

## Trabajo Fin de Grado

Estudio de la activación con oxígeno del *char* de lodos de EDAR en un reactor de lecho fluidizado

Study of the activation of sewage sludge *char* with oxygen in a fluidized bed

Autor:

Ana Rosa Vega Herrero

Director:

Isabel Fonts Amador

Ponente:

Gloria Gea Galindo

Universidad de Zaragoza / Escuela de Ingeniería y Arquitectura

2018





Escuela de  
Ingeniería y Arquitectura  
Universidad Zaragoza

## DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG) / Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

TRABAJOS DE FIN DE GRADO / FIN DE MÁSTER

D./D<sup>a</sup>. Ana Rosa Vega Herrero

con nº de DNI 77135336 Y en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster) Grado \_\_\_\_\_, (Título del Trabajo)

Estudio de la activación con oxígeno del char de lodos de EDAR en un reactor de lecho fluidizado.

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

Zaragoza, 31 de Agosto de 2018

Fdo: Ana Rosa Vega Herrero



## AGRADECIMIENTO.

*A Gloria Gea e Isabel Fonts, por guiarme en la realización de los experimentos, por su gran apoyo y dedicación a lo largo de este proyecto, por todo lo que he aprendido con ellas, por estar siempre para ayudarme con las dudas y por su paciencia y comprensión durante estos meses de trabajo.*

*A Olga Marín y a José Antonio por facilitarme el trabajo en el laboratorio, por ayudarme con la realización de los experimentos y los análisis de los resultados.*

*Por último, a mi familia, por su apoyo durante este tiempo.*

*Muchas gracias a todos.*



“Estudio de la activación con oxígeno del *char* de lodos de EDAR en un reactor de lecho fluidizado”

RESUMEN

El lodo generado en las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) es un residuo generado en grandes cantidades, que concentra toda la carga contaminante retirada en el ciclo de depuración de las mismas y que debe gestionarse de manera adecuada. Dentro de los posibles tratamientos de valorización que se están estudiando para gestionar estos lodos se encuentra el tratamiento termoquímico mediante pirólisis, que podría permitir obtener energía y productos de valor añadido a partir de los lodos de EDAR. Mediante la pirólisis se obtiene un sólido (*char* de pirólisis) que podría utilizarse como sólido adsorbente.

En este contexto, el presente Trabajo Fin de Grado tiene por objeto valorar la posibilidad de utilizar el *char* de lodos de EDAR activado con oxígeno para adsorber el  $\text{NH}_4^+$  presente en la fracción líquida digerida (FLD) obtenida tras la digestión anaerobia del lodo de EDAR. En este TFG se va a estudiar la etapa de activación con oxígeno del *char* de pirólisis de lodo mediante la que se pretende incrementar la presencia de grupos oxigenados del *char* mejorando así sus propiedades adsorbentes para disminuir la concentración de  $\text{NH}_4^+$  en la FLD.

En este trabajo concretamente, se ha preparado *char* de lodo mediante pirólisis a una temperatura final de 350 °C, y posteriormente se ha sometido a una etapa de activación con oxígeno, estudiando el efecto de algunas de las variables de dicha etapa, como son el tiempo de activación y la concentración de oxígeno usada, sobre las propiedades del *char* obtenido, así como sobre su contenido en grupos funcionales oxigenados. Se pretende establecer las condiciones más apropiadas para aumentar dicho contenido en grupos oxigenados y, por lo tanto, para favorecer su uso como sólido adsorbente en la eliminación de  $\text{NH}_4^+$  de la FLD. Además, se ha analizado también el efecto de las variables indicadas sobre la composición del gas obtenido durante la etapa de activación. Este estudio se ha realizado en un reactor de lecho fluidizado discontinuo con una capacidad de 60 g de lodos de EDAR.

Los resultados obtenidos en el balance al oxígeno confirman que, en el sistema experimental utilizado, condiciones de activación suaves, 200 °C para una concentración de oxígeno del 5% con un tiempo de activación de 50 min, provocan un consumo de oxígeno que podría deberse a un aumento de grupos oxigenados en el *char* activado. El análisis FTIR de este sólido muestra una mayor absorbancia en la banda entre 1500-1550  $\text{cm}^{-1}$  y entre 3400-3450  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a grupos funcionales oxigenados (alcoholes, ácidos carboxílicos, aldehídos, cetonas, lactona y quinonas). Condiciones más severas favorecen las reacciones de combustión, obteniéndose una importante producción de  $\text{CO}_2$  y un sólido con un alto contenido en cenizas. Condiciones suaves de activación con oxígeno pueden favorecer la capacidad del *char* como sólido adsorbente. Al tratarse de reacciones exotérmicas es necesario seleccionar un tipo de reactor apropiado para el control de la temperatura evitando una autoaceleración descontrolada de las reacciones de oxidación que pueden acabar en la combustión completa del *char*.





## ÍNDICE GENERAL

### MEMORIA

1.- Introducción y objetivos.....	1
1.1.- Introducción.....	1
1.2.- Objetivos .....	5
3.- Materiales y métodos .....	6
3.1- Lodo.....	6
3.2.- Descripción de la instalación experimental .....	7
3.3.- Procedimiento experimental .....	7
3.4- Planificación experimental.....	8
3.4.1.- Experimentos previos .....	8
3.4.2.- Experimentos realizados .....	9
3.4.- Caracterización de los productos.....	10
3.4.1.- Caracterización del sólido .....	10
3.4.2.- Rendimiento a los productos .....	10
3.4.3.- Balances atómicos en la etapa de activación.....	12
4. Resultados y discusión .....	14
4.1.- Experimentos previos .....	15
4.2.- Resultados de los experimentos en un reactor de lecho fluidizado .....	18
4.2.1.- Rendimiento de los productos.....	18
4.2.2.- Caracterización del producto sólido .....	21
4.2.3.- Caracterización del producto gaseoso .....	28
5. Conclusiones y trabajo futuro .....	36
6.- Acrónimos y Nomenclatura .....	38
7.- Bibliografía .....	39
ANEXO I: MÉTODO EXPERIMENTAL .....	42
I.1- Instalación experimental.....	42
I.1.1.- Controladores del flujo .....	42
I.1.2.- Reactor de lecho fluidizado.....	43
I.1.3.- Horno .....	43
I.1.4.- Sistema de condensación.....	43
I.1.5.- Filtro en caliente .....	44
I.1.6.- Microcromatógrafo de gases .....	45

I.2- Caracterización del producto sólido .....	46
I.2.1- Análisis elemental .....	46
I.2.2- Contenido en humedad .....	47
I.2.3- Contenido en cenizas .....	47
I.2.4- Contenido en volátiles .....	47
I.2.5. Análisis del pH .....	48
I.2.6. Análisis FTIR.....	48
ANEXO II: PUESTA EN MARCHA.....	48
II.1- Preparación de la muestra sólida.....	49
II.2- Calibración de los controladores de flujo .....	49
II.3.- Calibración del Micro-GC .....	50
ANEXO III: RESULTADOS .....	51
III.1.- Experimentos en un reactor de lecho fluidizado .....	51
III.1.1.- Rendimientos de los productos .....	51
III.1.2.- Caracterización del producto sólido .....	51
III.1.3.- Análisis FTIR.....	54
III.1.4.- Caracterización del producto gaseoso .....	56

## ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1.- Análisis elemental del Lodo procedente de la EDAR.....	6
TABLA 2.- Análisis inmediato del Lodo procedente de la EDAR.....	6
TABLA 3. Condiciones de operación en los experimentos previos .....	9
TABLA 4. Lista de los experimentos realizados .....	9
TABLA 5. Rendimientos a productos y contenido en cenizas del char activado en los experimentos previos.....	17
TABLA 6. Rendimientos a los productos de los experimentos.....	19
TABLA 7. Rendimiento a líquido y char en la etapa de pirólisis de los blancos .....	19
TABLA 8. Propiedades del char activado y sin activar .....	21
TABLA 9. Rendimientos a CO <sub>2</sub> y CO en la activación .....	32
TABLA 10. Oxígeno consumido en cada experimento .....	34
TABLA 11. N S contenidos en el char de pirólisis. ....	35
TABLA 12. Balances para el N y S. ....	35
TABLA 13. Composición de los gases de la calibración .....	50
TABLA 14. Cierre de balance total.....	51

## ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1. Sistema experimental.....	42
Ilustración 2. Sistema de condensación antes de la pirólisis .....	43
Ilustración 3. Sistema de condensación después de la pirólisis.....	44
Ilustración 4. Filtro en caliente con condensado en la estructura .....	45
Ilustración 5. Sólido dentro del filtro en caliente.....	45
Ilustración 6. LECO Serie TruMac .....	46
Ilustración 7. LECO Serie 628.....	47
Ilustración 8. Horno de mufla usado para volátiles y cenizas .....	48
Ilustración 9. Esquema del calibrado .....	50

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. Esquema de la planta experimental .....	7
FIGURA 2. Esquema del proceso experimental.....	8
FIGURA 3. Evolución de la temperatura respecto del tiempo en los experimentos previos E1p y E2p.....	15
FIGURA 4. Evolución de los gases en la activación a 280°C E1p .....	16
FIGURA 5. Evolución de los gases en la activación a 200°C E2p .....	17
FIGURA 6. Variación del rendimiento a sólido .....	20
FIGURA 7. Rendimiento a gas en la activación.....	21
FIGURA 8. Variación del contenido en oxígeno .....	22
FIGURA 9. Variación del contenido en carbono .....	23

FIGURA 10. Variación del contenido en cenizas.....	24
FIGURA 11. Variación del contenido en volátiles.....	24
FIGURA 12. Espectros FTIR para el char sin activar y el char activado con 5% de oxígeno en 50 minutos .....	26
FIGURA 13. Ampliación espectro FTIR 3000-3500 $\text{cm}^{-1}$ .....	26
FIGURA 14. Ampliación espectro FTIR 1200-1700 $\text{cm}^{-1}$ .....	27
FIGURA 15. Evolución de la composición del gas durante la etapa de activación bajo las condiciones de operación del punto central (30 min de activación y 13 % de $\text{O}_2$ ).....	28
FIGURA 16. Evolución de los gases en la etapa de activación bajo las condiciones de operación con 5% de oxígeno y 10 minutos de activación .....	29
FIGURA 17. Evolución de los gases en la etapa de activación bajo las condiciones de operación con 5% de oxígeno y 50 minutos de activación .....	30
FIGURA 18. Evolución del CO y $\text{CO}_2$ en la etapa de activación en los experimentos realizados en 50 minutos .....	30
FIGURA 19. Evolución de la temperatura en la etapa de activación.....	31
FIGURA 20. Variación del rendimiento a $\text{CO}_2$ .....	32
FIGURA 21. Variación del rendimiento a CO .....	33
FIGURA 22. Variación del consumo de oxígeno para formar CO y $\text{CO}_2$ .....	34
FIGURA 23. Calibrado del controlador de flujo del aire sintético .....	49
FIGURA 24. Calibrado del controlador de flujo de nitrógeno .....	50
FIGURA 25. Evolución del contenido en hidrógeno .....	52
FIGURA 26. Evolución del contenido en nitrógeno .....	52
FIGURA 27. Evolución del contenido en azufre.....	53
FIGURA 28. Evolución del contenido en humedad .....	53
FIGURA 29. Evolución de la conductividad .....	54
FIGURA 30. Evolución del pH .....	54
FIGURA 31. Espectro FTIR para el char sin activar y los experimentos previos .....	55
FIGURA 32. Espectros FTIR para el char sin activar y el char activado con el mínimo tiempo de activación a diferentes concentraciones de oxígeno .....	55
FIGURA 33. Espectros FTIR para el char sin activar y el char de los experimentos en el punto central .....	56
FIGURA 34. Evolución de los gases con un 21% de oxígeno en 50 minutos .....	56
FIGURA 35. Evolución de los gases con un 21% de oxígeno en 10 minutos .....	57

# MEMORIA

---



## 1.- Introducción y objetivos

### 1.1.- Introducción

El presente Trabajo Fin de Grado (TFG) titulado “Estudio de la activación con oxígeno del *char* de lodos de EDAR en un reactor de lecho fluidizado” ha sido realizado en el Grupo Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza y se ha desarrollado en el marco de un proyecto financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ2016-76419-R). El Grupo trabaja en varias líneas de investigación y este estudio concreto se enmarca dentro de la valorización de residuos mediante procesos termoquímicos. Este trabajo se centra en la valorización del producto sólido (*char*) obtenido a partir de la pirólisis de lodo de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) para uso como sólido adsorbente.

El rápido crecimiento en las últimas décadas de los núcleos urbanos y la industrialización en Europa, unidos a la implementación de la Directiva 91/271/CEE sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas que obliga a los Estados miembros a proveer de una planta de tratamiento de aguas residuales a las poblaciones en función del número de habitantes equivalentes y el lugar de vertido de las aguas residuales, ha provocado un incremento en la cantidad de lodos de EDAR generados [1]. En concreto en España, la cantidad de lodos de EDAR generada fue de 1.082.669 toneladas (en materia seca) en 2012 (últimos datos registrados) (PEMAR) [2]. Los lodos de EDAR se caracterizan por su elevado contenido en agua (más de un 95 %) y composición variable dependiendo de la contaminación del agua residual inicial y de los tratamientos de depuración que se realizan, los cuales concentran la carga contaminante presente en el agua. Entre las materias suspendidas o disueltas en los lodos, existen algunas con valor agronómico (materia orgánica, nitrógeno (N), fósforo (P) y potasio (K), y en menor medida calcio (Ca), magnesio (Mg) y otros micronutrientes esenciales para las plantas), otras con potencial contaminante como los metales pesados (cadmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), mercurio (Hg), níquel (Ni), plomo (Pb) y zinc (Zn)) y patógenos [3].

Los lodos pueden ser sometidos a operaciones preliminares, como procesos de deshidratación, y a tratamientos intermedios, como digestión anaerobia, compostaje, etc. Una vez tratados, y en función de su caracterización, los lodos deben ser sometidos a distintas operaciones de tratamiento final, de modo que se asegure un destino final adecuado y medioambientalmente seguro, como puede ser la aplicación de los lodos en los suelos agrícolas, la co-incineración, la incineración, o el depósito en vertedero. Las vías convencionales de gestión, como el depósito en vertedero o la aplicación a tierras de cultivo, están sujetas a estrictas limitaciones legislativas o prohibidas en varios países, por lo que hay que considerar otras opciones. El Plan Nacional Integrado de Residuos (PNIR) (2008-2015), continuado por el Plan Estatal Marco de Gestión de Residuos (PEMAR) 2016-2022, el PNIR establecía que un máximo del 12% de los lodos de EDAR se podían depositar en vertederos, un 67% debían aplicarse a suelos agrícolas, el 18% restante debía ser valorizado en otros suelos o mediante otros tipos de valorización y un 3% debía ser incinerado. Según el PEMAR 2016-2022, para el año 2020 un mínimo del 85% del lodo de EDAR debe ser sometido a valorización material, un 8% puede ser incinerado/co-incinerado con recuperación de energía y un 7% sin recuperación energética o depósito en vertedero. En el caso de las EDAR de gran capacidad, donde se genera una gran cantidad de lodos, la aplicación de éstos en suelos agrícolas no soluciona completamente el problema de su gestión debido a la estacionalidad de los cultivos. [5]

Los lodos de EDAR pueden contener sustancias peligrosas y contaminantes, y por eso hay que tratarlos, en las zonas con excesiva concentración de lodos, la digestión anaerobia aparece como una tecnología de tratamiento biológico que permite estabilizar el residuo y aprovecharlo energéticamente mediante la obtención de biogás. La digestión anaerobia además genera un subproducto denominado digestato que generalmente se somete a un proceso de deshidratación mecánica obteniéndose dos fracciones, una sólida (fracción sólida digerida) y otra líquida (fracción líquida digerida). Debido a las propiedades del digestato, su deshidratación mecánica no es muy eficaz por lo que el contenido en humedad de la fracción sólida digerida (FSD) es muy elevado (65-75%), a pesar de la deshidratación, y presenta un alto contenido en N y P. Por otro lado, la fracción líquida digerida (FLD), que normalmente se retorna a cabecera de la planta de tratamiento, presenta un alto contenido de N (con una concentración entre 500-1500 mg/L) en forma amoniacal, porque durante el tratamiento biológico el nitrógeno presente en el residuo se mineraliza formando amonio [6]. Al recircular la FLD, la elevada concentración de  $\text{NH}_4^+$  puede provocar problemas de eutrofización. En los digestores es necesaria una cantidad mínima de nitrógeno amoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ) del orden de 50 mg/L [7] para el crecimiento de las bacterias, pero una elevada concentración de este compuesto puede tener efectos inhibitorios y ser tóxica para las bacterias. Para completar el proceso de valorización es necesario encontrar soluciones a los problemas de gestión de ambas fracciones.

Estudios demuestran que la FSD puede emplearse como fertilizante con un menor valor agronómico en comparación a los fertilizantes comerciales. También puede ser, aunque esto puede implicar problemas medioambientales, secada térmicamente y sometida a incineración, así pues, es necesario seguir profundizando en la búsqueda de aplicación para este material. En el caso de la FLD, la eliminación de N puede conseguirse mediante tratamientos biológicos como la nitrificación-desnitrificación u otros procesos físico-químicos. Aunque se ha conseguido implementar alguna de estas tecnologías, todavía siguen presentando ciertas limitaciones. Por ejemplo, el proceso ANAMMOX genera una menor cantidad de  $\text{N}_2\text{O}$  y lodo que el proceso de nitrificación-desnitrificación, pero presenta algunos inconvenientes, un alto tiempo de retención, la necesidad de unas concentraciones específicas de  $\text{NH}_4^+$ , nitritos nitratos y carbono inorgánico, la inhibición de bacterias en presencia de elevadas concentraciones de  $\text{NH}_3$ , posibles problemas de precipitación si la concentración de fósforo es elevada, y sensibilidad a la presencia de sulfuros, antibióticos y metales pesados [10]

La FSD se puede someter a pirólisis que es un método común para convertir la biomasa en varios productos. Entre estos productos, el *char* es un producto valioso que ha recibido una atención creciente debido a que se puede aplicar como un adsorbente. Dado que, por lo general, la capacidad de adsorción del *char* obtenido es menor que la del carbón activado comercial, no puede competir en el mercado como sólido adsorbente, sin embargo, tiene sentido plantear aprovechar el *char* de la FSD como sólido adsorbente en la propia planta de tratamiento de aguas residuales. En ese caso, la pirólisis de la FSD puede plantearse como una etapa complementaria a la digestión anaerobia en la que se genera un sólido adsorbente que puede emplearse para adsorber el  $\text{NH}_4^+$  presente en la FLD [8].

