaminantes en fase gas ofrece la doble ventaja de reducir el volumen de lodo y obtener un producto de alto valor añadido que se pueda aplicar para la eliminación de contaminantes causantes de malos olores que se originan en la misma EDAR.
- La activación con hidróxidos alcalinos mediante el método de mezcla física en proporción 1:1 de los lodos SB o SL, o bien sus respectivos pirolizados, SB-P o SL-P, mediante calentamiento convencional permite obtener

- adsorbentes derivados de lodos con valores de S_{BET} entre 625-1300 m^2g^{-1} con un alto porcentaje de microporosidad. Los mayores desarrollos de porosidad se obtienen con los precursores procedentes de la EDAR de Lloret de Mar, SL, y su respectivo pirolizado, SL-P, activados con KOH.
- Las diferencias existentes entre los lodos secos y los lodos pirolizados no provocan diferencias significativas en las propiedades texturales y químicas de los materiales adsorbentes obtenidos con la activación alcalina mediante calentamiento convencional.
 - La activación química con hidróxidos alcalinos de los precursores antes mencionados (SB, SL, SB-P y SL-P), con calentamiento en horno microondas permite obtener desarrollos de porosidad entre 115-859 m^2g^{-1} , que son, en general, inferiores a los alcanzados mediante calentamiento convencional. En estos experimentos, los mayores desarrollos de porosidad se obtienen con el precursor SB-P, el cual presenta más contenido en carbono remanente procedente de la materia orgánica del lodo.
 - La variación en el tiempo de recocado a la temperatura máxima, en las activaciones con KOH mediante calentamiento en horno microondas, provoca diferencias o no en función del precursor empleado. No existen diferencias significativas en el caso de los precursores procedentes de la EDAR de Banyoles- Terri para los que se alcanzan valores máximos después de 5 minutos de tratamiento, pero sí las hay en los precursores procedentes de la EDAR de Lloret de Mar. En este último caso a más tiempo de recocado más desarrollo de porosidad se consigue.
 - Los adsorbentes derivados de lodos obtenidos mezclando SB con distintas proporciones de cenizas volantes (SB/FA), y activados en un horno de microondas presentan un desarrollo de la porosidad limitado. Los resultados de DRX confirman que solo se consigue la pirólisis del lodo. El lavado con HCl de estos materiales incrementa el valor de la S_{BET} alrededor de 100 m^2g^{-1} llegando a alcanzar valores de 160 m^2g^{-1} .

7.2 Procesos de adsorción

Los experimentos de adsorción de NH_3 con los materiales derivados de lodos de depuradora y carbones activados comerciales; y los experimentos de adsorción de H_2S llevados a cabo con lodos de depuradora y cenizas volantes (FA) han permitido concluir que:

- La composición química, el pH, y la porosidad son parámetros clave que intervienen en la capacidad de eliminación (x/M) de NH_3 de los materiales derivados de lodos. Un incremento en la porosidad no necesariamente implica un aumento en la x/M , sino que hace falta una correcta combinación de porosidad, composición inorgánica y pH de los adsorbentes.
- Los adsorbentes derivados de lodos obtenidos por activación química mediante calentamiento convencional son materiales eficientes para la adsorción de NH_3 , y presentan x/M superiores a carbones activados comerciales en las mismas condiciones de adsorción empleadas.
- El estudio de la desorción de NH_3 con aire en los materiales derivados de lodos obtenidos mediante calentamiento convencional una vez saturados, indica que el NH_3 se encuentra fisiosorbido y quimiosorbido. En el caso de los materiales derivados del lodo SB, la adsorción de NH_3 es más irreversible que en los materiales derivados del lodo SL en las condiciones de desorción empleadas.
- Las x/M de NH_3 de los materiales adsorbentes derivados del precursor SB-P obtenidos mediante horno microondas son ligeramente inferiores a las obtenidas con sus respectivos adsorbentes obtenidos mediante calentamiento convencional.
- Las x/M de H_2S de los materiales SB/FA, activados en horno de microondas, son superiores al 50 % de humedad relativa (HR) en aire que al 15 % de HR.
- La mejora en las x/M de H_2S de los materiales SB/FA lavados con HCl va acompañada con una oxidación del H_2S a SO_2 .

7.3 Trabajo Futuro

El trabajo que queda por realizar se centra en tres líneas de trabajo:

En primer lugar, se puede profundizar en la investigación del proceso de activación en horno microondas. Los bajos resultados en términos de porosidad obtenidos con el precursor SL-P sorprenden si tenemos en consideración que este precursor es el que presenta mayor desarrollo de porosidad mediante calentamiento convencional. Se podrían realizar experimentos en hornos microondas con rampas de temperatura programadas para estudiar la posible influencia de esta variable en el proceso de obtención de adsorbentes.