En el proceso de pirólisis, el *char* se produce mediante la descomposición a alta temperatura de la biomasa en ausencia o en presencia de oxígeno en concentraciones menores. Este producto requiere algunas modificaciones, incluida la activación y la oxidación, dependiendo de las aplicaciones específicas. Así, el *char* puede oxidarse para crear grupos funcionales oxigenados de superficie cuando se necesita. En este trabajo se realiza la oxidación del *char* de lodos de EDAR utilizando como agente oxidante oxígeno bajo condiciones suaves. El objetivo del presente trabajo es aumentar la concentración de grupos funcionales que contienen oxígeno en la



superficie del *char* de lodos de EDAR mediante su oxidación con oxígeno. Se espera que este tratamiento aumente la densidad superficial de los grupos funcionales carboxílicos, fenólicos y alcohólicos, aumentando así la capacidad de intercambio de cationes del *char*, haciéndolo un material útil en todas las aplicaciones basadas en este parámetro, como la adsorción de  $\text{NH}_4^+$  [9].

Aunque la capacidad del *char* de lodo para retener  $\text{NH}_4^+$  es superior a la que presentan otros tipos de biomasa como la cáscara de cacao sin lavar, mazorca de maíz sin lavar, cáscara de cacao enjuagada y mazorca de maíz enjuagada [12], no es suficiente para retener todo el  $\text{NH}_4^+$  contenido en la FLD, para ello es necesario mejorar las propiedades adsorbentes del *char* hasta alcanzar valores en torno a  $200 \text{ mg NH}_4^+/\text{g char}$ . La superficie específica y la estructura porosa del *char* no parecen ser los factores dominantes que afectan a su capacidad para adsorber  $\text{NH}_4^+$ , sino que es la química superficial del *char* (en concreto, la presencia de grupos funcionales polares como  $-\text{OH}$  y  $\text{C-O}$ ) la que puede desempeñar un papel más importante. Por un lado, el  $\text{NH}_4\text{-N}$  podría unirse al *char* mediante intercambio iónico con otras especies catiónicas en la superficie del *char*. Por otro lado, la mayor parte de la retención del  $\text{NH}_4^+$  se atribuye a un mecanismo de adsorción electrostática entre el  $\text{NH}_4^+$  y las cargas negativas de los grupos funcionales oxigenados presentes en la superficie del *char* (carboxilos, carbonilos, fenólicos) [12].

Como ya se ha mencionado anteriormente, es posible modificar la concentración de los grupos funcionales en la superficie de *char* con diferentes tratamientos, como la activación. Esta se lleva a cabo normalmente con dióxido de carbono o con vapor de agua. Pero también se puede llevar a cabo con oxígeno si lo que se pretende es aumentar el contenido en grupos oxigenados del *char*. Dado que la presencia de oxígeno en la pirólisis puede provocar que se descontrolen las condiciones de operación de la misma, es mejor realizar el proceso en dos etapas. Primero la obtención del *char* en pirólisis bajo una atmósfera inerte y, a continuación, se llevaría a cabo la oxidación del *char* a temperaturas más bajas ( $200\text{-}350 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [13].

La etapa de activación influye en el contenido de grupos funcionales oxigenados, así como las condiciones de operación de la pirólisis y el tipo de materia prima con la que se va a trabajar. Algunos autores han observado, en estudios realizados con diferentes materias primas, que el contenido de grupos funcionales superficiales que contienen oxígeno disminuye con la temperatura de pirólisis, independientemente de la materia prima [14].

En estudios realizados sobre la retención de nitrógeno se caracterizaron las propiedades fisicoquímicas de bio*char* derivado de gramínea perenne (pasto varilla), roble de agua y biosólido de lodos mediante pirólisis a diferentes temperaturas. Las capacidades máximas de retención de  $\text{NH}_4^+$  se encontraron con el bio*char* de la gramínea perenne producido a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $10.47 \text{ mg g}^{-1}$ ) seguido del bio*char* de roble acuático a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $3.82 \text{ mg g}^{-1}$ ). Este estudio demostró las influencias del tipo de materia prima y la temperatura de pirólisis sobre las características fisicoquímicas del biocarbón, estudiadas con análisis elemental, inmediato, pH, CEC, FTIR y superficie específica; y, posteriormente, sobre su capacidad de adsorción de N, y ese efecto a su vez dependió de la materia prima utilizada [15]. La capacidad de adsorción de  $\text{NH}_4^+$  disminuye con la temperatura ( $400 \text{ }^\circ\text{C} > 800 \text{ }^\circ\text{C} > 600 \text{ }^\circ\text{C} > 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) para la gramínea, presenta un máximo a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $400 \text{ }^\circ\text{C} > 200 \text{ }^\circ\text{C} > 600 \text{ }^\circ\text{C} > 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) para el roble de agua, y vuelve a disminuir con la temperatura ( $200 \text{ }^\circ\text{C} > 400 \text{ }^\circ\text{C} > 600 \text{ }^\circ\text{C} > 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) en el caso del biosólido. A pesar de las diferencias, en general, se retiene más  $\text{NH}_4^+$  a bajas temperaturas ( $200 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) que a altas temperaturas ( $600 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ), lo que podría ser el resultado de la pérdida de

superficie grupos funcionales debido a la reacciones de deshidrogenación, deshidratación y descarboxilación que se ven favorecidas con la temperatura [15,19].

En cuanto al efecto de la etapa de activación con aire de *char* obtenido a partir de diferentes tipos de biomasa (madera de chopo híbrido y de abeto de Douglas, y corteza de abeto de Douglas) sobre sus propiedades como sólido adsorbente, diversos autores han observado que, para un material determinado la activación con aire aumenta el número de grupos funcionales ácidos en la superficie del *char*, especialmente los grupos carboxilo. El *char* obtenido a temperaturas de pirólisis más bajas presenta una mayor concentración de grupos superficiales ácidos y en todos los casos se observa una disminución lineal en el contenido de los grupos funcionales oxigenados con la temperatura de pirólisis. Después de la etapa de activación mediante oxidación, se forman grupos funcionales oxigenados sobre la superficie del *char* y, por lo tanto, el *char* activado en presencia de oxígeno tiene una mayor fracción de oxígeno superficial [14]. Respecto a las cargas superficiales, la etapa de oxidación provoca un descenso de las cargas positivas a la par que un aumento de las cargas negativas. Esto puede resultar interesante para la adsorción de especies como  $\text{NH}_4^+$ . La oxidación al aire de los biochar de madera de abeto de Douglas provocó un mayor aumento de grupos funcionales carboxílicos que para el resto de biomásas debido a su área de superficie. Los análisis de superficie confirman que los biochar producidos a bajas temperaturas (623 K) son más fáciles de oxidar [16-18]. Por lo tanto, una etapa de oxidación con oxígeno podría mejorar la capacidad de retención de amonio del *char* generado a partir de los lodos de EDAR.

Este trabajo sigue la línea experimental del realizado por N. Binti [4], cuyo objetivo se centra en determinar cómo afectan las condiciones de oxidación, en concreto la temperatura, el tiempo y la concentración de oxígeno sobre la distribución de productos en la etapa de activación, así como sobre las propiedades del *char* activado, especialmente aquellas relacionadas con la retención de  $\text{NH}_4^+$ . Este estudio se llevó a cabo en dos sistemas experimentales diferentes, un sistema termogravimétrico y un reactor de lecho fijo de solo 1 g de capacidad.

Los resultados obtenidos muestran que condiciones suaves de activación provocan un rendimiento a sólido en la etapa de activación mayor al 100% que podría deberse a un proceso de quimisorción del oxígeno en la superficie de *char*, provocando así un aumento de los grupos funcionales oxigenados en su superficie, lo que favorecería la retención de  $\text{NH}_4^+$ . El estudio concluye fijando que una temperatura de activación por debajo de 275°C con un porcentaje de oxígeno por debajo del 13% puede provocar un aumento de los grupos oxigenados en la superficie del *char* favoreciendo su uso para la retención de  $\text{NH}_4^+$  contenido en la FLD.

Con el presente Trabajo Fin de Grado se pretende complementar los resultados obtenidos por N. Binti [4], modificando fundamentalmente el sistema experimental utilizado, con el fin de aumentar la capacidad del reactor. Se trabaja con un reactor discontinuo de lecho fluidizado que permite trabajar con mayor cantidad de muestra, 60 g en comparación con 1 g de lodo de EDAR utilizador en el reactor de lecho fijo. Trabajando con mayor capacidad de reactor se puede obtener una mayor cantidad de *char* activado lo que permitirá llevar a cabo una caracterización más completa del mismo y futuros ensayos de adsorción. Al trabajar con un reactor de lecho fluidizado se consigue además disminuir los perfiles de temperatura y obtener un sólido más homogéneo. Debido a las variaciones que puede provocar el cambio de reactor y el cambio de escala, este Trabajo se centra en comprobar el efecto de la modificación del sistema experimental sobre la influencia de las variables de la etapa de activación en las propiedades del *char* activado.

## 1.2.- Objetivos

Este Trabajo Fin de Grado se enmarca dentro de un proyecto que pretende avanzar en el conocimiento sobre nuevos procesos de gestión de la fracción digerida obtenida en el tratamiento anaerobio de lodos de EDAR. Como se ha explicado la digestión anaerobia aparece como una tecnología para el tratamiento de los lodos generados en estaciones depuradoras, EDAR. En el proceso se obtienen dos corrientes, una fracción líquida digerida, FLD, con alta concentración en amonio, la cual debe reducirse antes de su retorno a la cabecera de la EDAR, y una fracción sólida digerida, FSD.

El objetivo global de este trabajo es mejorar las propiedades adsorbentes del producto sólido, *char*, obtenido en la pirólisis de la FSD mediante su activación con oxígeno, con el fin de que pueda ser utilizado para el tratamiento de la FLD. Concretamente, se pretende mejorar su capacidad de retención de amonio que está favorecida por la presencia de grupos oxigenados en la superficie del *char*.

En este trabajo se ha estudiado el efecto de algunas de las variables en la etapa de activación con oxígeno, como son el tiempo de activación y la concentración de oxígeno usada, sobre las propiedades del *char* obtenido, así como sobre su contenido en grupos funcionales oxigenados, con el propósito de establecer las condiciones más apropiadas para aumentar dicho contenido en grupos oxigenados y, por lo tanto, para favorecer su uso como sólido adsorbente en la eliminación de  $\text{NH}_4^+$  de la FLD. Este estudio se ha realizado en un reactor de lecho fluidizado discontinuo con una capacidad de 60 g de lodos de EDAR. Se basa en los resultados obtenidos previamente en el Grupo de Investigación en reactores de lecho fijo de menor capacidad (1 g de lodo). Se pretende analizar el efecto del cambio de escala sobre el proceso de activación con oxígeno.

Se han realizado experimentos de pirólisis (350 °C) y activación de la FSD procedente de la digestión anaerobia de lodo de EDAR bajo diferentes tiempos de activación (10-50 minutos) y de concentración de oxígeno en la atmósfera de reacción (5-21% en volumen) manteniendo la misma temperatura de activación (200 °C). Se ha estudiado el efecto que tienen estos dos factores sobre las propiedades de los productos obtenidos tras la activación, más detalladamente sobre el producto sólido.

Las tareas realizadas para llevar a cabo el objetivo de este TFG han sido las siguientes:

1. Revisión bibliográfica
2. Tratamiento del lodo, molienda y tamizado
3. Planificación de los experimentos
4. Realización de experimentos. Pirólisis en atmósfera inerte de nitrógeno a 350 °C, seguida de una etapa de activación a 200 °C a diferentes tiempos y concentraciones de oxígeno
5. Determinación de los rendimientos a los diferentes productos
6. Análisis de la composición del gas
7. Caracterización del *char*, análisis inmediatos y elementales, FTIR, pH y conductividad eléctrica
8. Realización de balances de materia globales y atómicos
9. Elaboración de la memoria

En el presente documento consta de dos partes, una Memoria en la que se contextualiza el ámbito de aplicación en el que se desarrolla el trabajo, así como la descripción general de objetivo que se pretende alcanzar. También se describe en detalle el material utilizado, los métodos aplicados y la discusión de los resultados obtenidos para finalizar con las conclusiones obtenidas. La segunda parte consta de los Anexos en los que se presentan con más detalle la planta y los sistemas experimentales que se han utilizado. También los procedimientos del método experimental y los resultados completos de algunos de los análisis realizados a los productos con el fin de complementar la Memoria.

### 3.- Materiales y métodos

En este tercer apartado de la memoria se muestra la caracterización de la materia prima que se ha usado para este trabajo y se describe la instalación experimental, así como los procedimientos seguidos y la caracterización final de los productos obtenidos.

#### 3.1- Lodo

La materia prima usada en este proyecto son los lodos de una Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR). En este caso el lodo proviene de la EDAR de Butarque (Madrid), donde las aguas residuales que llegan son tratadas con fangos activados y el lodo generado se digiere anaeróbicamente y se seca térmicamente. El tamaño de las partículas del lodo empleado en este Trabajo oscila entre 250-500  $\mu\text{m}$  realizándose un tratamiento previo a los experimentos de molienda y tamizado.

En las siguientes Tablas 1 y 2, se muestra el análisis elemental e inmediato del lodo utilizado realizados con anterioridad por el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A).

TABLA 1.- Análisis elemental del Lodo procedente de la EDAR

	C (% peso)	H (% peso)	N (% peso)	O <sup>a</sup> (% peso)	S (% peso)
Lodo	27,85	4,89	4,65	20,85	1,41

<sup>a</sup> El contenido en oxígeno se calcula:

$O (\% \text{ en masa}) = 100 - C (\% \text{ en masa}) - H (\% \text{ en masa}) - N (\% \text{ en masa}) - S (\% \text{ en masa}) - \text{Cenizas} (\% \text{ en masa})$ .

TABLA 2.- Análisis inmediato del Lodo procedente de la EDAR

	Humedad (% peso)	Cenizas (% peso)	Volátiles (% peso)	Carbono fijo <sup>b</sup> (% peso)
Lodo	7,66	40,36	51,75	0,24

<sup>b</sup> El carbono fijo es calculado por diferencia.

### 3.2.- Descripción de la instalación experimental

El sistema experimental para la realización de los experimentos de pirólisis y activación del *char* se compone de varios elementos los cuales se van a describir más detalladamente en el ANEXO I.1.

Se ha empleado un reactor de lecho fluidizado en discontinuo con capacidad para 60 g de lodo calentado por un horno eléctrico, un sistema de condensación para la recogida de la fase líquida y un microcromatógrafo de gases conectado a un ordenador para analizar de manera continua la composición de los gases a la salida, como se puede ver en la Figura 1.

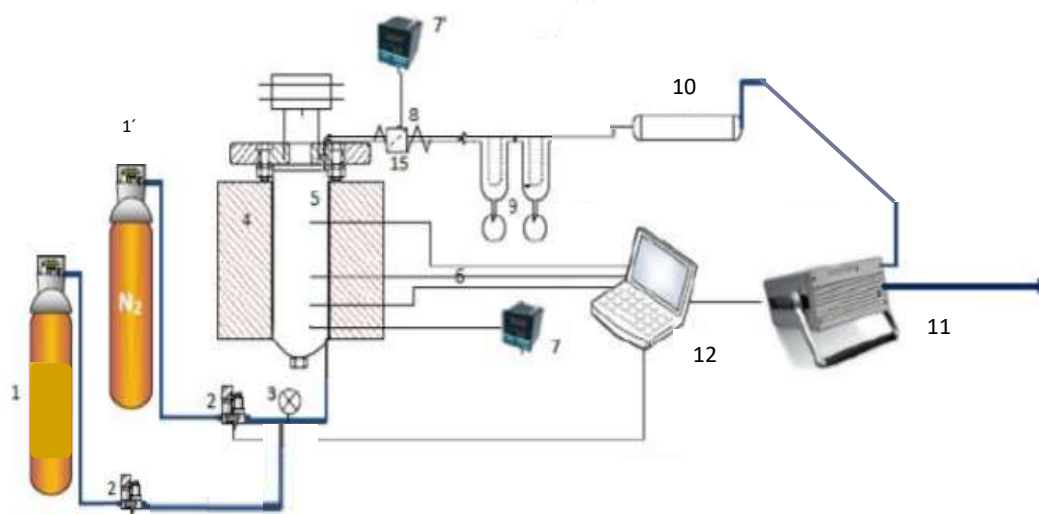


FIGURA 1. Esquema de la planta experimental

- |   |                                     |
|---|-------------------------------------|
| 1. Aire comprimido                      | 7. Controlador de temperatura       |
| 1'. Nitrógeno                           | 8. Resistencia                      |
| 2. Controladores de flujo               | 9. Sistema de condensación          |
| 3. Manómetro                            | 10. Filtro de algodón               |
| 4. Horno                                | 11. Microcromatógrafo de gases      |
| 5. Reactor discontinuo lecho fluidizado | 12. Sistema de adquisición de datos |
| 6. Termopares                           |                                     |

### 3.3.- Procedimiento experimental

En este subapartado se destaca el procedimiento seguido a la hora de realizar los experimentos de activación del *char*, este mismo está más detallado en el ANEXO I.

Antes del inicio de los experimentos de pirólisis, el lodo es molido y tamizado para obtener un tamaño entre 250-500  $\mu\text{m}$  y conseguir alrededor de 60 gramos para cada experimento. También antes del comienzo se calibra el microcromatógrafo de gases, micro-GC, con 3 mezclas de gases; una mezcla de gases de composición conocida, cuyos componentes coinciden con los gases que

se generarán durante la etapa de pirólisis ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$  y  $H_2S$ ); aire comprimido y una mezcla de aire comprimido y nitrógeno. La composición de los gases utilizados en la calibración se muestra en la Tabla 33 del Anexo II. Finalmente, se comprueba que no existan fugas en el sistema.

Para empezar la pirólisis se enciende el horno y se establece una rampa de calentamiento en torno a  $4^\circ C/min$  hasta alcanzar la temperatura final de pirólisis establecida ( $350^\circ C$ ). Esta etapa se lleva a cabo en atmósfera inerte con un caudal de  $3,5 LN/min$  de  $N_2$ . Una vez alcanzada esa temperatura se mantiene durante 30 minutos, y a continuación, se disminuye la temperatura hasta la establecida para la etapa de activación ( $200^\circ C$ ), comenzando dicha etapa al alimentar como gas de entrada al reactor una mezcla de aire y nitrógeno en la proporción necesaria para obtener la concentración de oxígeno deseada en el experimento. El caudal total de gas introducido al reactor se mantiene en  $3,5 LN/min$ , lo que supone trabajar 6 veces por encima de la velocidad de mínima fluidización en la etapa de pirólisis y de 5 veces en la etapa de activación (velocidad de mínima fluidización calculada en el ANEXO I.1.1). La Figura 2 muestra un esquema de las etapas que componen el proceso estudiado.



FIGURA 2. Esquema del proceso experimental

Durante los experimentos se registra la temperatura del reactor y del ciclón cada dos minutos y se analizan en continuo los gases no condensables a la salida del reactor con un micro-GC. Una vez transcurrido el tiempo establecido de activación para cada experimento se cambia de nuevo la entrada de gases a  $N_2$  y se apaga el horno, se continúa analizando los gases de salida hasta el momento en el que solo se detecta nitrógeno, momento en el que se considera finalizado el experimento.

Se desmonta el sistema de condensación y se pesan sus componentes para determinar por diferencia de pesada, antes y después del experimento, la cantidad de producto líquido obtenido. Cuando se enfría el reactor se recoge y se pesa el producto sólido (*char* activado) obtenido en el proceso.

### 3.4- Planificación experimental

#### 3.4.1.- Experimentos previos

En función de resultados anteriores obtenidos en el grupo GPT y al Trabajo Fin de Grado realizado por Nadia Binti Suraini [4] con *char* de lodo activado en un reactor de lecho fijo de menor capacidad (1 gramo de sólido), se realizan los experimentos previos mostrados en la Tabla

3, con el fin de establecer las condiciones de operación más apropiadas para llevar a cabo la etapa de activación en el nuevo sistema experimental

TABLA 3. Condiciones de operación en los experimentos previos

Nº de experimento	Temperatura de pirólisis (°C)	Temperatura de activación (°C)	Concentración de oxígeno (% volumen)	Tiempo de activación (min)
E1p	350	280	21	90
E2p	350	200	5	90

Los resultados obtenidos permitieron establecer la planificación experimental que se ha llevado a cabo en este TFG.

#### 3.4.2.- Experimentos realizados

Tras los experimentos previos se ha decidido fijar la temperatura de activación en 200°C y estudiar el efecto del % de O<sub>2</sub> y el tiempo de activación sobre las propiedades del *char* activado. Los experimentos se han planificado según el diseño factorial de dos factores (% de O<sub>2</sub> y tiempo) y 2 niveles con 3 réplicas en el punto central. El intervalo de estudio para la concentración de O<sub>2</sub> fue 5-21% en volumen y para el tiempo de activación 10-50 minutos. En la Tabla 4 se muestran los experimentos realizados, incluyendo los experimentos denotados como blanco en los que únicamente se lleva a cabo la etapa de pirólisis y no la de activación. Los resultados se han analizado según un análisis de varianza con un 95% del nivel de confianza. La etapa de pirólisis se realiza bajo las mismas condiciones de operación para todos los experimentos, con una temperatura final de 350°C.

TABLA 4. Lista de los experimentos realizados

Nº de experimento	Concentración de oxígeno (% en volumen)	Tiempo de activación (min)
E1_5_10	5	10
E2_5_50	5	50
E3_21_10	21	10
E4_21_50	21	50
E5*_13_30	13	30
	Temperatura de pirólisis (°C)	
E6** Blanco	350	

\*se realizan 3 réplicas bajo las condiciones de operación del punto central

\*\*se realizan dos blancos con las mismas condiciones de pirólisis

Los experimentos se denotan con la siguiente nomenclatura: **E número d experimento\_% de O<sub>2</sub> en la activación\_tiempo de activación.**

### 3.4.- Caracterización de los productos

Este apartado indica los ensayos de caracterización que se realizan a los sólidos obtenidos en los diferentes experimentos. El procedimiento para la realización de los análisis se describe en el ANEXO I.2

#### 3.4.1.- Caracterización del sólido

##### A. Análisis elemental

El análisis se ha realizado con el equipo LECO Serie 628 para el carbono, nitrógeno e hidrogeno y el LECO Serie TruMac para el azufre.

##### B. Contenido en cenizas

El contenido en cenizas del *char* activado se calcula de acuerdo con la norma ISO-1171:2010 a una temperatura de 815°C en un horno de mufla.

##### C. Contenido en humedad

El contenido en humedad del *char* activado se determina de acuerdo a la norma ISO-18134-1:2015 en una estufa.

##### D. Contenido en volátiles

El contenido en volátiles del *char* activado se realiza de acuerdo a la norma ISO-18123:2015 en un horno de mufla.

##### E. Conductividad y pH

El análisis del pH y la conductividad se ha realizado según un método establecido en bibliografía [11].

##### F. Análisis mediante Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

El análisis FTIR es un análisis de espectroscopia que se utiliza para ver e identificar los diferentes grupos funcionales presentes en la muestra de *char* activado. El equipo que se ha utilizado es un espectrómetro ALPHA FT-IR de Bróker.

A continuación, se indican el resto de variables del proceso sobre las que se ha estudiado el efecto de las condiciones de operación en la etapa de activación.

#### 3.4.2.- Rendimiento a los productos

Se calcula el rendimiento a gases no condensables según la Ecuación 1, y el rendimiento al líquido según la Ecuación 2.

$$\eta_{\text{líquido}} (\% \text{ masa}) = \frac{\text{masa líquido}}{\text{muestra todo}} * 100 \quad [\text{Ecuación 1}]$$



## MEMORIA

$$\eta_{gas} (\% \text{ masa}) = \frac{\text{masa gas}}{\text{muestra lodo}} * 100 \quad [\text{Ecuación 2}]$$

Donde:

- $\eta_{gas}$ : rendimiento másico a los gases no condensables generados respecto de la cantidad de lodo alimentado sin contar el oxígeno a la salida, tanto en pirólisis como en activación
- *masa gas*: masa total de los gases no condensables generados determinada por el análisis del micro-GC, calculada en gramos.
- *muestra de lodo*: Cantidad en masa de lodo alimentado al reactor.
- $\eta_{liquido}$  : Rendimiento másico al líquido respecto de la cantidad de lodo alimentado.
- *masa líquido*: masa total de líquido generada determinada por diferencia de pesada de los elementos de la instalación experimental (condensadores, filtro de algodón, boquilla y tubo de acero).

Para calcular el rendimiento a sólido activado (*char* activado) se aplica la Ecuación 3.

$$\eta_{sólido} (\% \text{ masa}) = \frac{\text{masa char activado}}{\text{muestra lodo}} * 100 \quad [\text{Ecuación 3}]$$

Donde:

- $\eta_{sólido}$  : Rendimiento másico a *char* activado recogido respecto de la cantidad de lodo alimentado.
- *masa char activado*: masa del *char* activado (lecho, ciclón y recipiente de rebose del lecho).

Para calcular el rendimiento a sólido en la etapa de pirólisis (*char* sin activar) se aplica la Ecuación 4.

$$\eta_{char \text{ sin activar}} (\% \text{ masa}) = \frac{\text{masa char sin activar (blanco)}}{\text{muestra lodo}} * 100 \quad [\text{Ecuación 4}]$$

## MEMORIA

Donde:

- $\eta_{char\ sin\ activar}$  : Rendimiento másico a *char* sin activar de la etapa de pirólisis recogido respecto de la cantidad de lodo alimentado.
- *masa char sin activar*: masa del *char* sin activar (lecho, ciclón y recipiente de rebose del lecho) recogido solo en la etapa de pirólisis.

El cálculo de los rendimientos a CO<sub>2</sub> y CO durante la etapa de activación se calculan mediante las Ecuaciones 5 y 6.

$$\eta_{CO_2} (\% \text{ masa}) = \frac{\text{masa de } CO_2}{\text{muestra lodo}} * 100 \quad [\text{Ecuación 5}]$$

$$\eta_{CO} (\% \text{ masa}) = \frac{\text{masa de } CO}{\text{muestra lodo}} * 100 \quad [\text{Ecuación 6}]$$

Donde:

- $\eta_{CO_2}$ : Rendimiento másico al CO<sub>2</sub> formado respecto a la cantidad de lodo alimentada
- $\eta_{CO}$ : Rendimiento másico al CO formado respecto a la cantidad de lodo alimentada
- *masa de CO<sub>2</sub>*: masa de CO<sub>2</sub> formada determinada por el análisis del micro-GC, calculada en gramos.
- *masa de CO*: masa de CO formada determinada por el análisis del micro-GC, calculada en gramos.

### 3.4.3.- Balances atómicos en la etapa de activación

A. Para calcular el cierre del balance total se aplica la Ecuación 7.

$$\text{Cierre de balance } (\% \text{ masa}) = \frac{\text{masa productos}}{\text{masa reactivos}} * 100 \quad [\text{Ecuación 7}]$$

Donde:

- *Masa de productos = líquido + char activado + gases activación + gases pirólisis*: masa total de los productos obtenidos en la pirólisis y activación. En

## MEMORIA

los experimentos con etapa de activación también se considera el O<sub>2</sub> que abandona el proceso sin reaccionar.

- *Masa reactivos = lodo + O<sub>2</sub> alimentado*: masa total de los reactivos usados incluyendo el O<sub>2</sub> alimentado, que se calcularon según la Ecuación 8.

$$O_2 \text{ alimentado} = \frac{\%O_2 \text{ en el gas} * \text{tiempo activación} * Q_{\text{gas}}}{22,417 \text{ LN/mol}} * PM_{O_2} \quad [\text{Ecuación 8}]$$

- %O<sub>2</sub> en el gas: hace referencia a la concentración de oxígeno que se va a usar en cada experimento.
- Tiempo de activación: tiempo determinado para cada experimento en la etapa de activación.
- Q<sub>gas</sub>: Caudal de gas utilizado en cada experimento.

### B. Balances atómicos N y S.

Para el cálculo de los balances atómicos del N y S se ha utilizado la Ecuación 9, con los datos de cada uno respectivamente siendo X cada uno de los compuestos.

$$\text{Balance a X} = \frac{X_{\text{sale}}}{X_{\text{entra}}} * 100 \quad [\text{Ecuación 9}]$$

Donde:

- $X_{\text{entra}} = \% X \text{ en el char sin activar} * \eta_{\text{char sin activar}}$  [Ecuación 10]

- $X_{\text{sale}} = \% X \text{ en el char activado} * \eta_{\text{sólido}}$  [Ecuación 11]

### C. Balance atómico al C y O

El balance atómico al C y al O se ha calculado mediante la ecuación 12 siendo Y cada uno de los compuestos.

$$\text{Balance Y} = \frac{\text{Masa Y reactivos}}{\text{Masa Y productos}} * 100 \quad [\text{Ecuación 12}]$$

## MEMORIA

Donde:

- $Masa\ Y\ reactivos = masa\ Y\ char\ sin\ activar + masa\ Y\ en\ O_2\ alimentado$  [Ecuación 13]
- $Masa\ Y\ char\ sin\ activar = char\ pirólisis\ (g) * \%Y\ char\ (análisis\ elemental) / 100$  [Ecuación 14]
- $char\ pirólisis\ (g) = \eta_{char\ sin\ activar} * muestra\ lodo$  [Ecuación 15]
- $Masa\ Y\ productos = masa\ Y\ char\ activado + masa\ Y\ gases\ activación$  [Ecuación 16]
- $Masa\ Y\ char\ activado = masa\ char\ activado\ (g) * \%Y\ char\ (análisis\ elemental) / 100$  [Ecuación 17]
- $masa\ char\ activado\ (g)$ : masa del *char* activado (lecho, ciclón y recipiente de rebose del lecho).

### D. Oxígeno consumido

Se calcula el porcentaje de oxígeno consumido que se utiliza para formar CO<sub>2</sub> y CO aplicando la Ecuación 18.

$$\%O_2\ consumido\ para\ formar\ CO_2\ y\ CO = \frac{O_2\ necesario\ para\ formar\ CO_2\ y\ CO}{O_2\ consumido\ total} * 100 \quad [Ecuación\ 18]$$

Donde

- $\%O_2\ consumido\ para\ formar\ CO_2\ y\ CO$ : el oxígeno consumido para formación de CO<sub>2</sub> y CO producido en la etapa de activación respecto a la cantidad total de O<sub>2</sub> consumido durante el experimento.
- $O_2\ necesario\ para\ formar\ CO_2\ y\ CO$ : cantidad total de O<sub>2</sub> necesario para la formación de CO<sub>2</sub> y CO producido durante el experimento. Se calcula a partir del análisis cromatográfico.
- $O_2\ consumido\ total$ : cantidad total de O<sub>2</sub> consumido durante el experimento. Se calcula a partir del análisis cromatográfico.

## 4. Resultados y discusión

En este apartado se incluyen los resultados obtenidos en los experimentos de pirólisis y activación del lodo en un reactor de lecho fluidizado, así como los análisis posteriores.

#### 4.1.- Experimentos previos

La realización de los experimentos previos ha permitido establecer el intervalo de estudio apropiado para los parámetros de la etapa de activación. Tal y como se muestra en la Tabla 3 en estos experimentos se ha modificado la temperatura de activación (200-280 °C) y el % de oxígeno (5-21 %).

En la Figura 3 se representa la variación de la temperatura con el tiempo durante la pirólisis y activación en los experimentos previos. Se puede observar que el control de la temperatura durante la etapa de pirólisis es semejante para los dos experimentos. Una vez finalizada la etapa de pirólisis se tarda más de 1 hora en alcanzar la temperatura de activación.

En E1p, observando la etapa de activación, los resultados muestran que a esa temperatura y con esa concentración de oxígeno en el reactor de lecho fluidizado es difícil controlar las reacciones de combustión que se producen, las cuales empiezan en un punto del reactor y se propagan rápidamente al resto debido a la exotermicidad del proceso. Por ello, cuando se empieza la activación, la temperatura del reactor alcanza rápidamente los 600°C y se vuelve inestable.

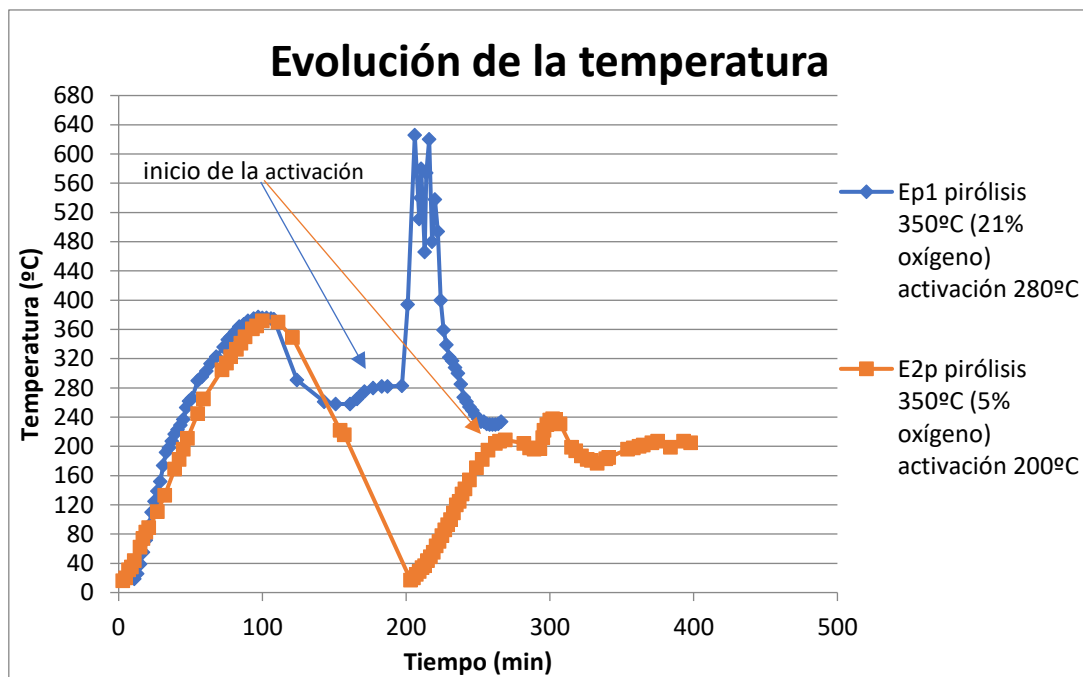


FIGURA 3. Evolución de la temperatura respecto del tiempo en los experimentos previos E1p y E2p

Con estos resultados se decide hacer otro experimento previo con una temperatura de activación de 200°C y una concentración de oxígeno del 5%, manteniendo igual la etapa de pirólisis (E2p). En E2p se observa una bajada entre la pirólisis y la activación porque las etapas se realizaron separadas. Cuando la activación se realiza a 200°C con un 5% de oxígeno también se observa un incremento de la temperatura al iniciar la etapa de activación, lo que demuestra la exotermicidad de las reacciones, pero bajo esas condiciones de operación, no se llega a

producir una autoaceleración del proceso lo que provocaría un descontrol de la temperatura y como consecuencia el inicio de las reacciones de combustión.