En segundo lugar, sería interesante estudiar la influencia en los parámetros texturales de los adsorbentes variando el tiempo de recocido en las activaciones llevadas a cabo mediante calentamiento convencional. Se ha visto que en la variación en el tiempo de recocido con energía electromagnética depende del precursor empleado en la muestra de activación.

Finalmente, para acabar de completar el proceso de obtención de adsorbentes, independientemente de la tecnología utilizada para llevar a cabo el tratamiento térmico, sería interesante investigar y cuantificar la energía que se obtiene en los diferentes procesos de activación. En otras palabras, analizar la fracción gaseosa y los aceites de pirólisis (fracción líquida) obtenidos.

7 GENERAL CONCLUSIONS

The work done in this thesis comprises the preparation and characterization of adsorbents produced from waste (sewage sludge and fly ashes) and the study of their ability to remove NH_3 and H_2S from a gas stream.

The general conclusions of this thesis are presented in two main blocks:

- Preparation and characterization of adsorbents from waste using conventional and microwave heating.
- Application of the adsorbents obtained for the elimination of NH_3 and H_2S by dynamic adsorption in gas phase.

7.1 Preparation of waste-based adsorbents

- The inherent characteristics of the SB and SL sludges, related to the specific treatments carried out in the corresponding WWTPs, give rise to materials with different properties.
- The conversion of sewage sludge to suitable materials for application in the adsorption of contaminants from gas phase can provide the benefit of reducing the volume of sludge and obtaining a valuable product that can be applied to remove odour-causing compounds which are found in the WWTPs.
- The chemical activation with alkaline hydroxides of dry sludges (SB or SL), or their chars (SB-P or SL-P), by physical mixing using a 1:1 ratio using conventional heating allows one to obtain highly microporous adsorbents with S_{BET} values of 625-1300 m^2g^{-1} . Major developments of porosity are found to occur when the precursors from the WWTP of Lloret de Mar, SL, and their respective chars, SL-P, are used and KOH is the selected activating agent.
- Dry sludges and their chars lead to materials with similar textural and chemical properties when using alkaline activation by conventional heating.

- Chemical activation with alkaline hydroxides of the precursors mentioned above (SB, SL, SB-P and SL-P), using a microwave oven heating brings about materials with areas ranging from 115-859 m²g⁻¹. These values are, generally speaking, lower than those attained when using conventional heating. When microwave radiation is used for preparing the adsorbents, only significant porous developments are obtained when SB-P is selected as the precursor, which has higher organic carbon content than the rest of precursors.
- When using microwave heating and KOH as activating agent, the influence of the dwelling time at the activation temperature depends on each particular precursor. No significant differences are found in the case of precursors from the WWTP of Banyoles-Terri, with maximum textural development attained after just 5 minutes of heating. However, in the case of the Lloret de Mar WWTP precursors, the higher the dwelling time, the higher the porosity of the adsorbent obtained.
- The adsorbents prepared by mixing different proportions of SB with fly ash (SB / FA), and heated in a microwave oven have a limited development of porosity. XRD results confirm that only the pyrolysis of the sludge takes place. The HCl washing of these materials is crucial to increase the value of the S_{BET} of these materials up to 160 m²g⁻¹.

7.2 Adsorption processes

- The chemical composition, pH, and porosity are key parameters involved in the NH₃ removal capacity (x/M) of the sludge-derived materials. An increase in porosity does not necessarily imply an increase in x/M, but a correct combination of porosity, composition and pH of the inorganic adsorbents is required.
- The sewage sludge based adsorbents obtained by chemical activation using conventional heating are efficient materials for the adsorption of NH₃, with x/M values being higher than those of commercial activated carbons operating under the same adsorption conditions.

- Air desorption studies of NH_3 exhausted sewage sludge-derived materials indicates that NH_3 is both physisorbed and chemisorbed on their surfaces. In the case of SB derived materials, NH_3 is more irreversibly adsorbed than on the SL derived materials.
- x/M values of NH_3 adsorption on materials derived from SB-P precursor using microwave heating are slightly lower than those obtained on the corresponding adsorbents using conventional heating.
- The H_2S removal capabilities of SB/FA materials, activated in a microwave oven, improve with the inlet relative humidity
- An improvement of the performance of SB/FA materials on their H_2S removal capacities is observed after washing the adsorbents with HCl. This enhancement is related to the oxidation of H_2S to SO_2 .

7.3 Future Work

Three aspects are worth to explore in the future:

First, the activation process by microwave heating should be further investigated. The poor results obtained in terms of porosity development with the SL-P precursor is somehow surprising if we consider that this precursor shows the greatest development of porosity using conventional heating. Experiments in microwave ovens with programmed heating rates could be performed to study the possible influence of this variable in the process of obtaining adsorbents.