En las Figuras 4 y 5 se muestra la evolución de los gases en la etapa de activación de los experimentos a 280°C y 200°C. En E1p se observa una importante producción de CO<sub>2</sub> y, en menor medida de CO, desde el inicio de la reacción, que junto al consumo total del O<sub>2</sub> alimentado (1,05 g/min) y el aumento importante de la temperatura indica que probablemente se esté produciendo una combustión en el interior del reactor. El alto contenido en cenizas del sólido obtenido en este proceso corrobora este hecho. A partir del minuto 30 el caudal de CO<sub>2</sub> y de CO baja a cero, mientras que el caudal del oxígeno recupera aproximadamente la concentración a la entrada lo que indica el final de la reacción. Para el experimento realizado a 200°C, aunque también se genera CO<sub>2</sub> desde el inicio de la activación, su producción es muy inferior a la obtenida a 280°C, además el contenido en cenizas del sólido obtenido también es inferior al del sólido activado a 280°C.

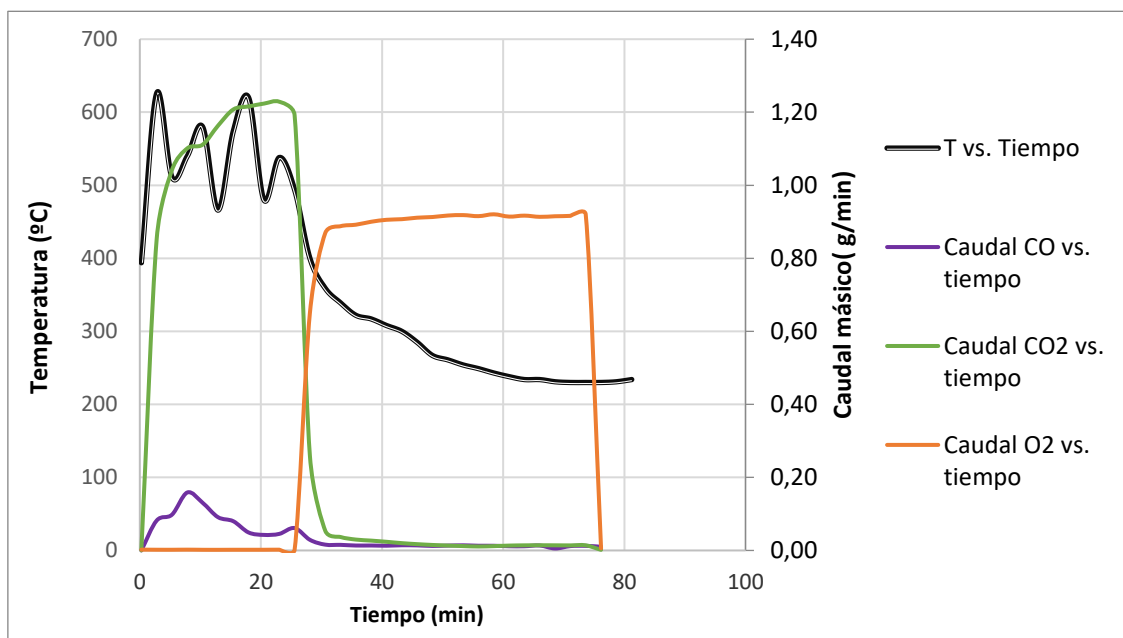


FIGURA 4. Evolución de los gases en la activación a 280°C E1p

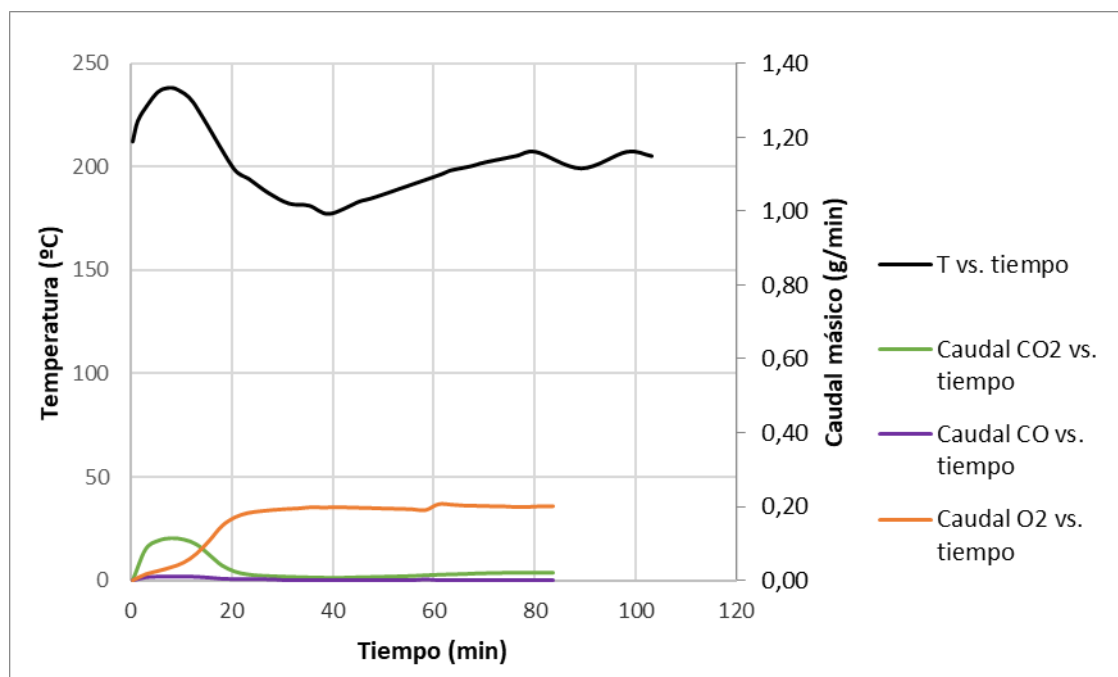


FIGURA 5. Evolución de los gases en la activación a 200°C E2p

En la Tabla 5 se comparan algunos de los parámetros analizados en los dos experimentos previos. En E2p el contenido en cenizas es menor que en E1p, además, semejante al del *char* sin activar; Por otro lado, se obtiene un menor rendimiento a gas lo que muestra que las reacciones de combustión se han llevado a cabo en menor medida.

TABLA 5. Rendimientos a productos y contenido en cenizas del *char* activado en los experimentos previos

	Cenizas (% masa)	$\eta_{\text{sólido}}$ (%)	Rendimiento a líquido (%)	Rendimiento a gas en la etapa de activación (%)
E1p	95,53	41,03	29,87	41,89
E2p	63,56	59,22	30,09	4,34

Estos resultados indican que, en el sistema experimental utilizado en este trabajo, a diferencia de lo que ocurriría en los experimentos realizados por N. Binti (2017) [4] llevados a cabo en un reactor de lecho fijo con una menor cantidad de muestra, una temperatura de activación de 280°C es excesivamente alta, provocándose reacciones de combustión y quemándose la muestra casi por completo.

Por ello, se decide fijar la temperatura de activación en 200°C, ya que con esta temperatura se obtiene un sólido con menor contenido en cenizas lo que implica que la activación con oxígeno no ha supuesto la combustión del material y, por lo tanto, es factible que ocurra la oxidación del sólido y que favorezca la formación de grupos oxigenados en la superficie.

#### 4.2.- Resultados de los experimentos en un reactor de lecho fluidizado

Con estos experimentos se pretende analizar el efecto del tiempo de activación y la concentración de  $O_2$  en el gas de reacción sobre los rendimientos a productos obtenidos en la etapa de activación, la caracterización del sólido y la composición de los gases de salida.

Se analiza también la evolución de la temperatura en el interior del reactor durante la activación.

##### 4.2.1.- Rendimiento de los productos

Antes de analizar los rendimientos a los productos se estudia el cierre del balance total, con la etapa de pirólisis y activación, para comprobar que los experimentos son válidos. Los resultados del cierre del balance total se encuentran en el Anexo III en la Tabla 14 y el valor oscila entre 89 y 105 %.

En la Tabla 6 se muestra, para cada experimento, el rendimiento a líquido, producto obtenido en la etapa de pirólisis, el rendimiento a gas para cada etapa del proceso por separado y el rendimiento a *char* activado. Dado que la etapa de pirólisis es común en todos los experimentos el análisis del rendimiento a líquido y del rendimiento a gas en dicha etapa permiten evaluar la reproducibilidad del sistema.

Se observa mayor reproducibilidad de resultados en el rendimiento a gas de pirólisis que en el rendimiento a líquido; esto puede ser debido al arrastre de sólido que se cuantificaba como líquido al quedar retenido en el condensador. De hecho, durante la realización de los experimentos se ha recogido más líquido condensado de lo esperado según estudios previos del grupo GPT.

Por otro lado, para comprobar la reproducibilidad del sistema se han realizado dos experimentos de pirólisis, sin activación, obteniéndose los resultados que se muestran en la Tabla 7. Teniendo en cuenta este análisis se decide aceptar la reproducibilidad de la etapa de pirólisis.



TABLA 6. Rendimientos a los productos de los experimentos

Nº de experimento	Rendimiento a líquido en pirólisis (%)	Rendimiento a gas en pirólisis (%)	Rendimiento a gas en activación (%)	$\eta_{\text{sólido}}$ (%)
E1_5_10	26	8,7	3	57
E2_5_50	25	7,6	4	58
E3_21_10	30	7,0	23	51
E4_21_50	30	9,2	43	44
E5_13_30	23	9,0	34	51
E6_13_30	34	8,4	23	52
E7_13_30	33	7,4	30	50
**Promedio	29	8,2		
**Desviación estándar	4	0,9		
**Coeficiente de Variabilidad* (%)	14	10,5		

$$* \text{Coeficiente de variabilidad} = \frac{\text{Desviación estándar}}{\text{promedio}} * 100$$

\*\*Parámetros calculados para el punto central (E5-E6-E7)

TABLA 7. Rendimiento a líquido y char en la etapa de pirólisis de los blancos

Nº de experimento	Rendimiento a líquido (%)	$\eta_{\text{sólido sin activar}}$ (%)
E6 Blanco	39,0	58,00
E7 Blanco	38,0	57,92
Promedio	38,5	57,96
Desviación estándar	0,7	0,06
Coeficiente de Viabilidad (%)	1,9	0,11

En cuanto al análisis del efecto de las variables de la etapa de activación sobre los rendimientos de los distintos productos, el análisis de varianza al rendimiento a *char* activado muestra un efecto negativo de la concentración de oxígeno, ya que un aumento de esta concentración provoca un descenso del rendimiento para cualquier tiempo estudiado (Figura 6). El efecto del tiempo depende del valor de la concentración de oxígeno (interacción entre factores), ya que para concentraciones bajas no se observa un efecto del tiempo de activación en el intervalo estudiado, sin embargo, para un 21% de oxígeno el rendimiento disminuye al aumentar el tiempo de activación.

El factor que influye en mayor medida sobre el rendimiento a sólido activado es la concentración de oxígeno. Dado que el objetivo final del proyecto es obtener un sólido que pueda ser utilizado

como material adsorbente, interesan condiciones de operación en la etapa de activación en las que las pérdidas de sólido sean bajas.

En la etapa de activación cuando las condiciones de operación son más moderadas, es decir, un tiempo de activación más corto y con bajas concentraciones de  $O_2$  apenas se pierde sólido durante la etapa de activación, dado que se obtienen rendimientos similares a los obtenidos en los experimentos en los que sólo se lleva a cabo la pirólisis (58 %), tal y como se muestra en la Tabla 7.

Cuando las condiciones de activación son más severas, tiempos de activación más largos y mayor concentración de oxígeno, se observa un descenso en el rendimiento a *char* activado debido a que se producen reacciones de combustión, siendo estas, probablemente, más importantes que las reacciones de oxidación.

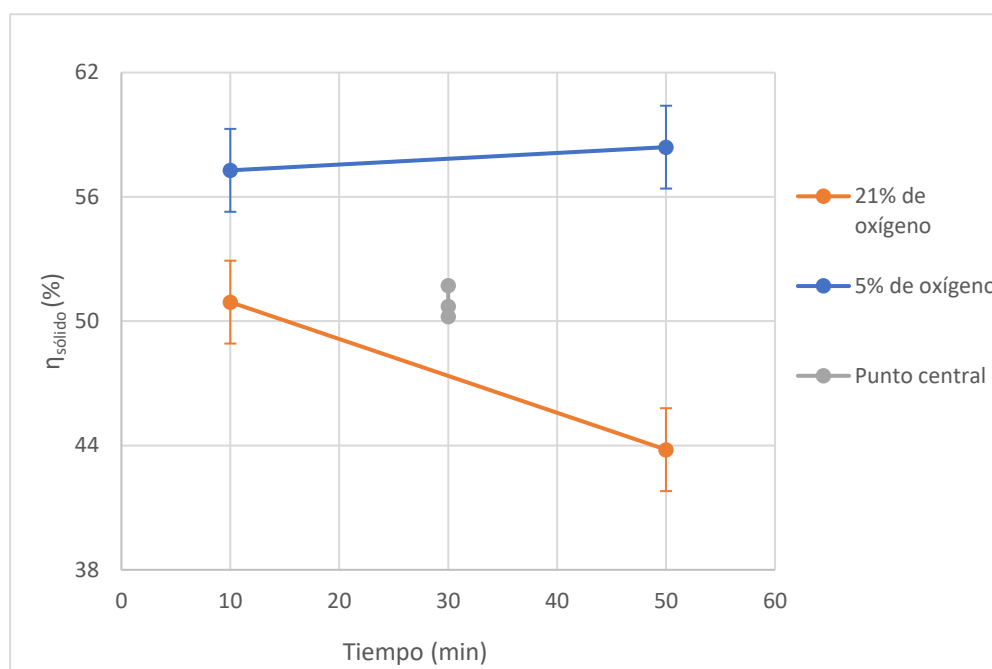


FIGURA 6. Variación del rendimiento a sólido

El rendimiento a gases en la etapa de activación se ve afectado por la concentración de oxígeno. Los resultados de rendimiento a gas están de acuerdo con los obtenidos para el rendimiento a sólido (Figura 7). A la temperatura de activación analizada altas concentraciones de  $O_2$  favorecen las reacciones de combustión de parte de la materia orgánica contenida en el *char*, aumentando así la producción de gases.

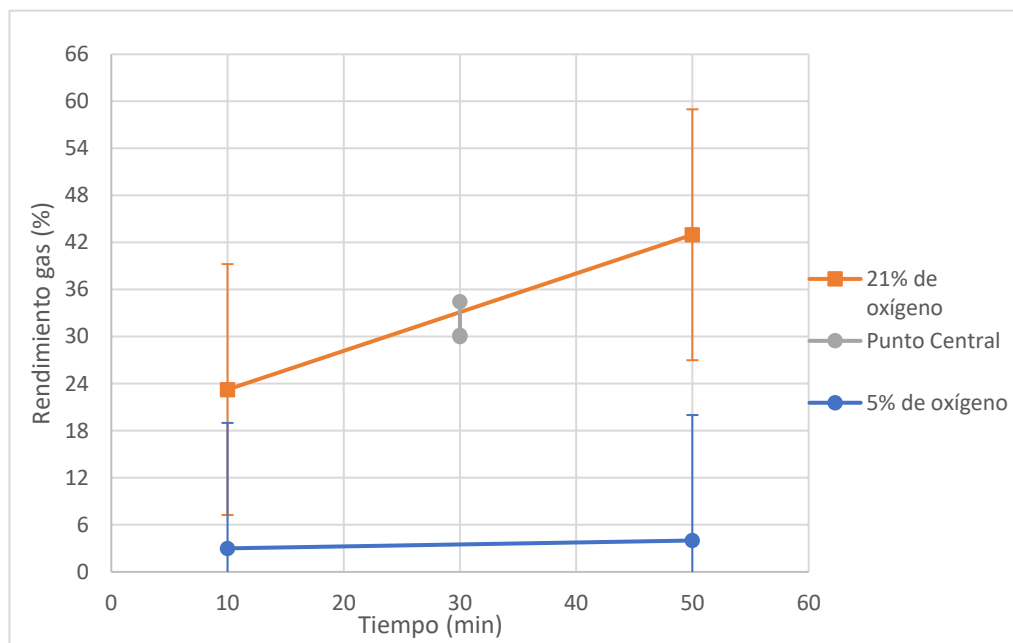


FIGURA 7. Rendimiento a gas en la activación

#### 4.2.2.- Caracterización del producto sólido

En este apartado se estudia la influencia de las condiciones experimentales sobre las propiedades analizadas del *char* activado obtenido. Los resultados del análisis elemental, contenido en cenizas, contenido en humedad y contenido en volátiles se muestran en la Tabla 8.

TABLA 8. Propiedades del *char* activado y sin activar

Nº de experimento	C	H	N	O	S	Cenizas	Humedad	Volátiles	pH	Conductividad
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)		$\mu\text{S}/\text{cm}$
E1_5_10	23,0	1,46	3,68	5,9	0,94	65	0,90	29	7,00	410
E2_5_50	21,3	1,22	3,40	7,5	1,06	66	0,36	29	6,85	988
E3_21_10	17,2	0,77	3,56	4,1	1,07	73	0,62	24	6,92	710
E4_21_50	3,5	0,21	0,87	1,9	1,49	92	0,99	10	7,09	1499
E5_13_30	13,8	0,50	3,69	4,8	1,08	76	0,06	26	7,04	1405
E6_13_30	15,2	0,56	3,80	5,3	1,11	78	0,01	27	7,04	1347
E7_13_30	13,8	0,49	3,71	5,1	1,14	76	0,00	25	6,98	1583
E6 Blanco	24,1	1,37	3,67	5,6	0,97	64	0,10	32	7,30	380
E7 Blanco	24,7	1,53	3,71	4,8	1,01	64	0,08	31	7,13	378
Promedio*	14,2	0,52	3,73	5,1	1,11	77	0,02	26	7,02	1445
Desviación estándar*	0,8	0,04	0,06	0,3	0,03	1	0,03	1	0,03	123
Coficiente de Variabilidad*(%)	5,7	7,33	1,57	5,2	2,70	2	/	4	0,49	9

\*Parámetros calculados para el punto central (E5-E6-E7).

## 1. ANÁLISIS ELEMENTAL

De acuerdo a los resultados obtenidos, las condiciones de activación influyen en el análisis elemental del *char* activado. Como se muestra en la Tabla 8, el contenido en oxígeno es ligeramente mayor bajo las condiciones más suaves de activación, lo que nos puede indicar que ese *char* podría tener mejores propiedades para retener el amonio. La concentración de oxígeno es el factor que más influye en el contenido en oxígeno del *char* activado (Figura 8). Un aumento en la concentración de oxígeno provoca un descenso en el contenido de oxígeno en el *char* activado, por lo que en el intervalo de estudio la oxidación del *char* parece verse favorecida utilizando una concentración de oxígeno del 5 % en volumen.

El efecto del tiempo depende del valor de la concentración de oxígeno, a concentraciones bajas tiempos mayores favorecen un aumento en el contenido en oxígeno, probablemente debido a aspectos cinéticos, la cinética del proceso de oxidación con un 5% de oxígeno requiere de tiempos cercanos a 50 min para finalizar. Sin embargo, en la activación con aire, tiempos largos favorecen las reacciones de combustión frente a las de oxidación reduciendo el contenido en oxígeno del material. Un aumento en el contenido en oxígeno puede indicar que se ha producido un aumento de la concentración de grupos oxigenados del *char*, lo que favorecería su uso como sólido para retener amonio.

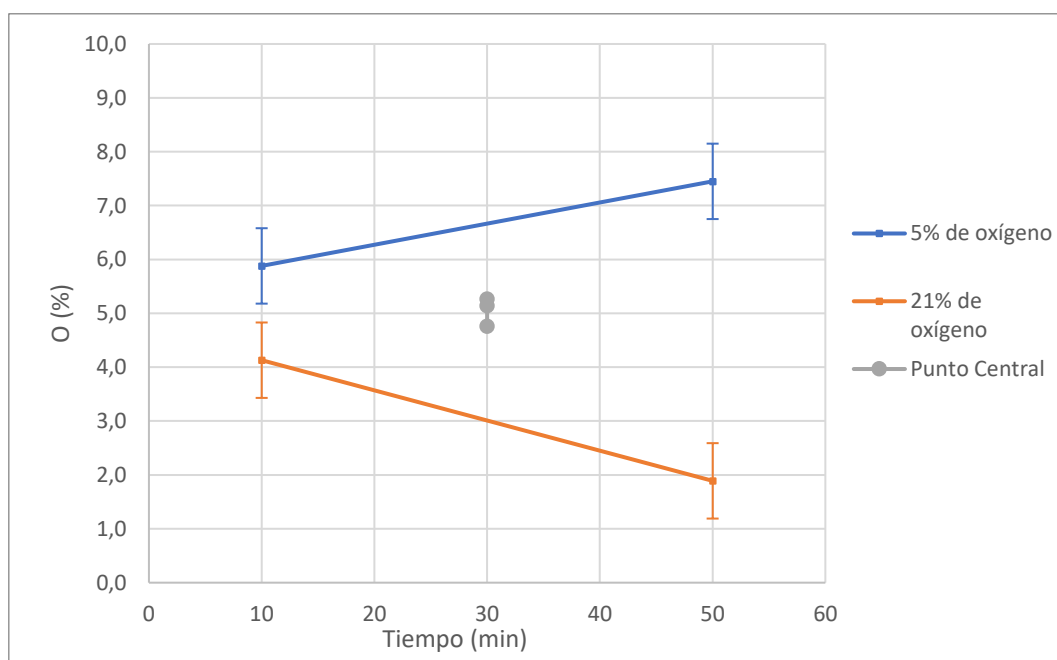


FIGURA 8. Variación del contenido en oxígeno

En cuanto al contenido en carbono, se observa en la Figura 9 que la severidad de las condiciones de operación provoca una pérdida de carbono debido fundamentalmente a las reacciones de combustión, menos favorecidas para condiciones suaves de activación. La variación del contenido en nitrógeno es similar a la del carbono. Sin embargo, el sólido se enriquece ligeramente en S con la activación dado que bajo las condiciones de operación utilizadas la pérdida de S por combustión es inferior a la del carbono y nitrógeno (Figuras 25, 26 y 27 del ANEXO III).

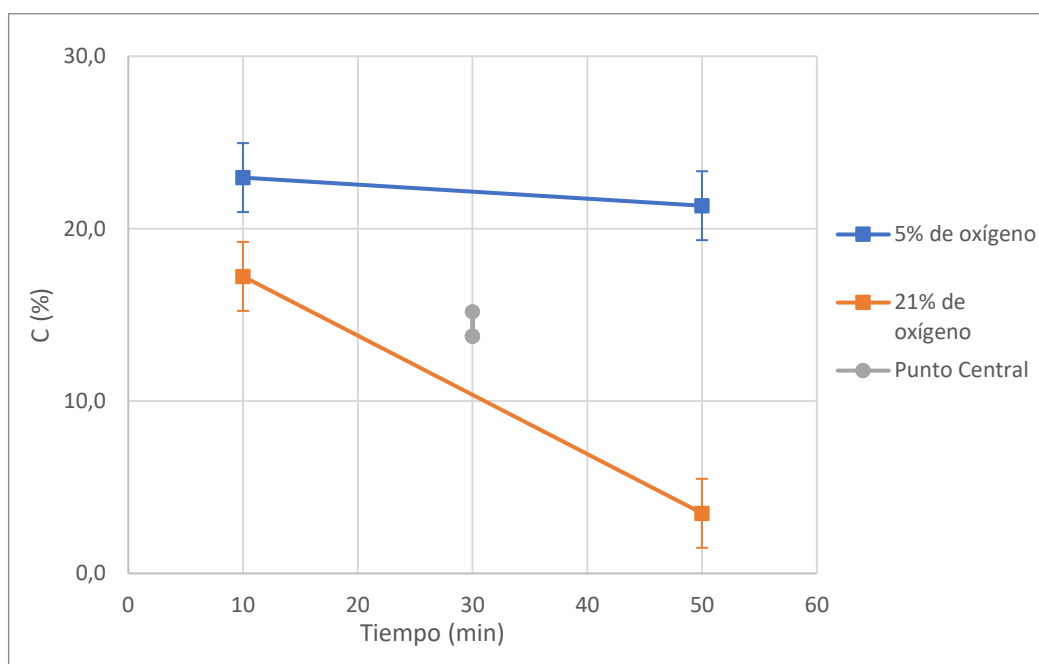


FIGURA 9. Variación del contenido en carbono

## 2. CONTENIDO EN CENIZAS

El contenido en cenizas de las muestras nos confirma las tendencias observadas en los anteriores análisis. Como se puede observar en la Figura 10, hay un aumento importante del contenido en cenizas para aquellas condiciones en las que la combustión tiene más importancia que la oxidación, es decir, para condiciones de oxidación más severas.

Para una concentración de oxígeno del 5% no se observa que el tiempo sea una variable que afecte al contenido en cenizas, pero sí cuando la activación se lleva a cabo con aire. En la activación con aire durante 50 minutos se alcanza combustión prácticamente completa del char, como muestra su alto contenido en cenizas.

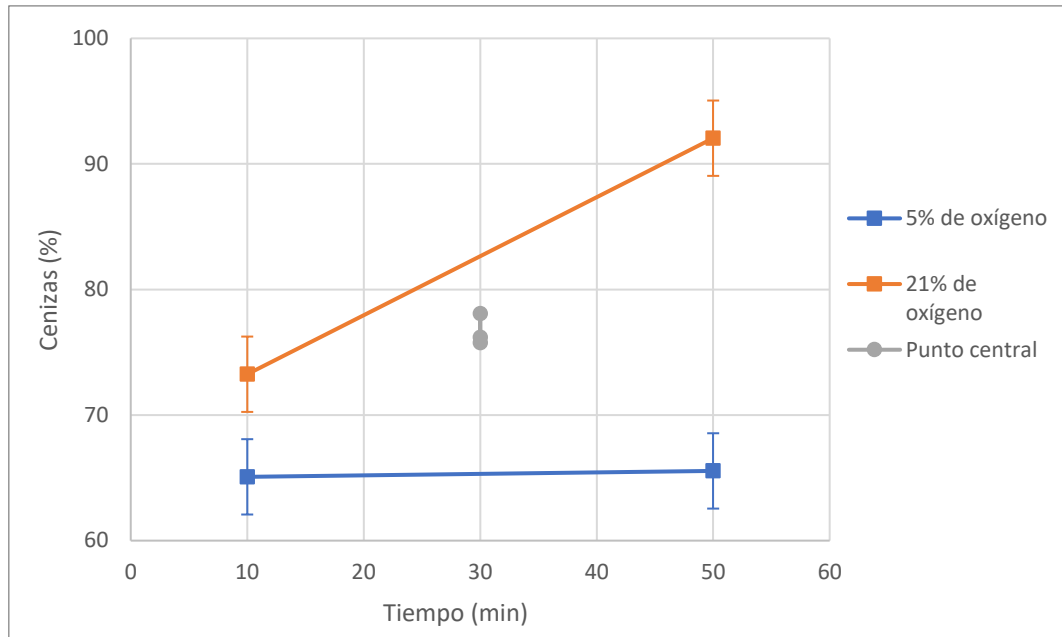


FIGURA 10. Variación del contenido en cenizas

### 3. CONTENIDO EN VOLÁTILES

En la Figura 11 se puede observar la tendencia que confirma lo estudiado en el apartado anterior. A mayor contenido en cenizas, menor será el contenido en volátiles, es decir, en las condiciones en las que la oxidación predomine frente a la posible combustión es en las que tendremos un mayor contenido en volátiles. Se observa el mismo comportamiento en volátiles que en cenizas para condiciones en las que se usa una concentración de oxígeno del 5% en las que el tiempo no es una variable que afecte.

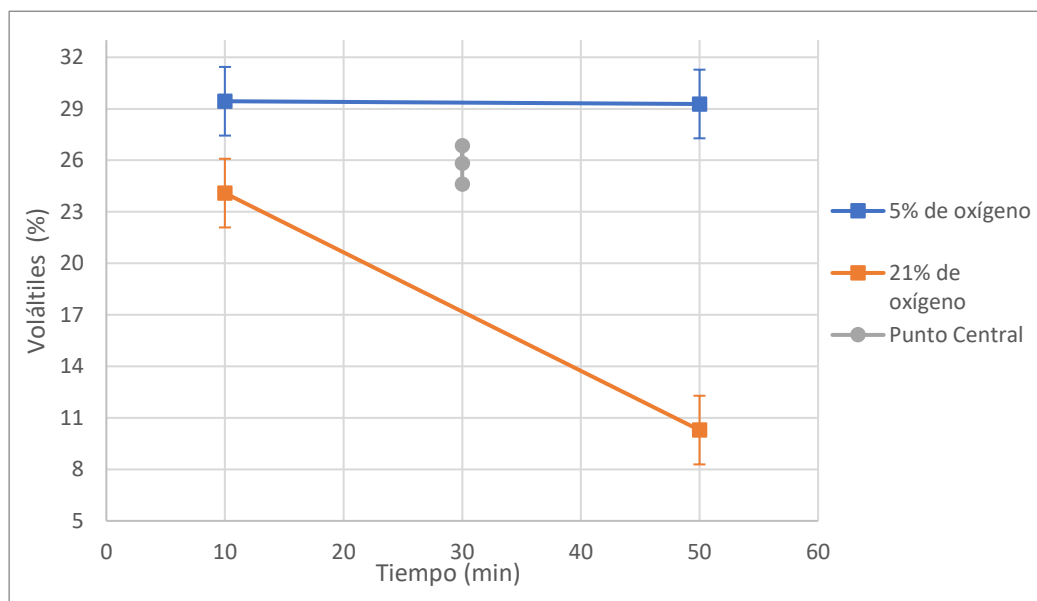


FIGURA 11. Variación del contenido en volátiles

#### 4. CONTENIDO EN HUMEDAD

Según el análisis de varianza la concentración de oxígeno y el tiempo son variables que afectan significativamente al contenido en humedad del *char* activado (Figura 28 del ANEXO III) aunque dado que el contenido en humedad es tan pequeño para todos los experimentos, el producto se puede considerar seco.

#### 5. pH Y CONDUCTIVIDAD

En la Figura 30 del ANEXO III se muestra que no se puede asegurarse que el pH de los sólidos se vea afectado por las condiciones de activación. Según datos bibliográficos [14] para biomasa lignocelulósica un aumento de los grupos oxigenados provoca un descenso del pH de los sólidos. Sin embargo, en el caso del *char* de lodos debido a su alto contenido en cenizas de carácter básico es posible que no se enmascare este comportamiento. Como se muestra en la Tabla 8, el pH oscila dentro de los límites de 6,8 y 7,04, y aunque el error experimental es importante se observa un ligero descenso en el pH de los sólidos activados en comparación con el pH del *char* sin activar cuyos valores oscilan entre 7,13 y 7,3.

En el caso de la conductividad el mayor contenido en cenizas explicaría una mayor conductividad eléctrica del *char*, ya que está directamente relacionada con la cantidad total de iones del *char* que se disuelven en agua (Figura 29 de los ANEXOS III). Este comportamiento se observa de manera significativa para condiciones de activación más severas en las que el sólido obtenido presenta un elevado contenido en cenizas. Si se pretende utilizar el *char* para retener amonio de las fracciones líquidas digeridas obtenidas en el proceso de digestión anaerobia de lodos de EDAR, bajas conductividades eléctricas en el *char* podrían favorecer que durante el proceso de adsorción no se liberen otros tipos de iones.

#### 6. ESPECTROMETRÍA FTIR

El análisis FTIR permite identificar grupos funcionales en la estructura orgánica del *char* activado obtenido. En la Figura 12 se muestra como ejemplo la comparación entre un *char* sin activar y otros con el mismo tiempo de activación a diferentes concentraciones de oxígeno. El resto de espectros del *char* activado se muestran en las Figuras 31, 32 y 33 del ANEXO III.

Comparando el espectro de FTIR para *char* activado y sin activar (Figura 12) no se aprecia con claridad las posibles diferencias en las bandas típicas de los grupos oxigenados. Esto puede ser debido a un tema de escala, ya que en la franja entre 800-1200  $\text{cm}^{-1}$  los valores de absorbancia son mucho mayores que en el resto del espectro lo que puede dificultar el detectar diferencias en otras longitudes de onda. Por ese motivo, se decide ampliar algunas de las zonas para identificar posibles diferencias

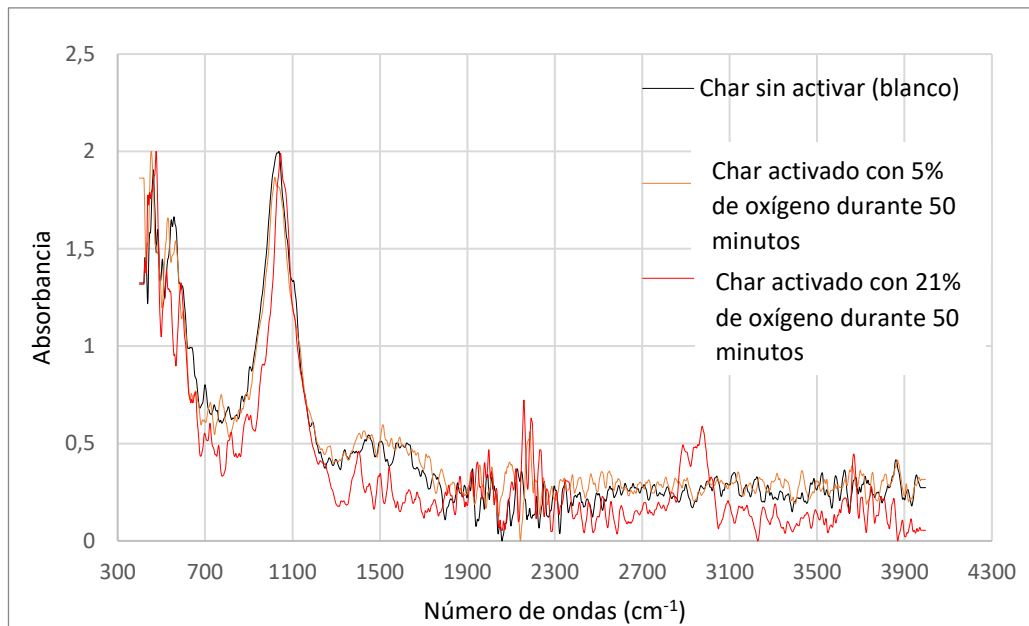


FIGURA 12. Espectros FTIR para el char sin activar y el char activado con 5% de oxígeno en 50 minutos

Aunque a simple vista no se aprecian diferencias muy pronunciadas entre los espectros del *char* activado y sin activar ampliando zonas se detectan algunos efectos.