Second, from results obtained during the experiments carried out using microwave heating, it would be interesting to study the influence of the dwell time on the textural parameters of the adsorbents if the activation is carried out by conventional heating.

Finally, to further understand the process of obtaining adsorbents, regardless of the type of heat treatment used, it would be interesting to investigate and quantify the energy obtained in the different activation methodologies. In other

words, analysis of the gaseous fraction and pyrolysis oils (liquid fraction) obtained would be desirable.

ANEXO



ANEXO

I Relación de la normativa aplicable a la gestión de lodos

I.I Legislación del Estado Español

- Real decreto 1310/1990, de 29 de octubre, por el cual se regula la utilización de los lodos de las depuradoras en el sector agrario.
- Orden ministerial, de 26 de octubre de 1993, que desarrolla el Real decreto 1310/1990.
- Real decreto Ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el cual se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas.
- Real decreto 261/1996, de 16 de febrero, sobre protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos procedentes de fuentes agrícolas.
- Orden MAM/304/2002, de 8 de febrero, por la cual se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la Lista europea de residuos.
- Pla nacional integrado de residuos 2008-2015, aprobado por el acuerdo del Consejo de Ministros de 26 de diciembre de 2008 y publicado mediante la resolución de la Secretaria del Estado de Cambio Climático de 20 de enero de 2009.
- Real decreto 653/2003, de 30 de mayo, sobre incineración de residuos.
- Real decreto 2352/2004, de 23 de diciembre, sobre la aplicación de la condicionalidad en relación con las ayudas directas en el marco de la política agrícola comuna.
- Real decreto 824/2005, de 8 de julio, sobre productos fertilizantes.

I.II Legislación de Catalunya

- Decret legislatiu 3/2003, de 4 de novembre, pel qual s'aprova el Text refós de la legislació en matèria d'aigües de Catalunya.
- Decret 380/2006, de 10 d'octubre, pel qual s'aprova el Reglament de la planificació hidrològica.
- Decret 130/2003, de 13 de maig, pel qual s'aprova el Reglament dels serveis públics de sanejament.
- Decret legislatiu 1/2009, de 2 de juliol, pel qual s'aprova el text refós de la Llei reguladora dels residus.
- Decret 34/1996, de 9 de gener, pel qual s'aprova el Catàleg de residus de Catalunya.
- Decret 1/1997, de 7 de gener de 1997, sobre la disposició del rebuig en dipòsits controlats.
- Decret 283/1998, de 21 d'octubre, de designació de les zones vulnerables en relació amb la contaminació de nitrats procedents de fonts agràries.
- Ordre de 22 d'octubre de 1998, del Codi de bones pràctiques agràries en relació amb el nitrogen.

- Decret 93/1999, de 6 d'abril, de procediments de gestió de residus.
- Acord de Govern de 3 d'abril de 2000, sobre el Pla de prevenció i correcció de la contaminació per nitrats.
- Decret 119/2001, de 2 de maig, de mesures ambientals de prevenció i correcció de la contaminació de les aigües per nitrats.
- Decret 476/2004, de 28 de desembre, pel qual es designen noves zones vulnerables en relació amb la contaminació de nitrats procedents de fonts agràries.
- Decret 221/2005, d'11 d'octubre, sobre l'aplicació de la condicionalitat en relació amb els ajuts directes de la política agrícola comuna.
- Decret 136/2009, d'1 de setembre, d'aprovació de programa d'actuació aplicable a les zones vulnerables en relació amb la contaminació de nitrats que procedeixen de fonts agràries i de gestió de les dejeccions ramaderes.
- Acord de Govern/128/2009, de 28 de juliol, de revisió i designació de noves zones vulnerables en relació amb la contaminació per nitrats procedents de fonts agràries.

I.III Legislación de la Unión Europea

- Directiva 86/278/CEE del Consejo, de 12 de junio de 1986, relativa a la protección del medio ambiente y, en particular, los suelos, en la utilización de los lodos de depuradora en agricultura.
- Directiva 2006/12/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 5 de abril de 2006, relativa a los residuos.-
- Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de noviembre de 2008, sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas.
- Reglamento (CEE) núm. 259/93 del Consejo, de 1 de febrero de 1993, relativo a la vigilancia y al control de los traslados de residuos en el interior, la entrada y a la salida de la Comunidad Europea.
- Directiva 80/68/CEE del Consejo, de 17 de diciembre de 1979, relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas.
- Directiva 91/271/CEE del Consejo, de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas.
- Directiva 91/676/CEE, de 12 de diciembre, relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos de origen agrícola.
- Sexto Programa de acción comunitario en materia de medio ambiente y Resolución del Consejo de 24 de febrero de 1997 sobre una estrategia comunitaria de gestión de residuos (97/C 76/01).
- Directiva 99/31/CE del Consejo, de 26 de abril de 1999, relativa al vertido de residuos.
- Documento de trabajo sobre fangos (Working Documento on Sludge), 3º borrador, ENV.E.3/LM, Bruselas, 27 de abril de 2000.
- Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.