Ampliando el espectro en la zona entre  $3000$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$ , se observa que entre  $3400$  y  $3450\text{ cm}^{-1}$  hay un aumento de absorbancia para el *char* activado con  $5\%$  de oxígeno durante  $50\text{ min}$  en comparación con el *char* sin activar (blanco). La absorbancia en esa longitud de onda se atribuye al enlace  $\text{-OH}$  en el grupo carboxilo e hidroxilo [20]. En cambio, para el experimento realizado con el mismo tiempo, pero con una concentración de oxígeno del  $21\%$  se puede observar en la misma zona del espectro que presenta una menor absorbancia que el *char* sin activar, por lo que en estas condiciones no se mejora la presencia de grupos funcionales oxigenados (Figura 13).

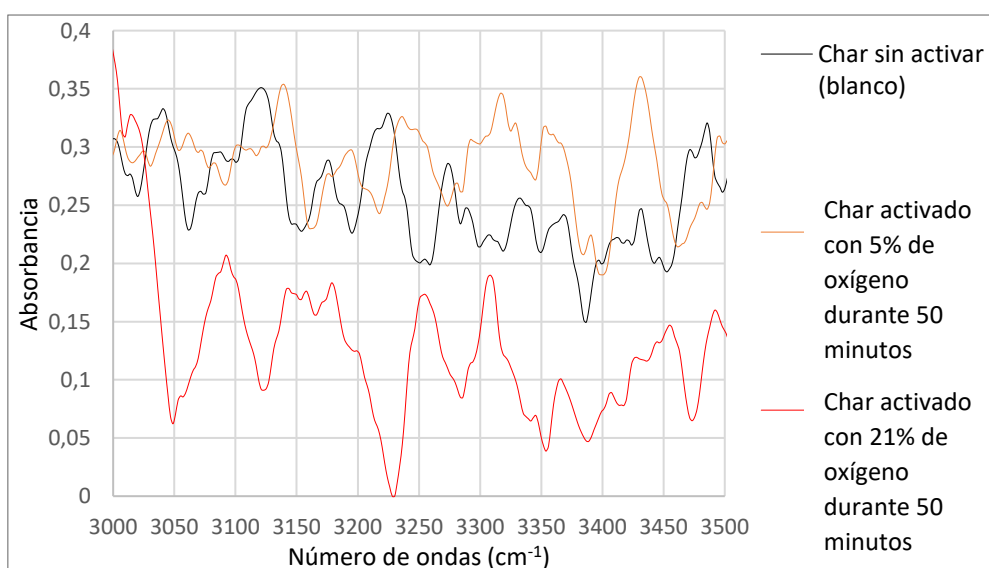


FIGURA 13. Ampliación espectro FTIR  $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$



Ampliando el espectro entre 1200 y 1700  $\text{cm}^{-1}$  también se observa una posible mayor absorbancia entre 1500 y 1550  $\text{cm}^{-1}$  en el experimento realizado con un 5% de oxígeno, que también corresponde a enlaces C=O de cetonas, aldehídos, quinonas, lactonas y grupos carboxílicos [21]. Ocurre lo mismo para el experimento realizado con un 21% de oxígeno que lo observado en el anterior párrafo, bajo esas condiciones en esa zona se puede observar una menor absorbancia *char* activado en comparación al no activado (Figura 14).

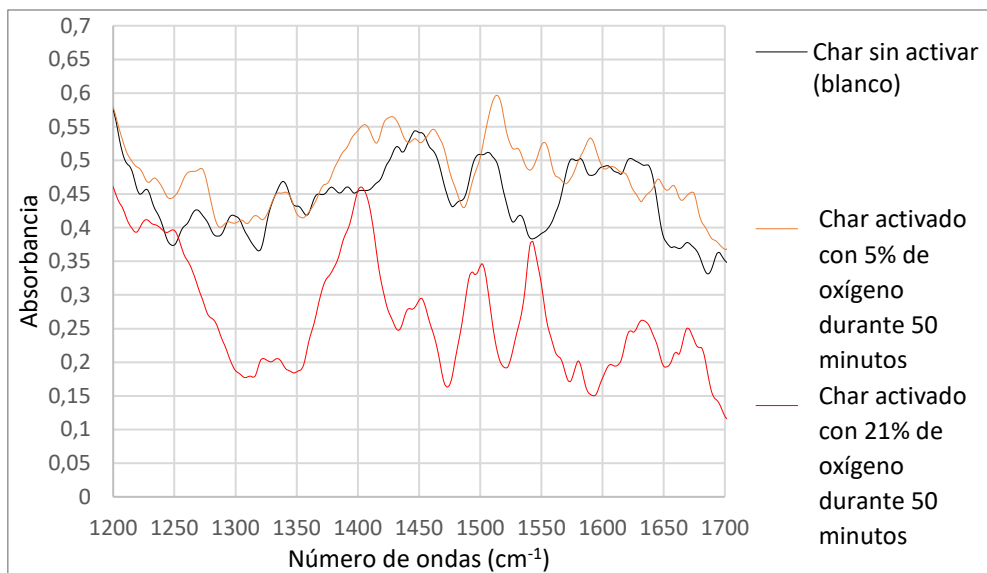


FIGURA 14. Ampliación espectro FTIR 1200-1700  $\text{cm}^{-1}$

Sin embargo, en la zona de 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$  no se aprecia mayor absorbancia en los *char* activados ya que todos se encuentran en un rango entre 1,8-2 de absorbancia. Esto puede ser debido a que, aunque en esta longitud de onda absorben los grupos fenólicos, alcoholes y éteres, también es la banda típica de los fosfatos y silicatos, muy abundantes en la fracción inorgánica de los *char* de lodos, ya sean activados o sin activar. La presencia de esta fracción inorgánica puede enmascarar el efecto de la oxidación.

En la Figura 31 del ANEXO III están representados los espectros para E1\_5\_10 y E2\_21\_10 en la que se puede observar el mismo comportamiento en los experimentos que en los explicados en este apartado.

Para los experimentos realizados en el punto central (13% de oxígeno y 30 minutos) se observa una reproducibilidad en los experimentos manteniéndose casi constante la absorbancia (Figura 32 del ANEXOIII).

En los experimentos previos se observa el mismo comportamiento ya analizado, en la Figura 33 del ANEXO III se observa una mayor absorbancia respecto al *char* sin activar de E2p (5% de oxígeno y 200°C) que de E1p (21% de oxígeno y 280°C), lo que nos confirma lo estudiado anteriormente, que unas condiciones más suaves, menor temperatura y concentración de oxígeno, nos permiten tener mayor presencia de grupos funcionales oxigenados.

Según los resultados obtenidos se puede asumir que los *char* activados con un 5% de oxígeno presentan una mayor absorbancia que los activados con un 21% de oxígeno por lo podrían presentar una mayor retención de  $\text{NH}_4^+$ . Según este análisis no se podría decir que tiempo de

activación es más adecuado para el objetivo ya que con este ensayo es difícil llegar a unas conclusiones definitivas, por lo que habría que realizar análisis más precisos para poder distinguir bien los grupos funcionales que se obtienen.

#### 4.2.3.- Caracterización del producto gaseoso

En este apartado se va a analizar la evolución de los gases de salida y el perfil de temperaturas en la etapa de activación, así como los rendimientos a  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ , y el consumo de oxígeno, con el fin de comprobar si parte del oxígeno consumido se ha incorporado al sólido pudiendo así aumentar la concentración de grupos funcionales en la superficie del *char*.

#### EVOLUCIÓN DE LOS GASES

Los gases que se han identificado y cuantificado en mayor medida durante la etapa de activación a la salida del reactor de lecho fluidizado son  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ , además de  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ . En la Figura 15 se muestra a modo de ejemplo la evolución de la composición del producto gaseoso que se obtiene para una de los experimentos realizados bajo las condiciones de activación del punto central (30 min y 13% de  $\text{O}_2$  (0,65 g/min)). El  $\text{N}_2$  que se introduce no participa en las reacciones de activación. Por lo tanto, la variación en su proporción volumétrica en el producto gaseoso se debe a la generación o consumo del resto de gases por lo que no se ha mostrado su evolución en la Figura 15. Se observa como al inicio de la etapa de activación se consume por completo todo el  $\text{O}_2$  que se introduce y se genera fundamentalmente  $\text{CO}_2$ , apenas se genera  $\text{CO}$ .

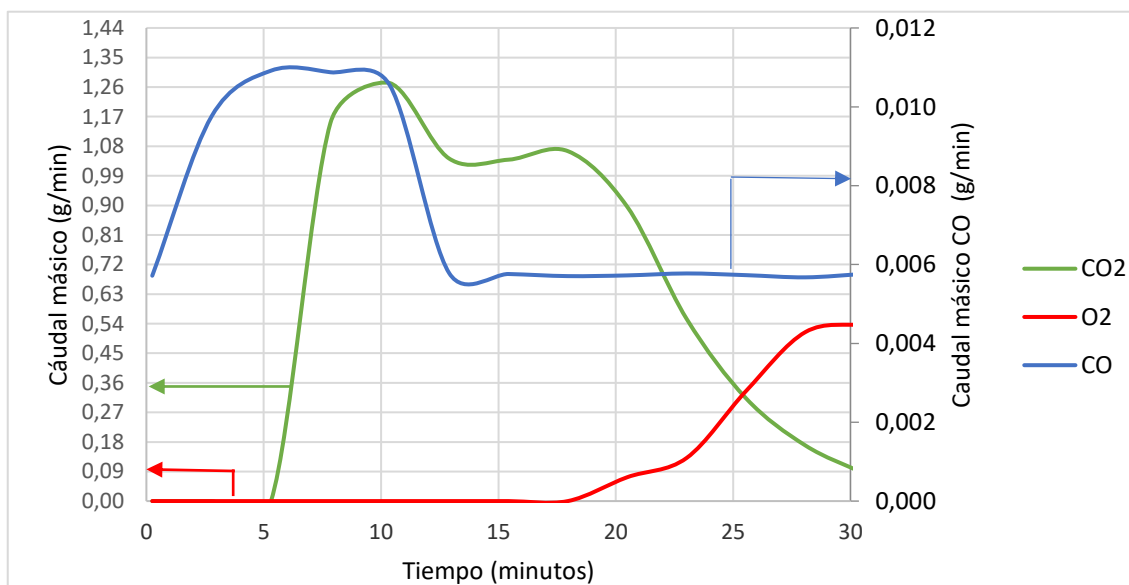


FIGURA 15. Evolución de la composición del gas durante la etapa de activación bajo las condiciones de operación del punto central (30 min de activación y 13 % de  $\text{O}_2$ )

En la activación con un 5% de oxígeno en volumen (0,25 g/min) y 10 minutos se puede ver en la Figura 16 que el tiempo no es suficiente para finalizar la reacción. De hecho, en la Figura 17 se puede observar que con un 5 % de oxígeno en la atmósfera de reacción son necesarios 30 minutos para que finalice el proceso (desaparece todo el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{CO}$  y solo queda el oxígeno). En la Figura 18 se comparan los rendimientos de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$  obtenidos en los experimentos realizados con 50 minutos de activación y diferentes concentraciones de oxígeno. Como se

observa, la cantidad de  $\text{CO}_2$  formado en los experimentos con un 5% de oxígeno es inferior a la obtenida en los experimentos realizados con un 21% de oxígeno, lo que muestra que, a bajas concentraciones de oxígeno en la atmósfera de reacción, el carbono contenido en el *char* apenas se pierde por la combustión. El CO muestra una tendencia semejante, aunque la cantidad generada es mucho menor a la del  $\text{CO}_2$ .

El análisis de la evolución de los gases generados en la etapa de activación permite interpretar las reacciones que probablemente estén ocurriendo en el reactor. En este estudio con las condiciones experimentales utilizadas, la combustión es predominante en los experimentos realizados con un 21% de oxígeno, y probablemente la oxidación en los experimentos con un 5% de oxígeno. También se presenta la evolución de la composición del gas para los experimentos realizados con aire para los dos tiempos de activación en las Figuras 34 Y 35 del ANEXO III.

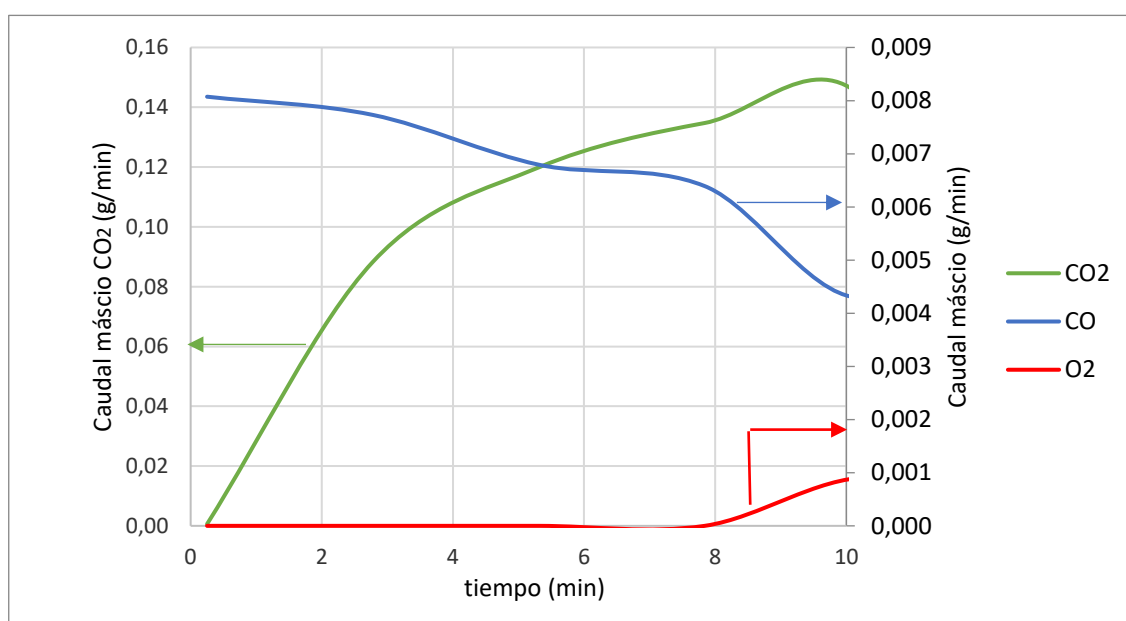


FIGURA 16. Evolución de los gases en la etapa de activación bajo las condiciones de operación con 5% de oxígeno y 10 minutos de activación

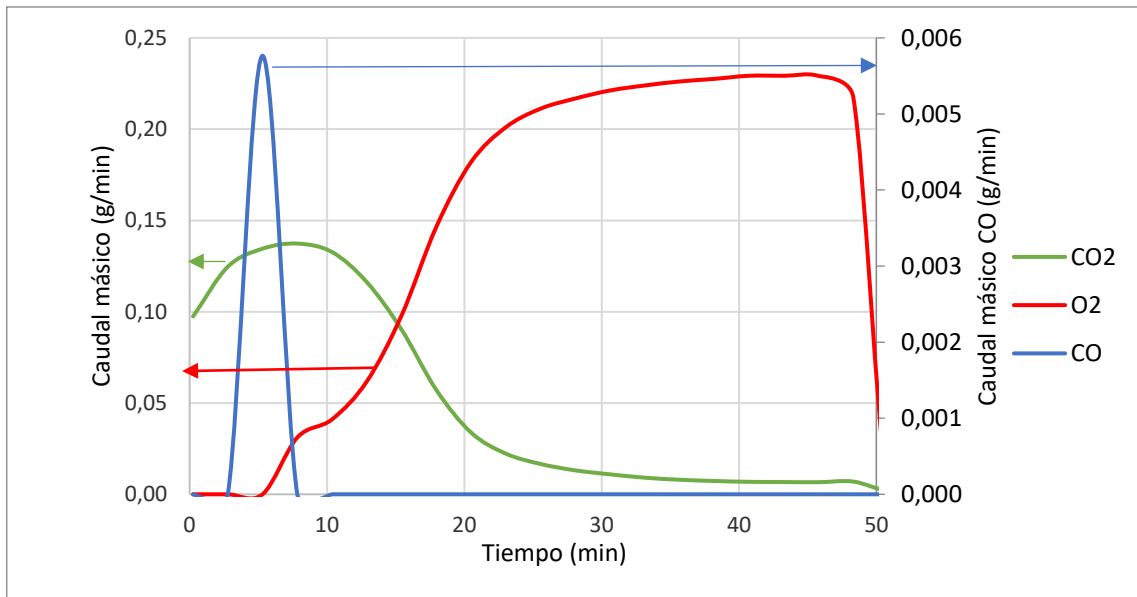


FIGURA 17. Evolución de los gases en la etapa de activación bajo las condiciones de operación con 5% de oxígeno y 50 minutos de activación

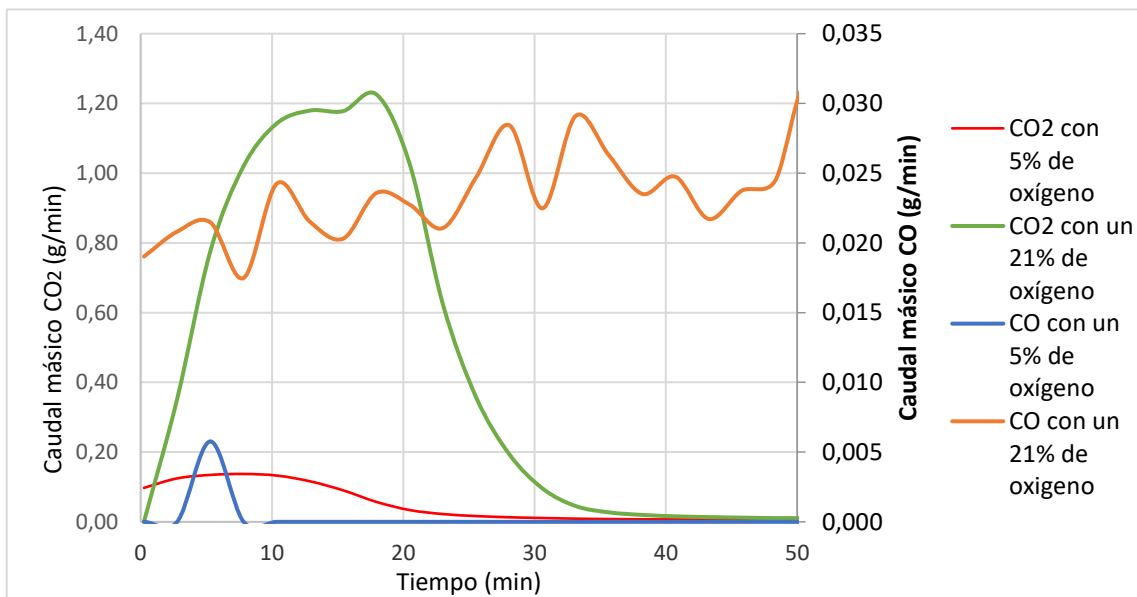


FIGURA 18. Evolución del CO y CO<sub>2</sub> en la etapa de activación en los experimentos realizados en 50 minutos

## 1. EVOLUCIÓN DE LA TEMPERATURA CON EL TIEMPO

La evolución de la temperatura en el lecho de reacción a lo largo de la etapa de activación para los diferentes experimentos se representa en la Figura 19. En todos ellos se observa un aumento de temperatura al alimentar el  $O_2$ , lo que demuestra que las reacciones que se llevan a cabo en la etapa de activación son exotérmicas, tanto si predominan las reacciones de oxidación (incorporación del  $O_2$  al *char*) como si lo hacen las de combustión.