-
- Directiva 2000/76/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 4 de diciembre de 2000, relativa a la incineración de residuos.
 - Decisión 2000/532/CE de la Comisión, de 3 de mayo de 2002, que aprueba la Lista Europea de Residuos.
 - Reglamento (CE) núm. 1782/2003 del Consejo, de 29 de septiembre de 2003, por se establecen disposiciones comunes aplicables a los regímenes de ayuda directa en el marco de la política agrícola común y se instauran determinados regímenes de ayuda a los agricultores, y por el que se modifican los Reglamentos (CEE) núm. 2019/93, (CE) núm. 1452/2001, (CE) núm. 1453/2001, (CE) núm. 1454/2001, (CE) núm. 1868/94, (CE) núm. 1251/1999, (CE) núm. 1254/1999, (CE) núm. 1673/2000, (CEE) núm. 2358/71 y (CE) núm. 2529/2001.
 - Reglamento (CE) núm. 796/2004 de la Comisión, de 21 de abril de 2004, por que se establecen disposiciones para la aplicación de la condicionalidad, la modulación y el sistema integrado de gestión y control previstos en el Reglamento (CE) núm. 1782/2003 del Consejo por el que se establecen disposiciones comunes aplicables a los regímenes de ayuda directa en el marco de la política agrícola común instauran determinados regímenes de ayuda a los agricultores.
 - Directiva 2006/118/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 12 de diciembre de 2006, relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro.

II Información adicional de carbones activados comerciales utilizados como referencia

II.I 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.

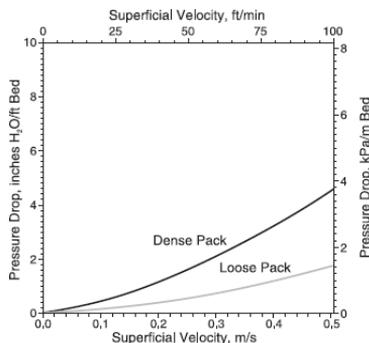
*Purchase of this product from Calgon Carbon Corporation includes a license under the following U.S. Patents. Numbers 5356849 and 5494869

PROPERTIES

H ₂ S Capacity, g H ₂ S/cc carbon*	0.09 min
Bútane 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

Catlettsburg, KY

PACKAGING

225 lb (102.3 kg) fiber drum



FEATURES**BENEFITS**

<ul style="list-style-type: none"> • 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 	<ul style="list-style-type: none"> • 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.

II.II Westvaco A1100 10x 25

Información obtenida de un folleto informativo de “*MeadWestvaco Corporation*”.

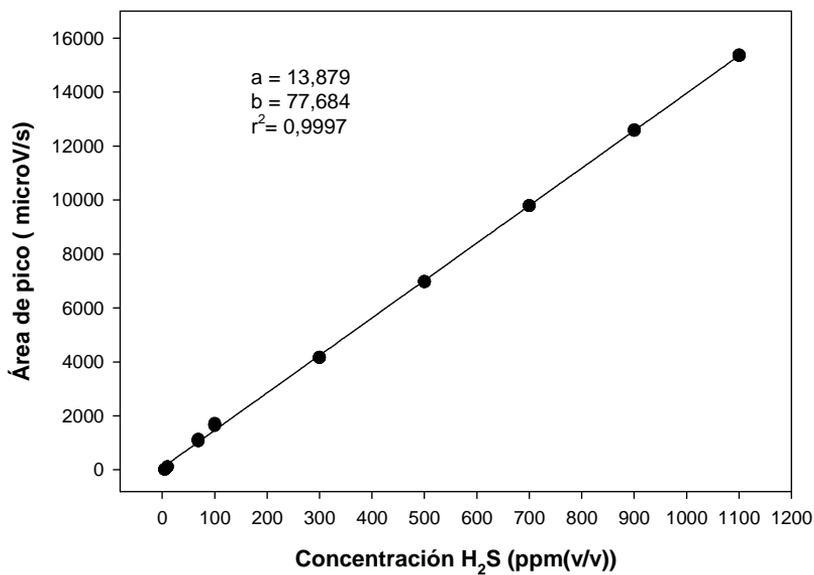
MeadWestvaco Granular Automotive Carbons**Typical properties**

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

III Rectas de calibrado

En el presente anexo se muestran las rectas de calibrado obtenidas en el micro cromatógrafo de gases para el H₂S y el SO₂.

III.I Recta del H₂S



III.II Recta del SO₂