Esto provoca que la aparición de un foco caliente dentro del reactor se transmita rápidamente por todo el volumen de reacción aumentando de manera muy rápida la temperatura que se alcanza dentro del reactor.

Como se muestra en la Figura 19, la concentración en volumen de oxígeno usada en la activación afecta de manera significativa a la evolución de la temperatura en el reactor. En el caso de los experimentos realizados con aire, se provoca un aumento descontrolado de la temperatura dando lugar a un proceso de autoaceleración que finaliza con la combustión casi completa de las muestras.

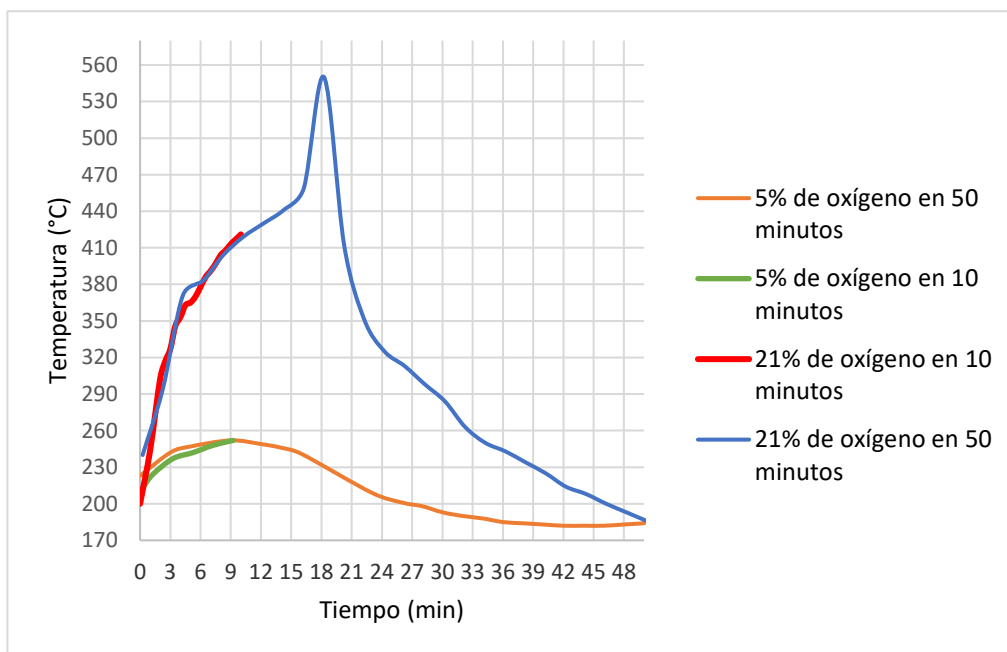


FIGURA 19. Evolución de la temperatura en la etapa de activación

## 2. RENDIMIENTO A CO<sub>2</sub> Y CO

En la Tabla 9 se muestran los resultados de los rendimientos a CO<sub>2</sub> y CO en la etapa de activación.

TABLA 9. Rendimientos a CO<sub>2</sub> y CO en la activación

Nº de experimento	$\eta$ CO <sub>2</sub> (%)	$\eta$ CO (%)
E1_5_10	2,1	0,7
E2_5_50	4,2	0,0
E3_21_10	22,1	0,9
E4_21_50	39,5	3,1
E5_13_30	/	0,6
E6_13_30	20,3	0,8
E7_13_30	24,2	/
Promedio	22,2	1,3
Desviación estándar	2,8	1,0
Coefficiente de Viabilidad*	12,5	77,0

\*Parámetros calculados para el punto central (E5-E6-E7).

## 3. RENDIMIENTO A CO<sub>2</sub>

En la Figura 20 se muestra el rendimiento a CO<sub>2</sub>, en función de las condiciones de operación. Para un tiempo de activación de 10 minutos, no se puede asegurar que el porcentaje de oxígeno en la atmósfera de reacción afecte al rendimiento, debido al error experimental. Sin embargo, para tiempos de activación más altos, el rendimiento a CO<sub>2</sub> aumenta al aumentar la concentración de oxígeno, debido a que se favorece la cinética de las reacciones de combustión

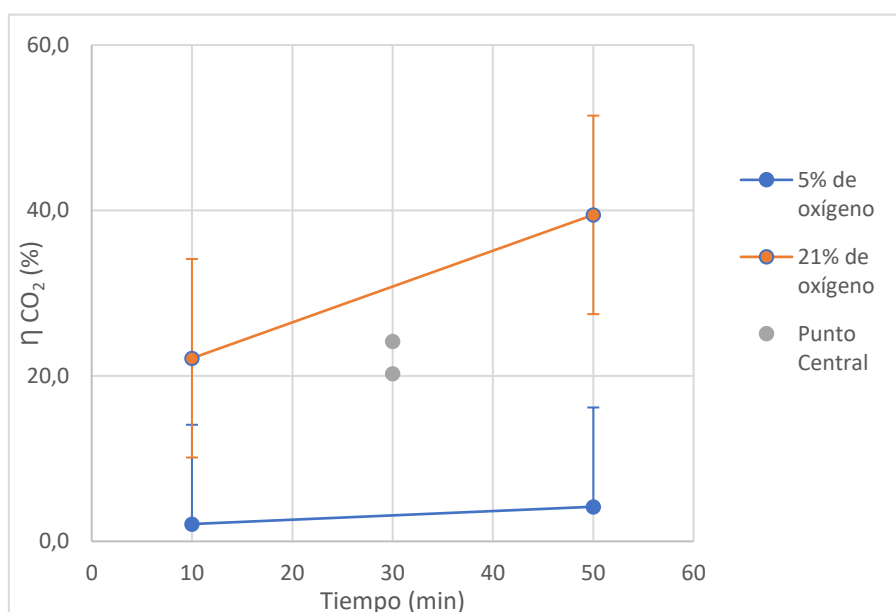


FIGURA 20. Variación del rendimiento a CO<sub>2</sub>

Por lo tanto, para condiciones de activación más suaves se consigue generar menos contenido en  $\text{CO}_2$  ya que a mayor concentración de oxígeno en la activación mayor rendimiento a  $\text{CO}_2$ . Se ha decidido eliminar el dato del rendimiento a  $\text{CO}_2$  del experimento E5\_13\_30 perteneciente a los puntos centrales ya que se considera un dato anómalo que no permite estudiar las tendencias.

#### 4. RENDIMIENTO A CO

Para una temperatura de activación de  $200\text{ }^\circ\text{C}$  se observa un aumento en el rendimiento a CO al aumentar la concentración de  $\text{O}_2$  en el gas de activación. Para una activación con aire se observa que se genera CO, y su producción aumenta al aumentar el tiempo de activación, esto hecho es indicativo de las reacciones de combustión (Figura 21).

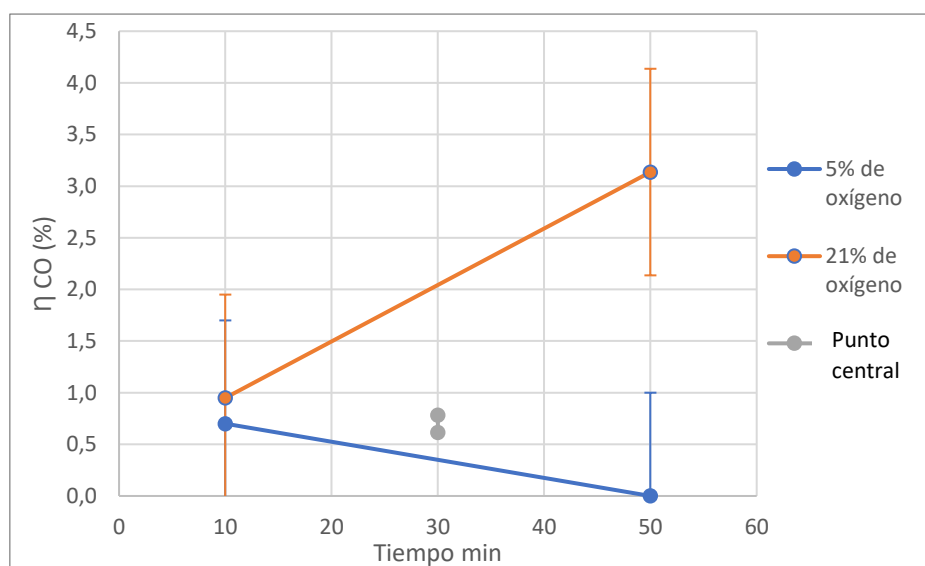


FIGURA 21. Variación del rendimiento a CO

Se ha decidido eliminar el dato del rendimiento a CO del experimento E7\_13\_30 perteneciente a los puntos centrales ya que se considera un dato anómalo que no permite estudiar las tendencias

#### 5. OXÍGENO CONSUMIDO

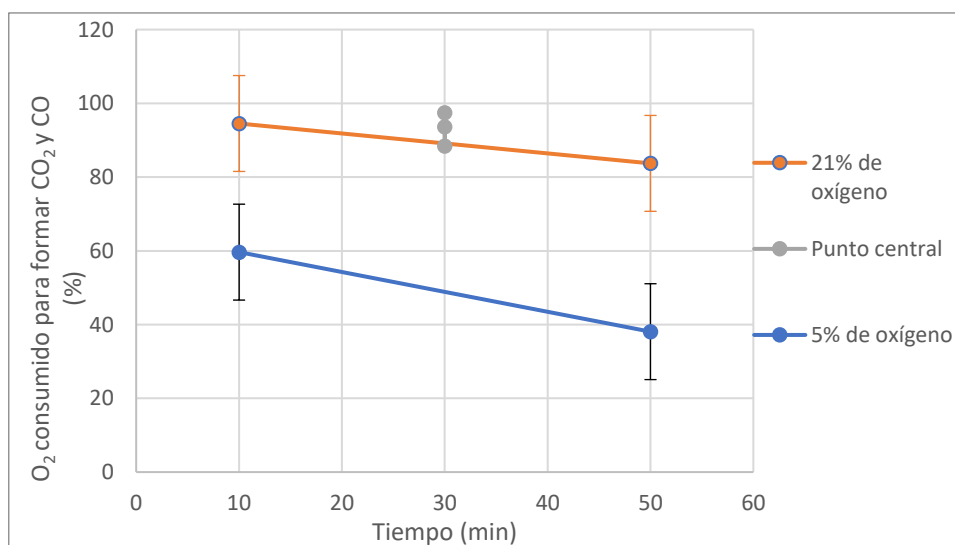
Se calcula la cantidad de  $\text{O}_2$  necesaria para formar el  $\text{CO}_2$  y CO generados en la etapa de activación y el porcentaje que supone dicha cantidad con respecto al  $\text{O}_2$  consumido en el proceso Tabla 10. En general, se observa que este porcentaje es inferior al 100 %, lo que puede ser debido por una parte a que el  $\text{O}_2$  reacciona con otros elementos del *char* para generar gases que no se han cuantificado en el proceso, como por ejemplo NO,  $\text{SO}_2$ , pero también podría deberse a que parte del  $\text{O}_2$  se queda quimisorbido en la superficie del *char* lo que podría aumentar su contenido en grupos funcionales oxigenados, y por lo tanto, su capacidad para retener amonio.

TABLA 10. Oxígeno consumido en cada experimento

Nº de experimento	Gramos del CO <sub>2</sub> formados	Gramos de CO formados	Gramos de O <sub>2</sub> consumidos	Gramos O <sub>2</sub> necesarios para formar CO y CO <sub>2</sub>	% O <sub>2</sub> consumido para formar CO <sub>2</sub> y CO
E1_5_10	1,3	0,4	1,9	1,1	59,7
E2_5_50	2,5	0,0	4,8	1,8	38,1
E3_21_10	13,2	0,6	10,5	9,9	94,5
E4_21_50	23,6	1,9	21,8	18,3	83,7
E5_13_30	19,5	0,4	15,4	14,4	93,6
E6_13_30	12,2	0,5	10,3	9,1	88,4
E7_13_30	14,5	1,4	11,6	11,4	97,4
Promedio	15,4	0,8	12,5	11,6	93,2
Desviación estándar	3,8	0,6	2,6	2,7	4,5
Coefficiente de Variabilidad* (%)	24,4	76,8	21,1	22,8	4,9

\*Parámetros calculados para el punto central (E5-E6-E7).

El análisis de los resultados muestra que para un 5 % de O<sub>2</sub> en la atmósfera de reacción el porcentaje del O<sub>2</sub> consumido que se utiliza para formar CO<sub>2</sub> y CO es menor a tiempos de activación altos (ver Figura 22), esto se puede deber a que se requieren tiempos más largos de activación para que ocurra completamente la oxidación, y para que del O<sub>2</sub> que se consume solo una pequeña parte vaya a combustión. A tiempos más cortos no da tiempo a que ocurra la oxidación y la mayor parte del oxígeno consumido, aunque sea poco, participa en reacciones de combustión porque estas reacciones son más rápidas. Este resultado no es tan apreciable para los experimentos realizados con un 21% de oxígeno ya que en este caso las reacciones de combustión están más favorecidas y se llevan a cabo en mayor medida.

FIGURA 22. Variación del consumo de oxígeno para formar CO y CO<sub>2</sub>



En la Tabla 12 se muestran los balances atómicos para el N y S. estos balances permiten comprobar si parte del O<sub>2</sub> consumido puede haberse transformado en NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub>.

El N y S que contiene el *char* antes de la etapa de activación ( $N_{entra}$  y  $S_{entra}$ ) expresados como (g /100 g lodo), se calcula a partir del rendimiento a *char* obtenido en los experimentos “blancos” y de su contenido en N y S obtenidos a partir de su análisis elemental. Los resultados se muestran en la Tabla 11.

TABLA 11. N S contenidos en el char de pirólisis.

$\eta_{sólido}$ (%)	Contenido en N del <i>char</i> (%)	Contenido en S del <i>char</i> (%)	$N_{entra}$ (g/100 g lodo)	$S_{entra}$ (g/100 g lodo)
58,6	3,7	1,0	2,2	0,6

El N y S que contiene el *char* activado ( $N_{sale}$  y  $S_{sale}$ ), expresado como (g /100 g lodo), se calcula a partir del rendimiento a *char* activado y de su contenido en N y S obtenidos a partir de su análisis elemental (Tabla 12). El balance atómico, expresado como  $N_{sale}/N_{entra}$  y  $S_{sale}/S_{entra}$ , se muestra también en la Tabla 12.

En el caso del nitrógeno se observa una pérdida del elemento en el sólido, lo que indica que un parte del nitrógeno se ha liberado en forma de NO<sub>x</sub>, consumiendo parte del O<sub>2</sub> alimentado. Sin embargo, en los experimentos realizados con un 5 % de O<sub>2</sub> en la atmósfera de reacción la pérdida de N es pequeña. En el caso del azufre la cantidad de S que se pierde durante la activación es también muy pequeña, independientemente de las condiciones de operación.

Por lo tanto, de acuerdo a la evolución de los gases, una atmósfera de reacción con un 5 % de O<sub>2</sub> durante tiempos de activación suficientes (superiores a 30 min) parecen las condiciones de operación más apropiadas para que el O<sub>2</sub> consumido se quede retenido en el sólido sin liberar de forma notable CO, CO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>.

TABLA 12. Balances para el N y S.

Experimento	$\eta$ Char activado (%)	% N <i>char</i> activado	% S <i>char</i> activado	$N_{sale}$ (g/100 g lodo)	$S_{sale}$ (g/100 g lodo)	Balance para el N	Balance para el S
E1_5_10	58,4	3,4	1,06	1,98	0,62	<b>90</b>	<b>103,33</b>
E2_5_50	57,28	3,68	0,94	2,11	0,54	<b>95,91</b>	<b>90</b>
E3_21_10	50,92	3,56	1,07	1,81	0,54	<b>82,27</b>	<b>90</b>
E4_21_50	43,8	0,87	1,49	0,38	0,65	<b>17,27</b>	<b>108,33</b>
E5_13_30	50,72	3,69	1,08	1,87	0,55	<b>85</b>	<b>91,67</b>
E6_13_30	51,72	3,8	1,11	1,97	0,58	<b>89,55</b>	<b>96,67</b>
E7_13_30	50,23	3,71	1,14	1,86	0,57	<b>84,55</b>	<b>95</b>

## 5. Conclusiones y trabajo futuro

En el presente Trabajo de Fin de Grado se ha llevado a cabo la activación con oxígeno del *char* de lodos procedentes de una EDAR en un reactor de lecho fluidizado con el fin de mejorar sus propiedades para su posterior uso en la retención de  $\text{NH}_4^+$ .

Los resultados obtenidos muestran que durante la activación con oxígeno se llevan a cabo en paralelo reacciones de oxidación (quimisorción del  $\text{O}_2$  en el sólido) y de combustión favoreciéndose unas u otras en función de las condiciones de operación (temperatura, tiempo y % de  $\text{O}_2$  en la atmósfera de reacción).

Los experimentos previos muestran que el tipo de reactor es también un factor a tener en cuenta en la selección de las condiciones de operación. En el sistema experimental utilizado (lecho fluidizado discontinuo con una capacidad de 60 g) temperaturas superiores a 250 °C provocan un foco caliente en el lecho que se transmite rápidamente al resto del reactor generando un aumento descontrolado de la temperatura y un proceso de autoaceleración de las reacciones de combustión que finaliza con la combustión casi completa del *char*. Por lo tanto, en el sistema experimental utilizado, temperaturas en torno a 200 °C son adecuadas para la oxidación del *char*. Para este tipo de proceso es importante seleccionar un reactor con un adecuado control de la temperatura.

Los resultados obtenidos confirman que condiciones de activación suaves, 200 °C para una concentración de oxígeno del 5% con un tiempo de activación de 50 minutos, no son suficientes para que ocurran de forma significativa reacciones de combustión del N, S y C; Sin embargo, sí que se observa un consumo de oxígeno que podría provocar un aumento de grupos oxigenados en el *char* activado. Condiciones más severas favorecen las reacciones de combustión, obteniéndose una importante producción de  $\text{CO}_2$  y un sólido con un alto contenido en cenizas.

El análisis de la evolución de los gases y de la evolución de la temperatura permiten interpretar el avance de las reacciones de oxidación y combustión durante el proceso de activación.

En las propiedades del *char* se observa que la activación con  $\text{O}_2$  aumenta el contenido en oxígeno. En condiciones suaves de activación este aumento podría deberse a la formación de grupos oxigenados en la superficie. Sin embargo, el aumento cuando las condiciones de activación son severas es debido al descenso del contenido de otros elementos debido a su combustión.

El análisis de FTIR de los *char* muestra que los activados en condiciones de un 5% de oxígeno y un tiempo de 50 minutos presentan una mayor absorbancia en la banda entre 1500-1550  $\text{cm}^{-1}$ , y entre 3400-3450  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a grupos funcionales oxigenados (alcoholes, ácidos carboxílicos, aldehídos, cetonas, lactonas y quinonas). Aunque se observa diferencias en los grupos funcionales al llevar a cabo la activación, las diferencias entre las distintas condiciones de tiempo y concentración de oxígeno no son muy claras con este análisis, por lo que el FTIR no es una buena técnica para determinar grupos funcionales oxigenados bajo estas condiciones.

### TRABAJOS FUTUROS

Como complemento a este trabajo sería importante realizar ensayos de adsorción para ver si las conclusiones derivadas de los resultados obtenidos con la caracterización del *char* activado y los

## MEMORIA

gases de la etapa de activación se confirman en un estudio sobre la capacidad de retención de  $\text{NH}_4^+$ .

Para continuar con la línea de investigación en la que se enmarca el presente Trabajo Fin de Grado, se propone empleando la misma metodología experimental introducir otros residuos, como pueden ser los purines, para evaluar el efecto que tiene la activación en un reactor de lecho fluidizado discontinuo sobre la capacidad de adsorción del *char* de purines. Por otro lado, sería conveniente buscar alternativas para la mejora de ciertos aspectos de la instalación experimental, como puede ser el sistema de recogida de gases no condensables, la transmisión de calor en el lecho del reactor con un mejor control de la temperatura, con el objetivo de obtener resultados más precisos.

## 6.- Acrónimos y Nomenclatura

TFG	Trabajo Fin de Grado
TFM	Trabajo Fin de Máster
GPT	Grupo Procesos Termoquímicos
EDAR	Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales
FSD	Fracción sólida digerida
FLD	Fracción líquida digerida
PID	Proporcional Integral Derivativo
Micro-GC	Microcromatógrafo de gases portátil
FTIR	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
PEMAR	Plan Estatal Marco de Gestión de Residuos
PNIR	Plan Nacional Integrado de Residuos
$\eta_{sólido}$	Rendimiento a <i>char</i> activado sobre muestra de lodo
<i>masa char activado</i>	Masa de <i>char</i> al final de la activación
$\eta_{líquido}$	Rendimiento másico al líquido respecto de la cantidad de lodo alimentado
$\eta_{gas}$	Rendimiento a gas en pirolisis y activación
<i>masa gas</i>	Masa de gas proporcionadas por el Micro-GC
<i>muestra de lodo</i>	Cantidad de lodo alimentada en los experimentos
<i>masa líquido</i>	Masa de líquido al final de la activación
$\eta_{CO_2}$	Rendimiento a CO <sub>2</sub> en la activación
$\eta_{CO}$	Rendimiento a CO en la activación
<i>masa de CO<sub>2</sub></i>	Cantidad CO <sub>2</sub> proporcionada por el Micro-GC en activación
<i>masa de CO</i>	Cantidad CO proporcionada por el Micro-GC en activación
<i>Masa de producto</i>	Masa total de los productos obtenidos
<i>Masa reactivos</i>	Masa total de los reactivos utilizados
<i>O<sub>2</sub> alimentado</i>	Oxígeno que entra al reactor con el aire
<i>%O<sub>2</sub> en el gas</i>	Concentración de oxígeno utilizada
$\eta_{char}$ sin activar	Rendimiento a <i>char</i> sin activar sobre la muestra de lodo
<i>%O<sub>2</sub> consumido para formar CO<sub>2</sub> y CO</i>	Porcentaje de O <sub>2</sub> consumido para formar CO <sub>2</sub> y CO sobre cantidad total de O <sub>2</sub> consumido
<i>O<sub>2</sub> necesario para formar CO<sub>2</sub> y CO</i>	Cantidad total de O <sub>2</sub> para CO <sub>2</sub> y CO producido
<i>O<sub>2</sub> consumido total</i>	Cantidad total de O <sub>2</sub> consumido

## 7.- Bibliografía

1. Fonts, I., et al., *Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. **16**: p. 2781-2805.
2. Ministerio de Agricultura y Pesca Alimentación y Medio Ambiente, *Plan Estatal Marco de Gestión de Residuos (PEMAR)*, 2016. p. 182.
3. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino. *Caracterización de los lodos de depuradoras generados en España*. 2009
4. Nadia Binti Surani. (2017). *Estudio del efecto de la oxidación de char de pirólisis de lodo de EDAR sobre sus propiedades como sólido absorbente* (trabajo fin de grado). Universidad de Zaragoza, España.
5. Mapama.gob.es. (2018). *Ministerio de Agricultura y Pesca Alimentación y Medio Ambiente, Plan Estatal Marco de Gestión de Residuos (PEMAR), 2016*. [online] Available at: <https://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/planes-y-estrategias/pemaraprobado6noviembrecondaetcm30-170428.pdf>
6. Larrea, L., *Pasado, presente y futuro de tecnologías para la eliminación de nutrientes en EDAR*. Ingeniería Civil, 2012. **168**: p. 82-90.
7. Mecalf & Eddy Inc, G.T., Franklin L. Burton, H. David Stensel, Ryujiro Tsuchihashi, *Wastewater Engineering: Treatment and resource recovery*. Civil Engineering, ed. M.G. Hill2013, United States: McGraw-Hill Education Europe.
8. JSC Mbagwu, A. Piccolo *Efectos de las sustancias húmicas del carbón oxidado sobre las propiedades químicas del suelo y el rendimiento del maíz editor. papel húmico* Subst. Drozd, SS Gonet, N. Senesi, J. W (Eds.), Ecosyst. Reinar. Prot., Wroclaw, Polonia: IHSS, Sociedad Polaca de Sustancias Húmicas (1997), pp. 921 - 925
9. Perez, W. (2018). *Modification of biochar surface by air oxidation: Role of pyrolysis temperature*. February 2016, Pages 1-11.
10. José Manuel Castro Moreno, M.J.L.P., Carlos Martí Rodríguez, Alfonso Muñoz Vicente, *Sistema de reducción de lodos en tratamientos de agua residuales*, 2011. p. 145.
11. Rajkovich, S., Enders, A., Hanley, K., Hyland, C., Zimmerman, A.R., and Lehmann, J. (2011). Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil. *Biol Fertil Soils* **48**(3):271 – 284
12. Hale, S.E., et al., *The sorption and desorption of phosphate-P, ammonium-N and nitrate-N in cacao shell and corn cob biochars*. Chemosphere, 2013. **91**(11): p.1612 1619.
13. Jimenez-Cordero, D., et al., *Development of porosity upon physical activation of grape seeds char by gas phase oxygen chemisorption-desorption cycles*. Chemical Engineering Journal, 2013. **231**: p. 172-181.
14. Suliman, W., et al., *Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties*. Biomass and Bioenergy, 2016. **84**: p. 37- 48.
15. Simeng Li, Vanessa Barreto, Runwei Li, Gang Chen, Yuch P.Hsieh. *Nitrogen retention of biochar derived from different feedstocks at variable pyrolysis temperatures*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2017. **133**: p. 136-146.
16. Suliman, W., et al., *Modification of biochar surface by air oxidation: Role of pyrolysis temperature*. Biomass and Bioenergy, 2016. **85**: p. 1-11.
17. H. Oda, M. Takeuchi, C. Yokokawa. *Effect of air-oxidation on the pore-structure of coals and cokes or chars obtained from oxidized coals*. Fuel, **60** ( 1981 ), p. 390 – 396.
18. P.J. Mitchell, T.S.L. Dalley, R.J. Helleur *Preliminary laboratory production and characterization of biochars from lignocellulosic municipal waste*. J. Anal. Appl. Pyrolysis, **99**, 2013. p. 71-78
19. X.P. Gai, H.Y. Wang, J. Liu, L.M. Zhai, S. Liu, T.Z. Ren, H.B. Liu. *Effects of feedstock and pyrolysis temperature on biochar adsorption of ammonium and nitrate* PLoS One, **9** (2014).

20. Gascó, G., et al., *Biochars and hydrochars prepared by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of pig manure*. Waste Management, 2018. **79**: p. 395-403
21. Shafeeyan, M.S., et al., *A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2010. **89**(2): p. 143-151

# ANEXO

---

## ANEXO I: MÉTODO EXPERIMENTAL

## I.1- Instalación experimental

A continuación, vamos a describir los instrumentos y equipos utilizados para la instalación experimental de forma más detallada que en la memoria. En la Ilustración 1 se muestra la instalación experimental montada de la que se describen los elementos.



*Ilustración 1. Sistema experimental*

## I.1.1.- Controladores del flujo

Los gases empleados en las etapas de pirólisis y activación son nitrógeno y el aire. Los gases entran al reactor por la parte inferior y salen por la superior en dirección al sistema de condensación colocado. El caudal de entrada de los gases está regulado con controladores de flujo másico que se han calibrado anteriormente con un burbujímetro. El caudal total de entrada se ha fijado en 3.5L(NTP)/min para lograr una velocidad del gas de 6 veces la velocidad de mínima fluidización en la etapa de pirólisis y de 5 veces en la etapa de activación, las cuales se calculan según la Ecuación 19.

$$\frac{d_p U_{mf} \rho_g}{\mu} = [(33.7)^2 + 0.0408 \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g)}{\mu^2}]^{\frac{1}{2}} - 33.7 \quad [\text{Ecuación 19}]$$



## ANEXO

Durante la pirólisis solo se alimenta nitrógeno con un caudal de 3,5 LN/min, durante la activación se realizan mezclas de nitrógeno y aire, utilizando los dos controladores con flujos diferentes dependiendo del % en O<sub>2</sub> que se desee alimentar al reactor.

### I.1.2.- Reactor de lecho fluidizado

Se trata de un reactor cilíndrico de acero inoxidable colocado de manera vertical como se puede ver en la Ilustración 1, continuo para los gases y discontinuo para el sólido. El reactor tiene un diámetro de 2,57 cm. En la salida de los gases se dispone de un ciclón que permite retener el sólido elutriado.

### I.1.3.- Horno

Se trata de un horno eléctrico dispuesto de forma concéntrica al reactor. La temperatura en el lecho, en la zona de freeboard y en el ciclón se miden con tres termopares de tipo K y se utilizan 2 controladores de temperatura tipo proporcional integral derivativo (PID) para controlar la temperatura del lecho y del ciclón, además el reactor se aísla con lana de vidrio.

### I.1.4.- Sistema de condensación

El sistema de recogida de condensados de la fracción líquida está constituido por dos condensadores de vidrio colocados en serie y refrigerados con hielo para que tenga lugar la condensación de los vapores. Los condensadores disponen de un balón donde se recogen los productos condensados obtenidos en la etapa de pirólisis.

Tras estos dos condensadores se pone un filtro de algodón para que se queden ahí retenidos los posibles restos que han sido arrastrados y no lleguen a pasar al Micro-GC con el que se analizan los gases de salida. En las Ilustraciones 2 y 3 se muestra el sistema de condensación con el filtro de algodón antes y después de la pirólisis para mostrar la cantidad de arrastre que hemos tenido en los experimentos.



*Ilustración 2. Sistema de condensación antes de la pirólisis*



*Ilustración 3. Sistema de condensación después de la pirólisis*

#### I.1.5.- Filtro en caliente

En uno de los experimentos, entre el reactor y el sistema de condensación se utilizó un filtro en caliente para evitar que los vapores se enfríen y condensen antes de llegar al sistema de condensación; este filtro se calienta gracias a una resistencia externa y está recubierto de lana de vidrio para evitar la pérdida de calor en esa zona

El calor proporcionado al filtro se aumenta conforme transcurre el experimento siguiendo la rampa de calentamiento del pirólisis, 50-100-125-150-175-200-225-250-275-300-325-350°C, pero siempre se mantiene por debajo de esta temperatura para no tener ningún problema. Es muy importante controlar bien la temperatura de la resistencia y especialmente a partir de los 160-180 °C, cuando los gases empiezan a condensar. El filtro también se pesa antes y después del experimento para el cálculo del rendimiento a fracción sólida después del pirólisis, aunque su aportación suele ser escasa.

En nuestro caso con el filtro en caliente se tuvieron problemas ya que aun manteniendo la temperatura se tuvo condensación dentro del filtro en caliente y se arrastró producto sólido como se puede ver en la Ilustración 4 y 5.



*Ilustración 4. Filtro en caliente con condensado en la estructura*



*Ilustración 5. Sólido dentro del filtro en caliente*

#### I.1.6.- Microcromatógrafo de gases

Para analizar la composición en continuo de los gases no condensables se ha utilizado un micro-GC Agilent 3000-A. el equipo se calibra para poder identificar y cuantificar CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>.

El cromatógrafo Agilent MicroGC 3000<sup>a</sup> consta de dos columnas independientes, una de tipo plot U y otra de tipo tamiz molecular, y de dos detectores de conductividad térmica (TCD). Como

gases portadores se utilizan helio y argón para cada columna respectivamente. El tiempo de análisis entre pinchazos de muestra es de 2,53 minutos.

## I.2- Caracterización del producto sólido

Para la caracterización del *char* activado se realiza un análisis elemental, un análisis del pH y CE, un análisis FTIR y un análisis inmediato estudiando el contenido en cenizas, la humedad y los volátiles.

### I.2.1- Análisis elemental

Con el análisis elemental podemos obtener la cantidad total de nitrógeno, hidrógeno, carbono y azufre que se encuentra en el *char* activado obtenido en los experimentos. Para calcular el contenido de oxígeno se realiza una diferencia de los elementos mayoritarios y las cenizas [O (%en masa) = 100-C (%en masa) -H (%en masa) -N (%en masa) -S (%en masa) - Cenizas (%en masa)].

El análisis se ha realizado con el equipo LECO Serie 628 para el carbono, nitrógeno e hidrógeno y el LECO Serie TruMac para el azufre (Ilustraciones 6 y 7).



Ilustración 6. LECO Serie TruMac



*Ilustración 7. LECO Serie 628*

#### I.2.2- Contenido en humedad

El contenido en humedad del *char* activado se determina de acuerdo a la norma ISO-18134-1:2015. Se pesa el crisol de vidrio junto a su tapa y se pesa después con precisión 1 gramo de masa y se lleva al horno a 100°C durante una hora, se lleva el desecador durante 20 minutos para que se enfríe y se pesa todo junto. Se repite el proceso de 30 minutos en el horno y 20 en el desecador hasta llegar a un peso estable que no varíe en más de 11 dígitos con el anterior y se toma nota del peso más pequeño de todos.

#### I.2.3- Contenido en cenizas

El contenido en cenizas del *char* activado se calcula de acuerdo con la norma ISO-1171:2010 a una temperatura de 815°C. Se pesa la masa de un crisol cerámico y se pesa 1 gramo de muestra y se determina la masa total del crisol cerámico junto a la muestra. Este se coloca dentro del horno de mufla a temperatura ambiente y se programa la rampa para llegar a 815°C. Primero se eleva gradualmente la temperatura del horno hasta alcanzar 523K en 30 minutos, tras esto otros 30 minutos desde 523K hasta 773K y finalmente entre 20 y 60 minutos para pasar de 773K a 1088K que es la temperatura final la cual se mantendrá durante 1 hora.

#### I.2.4- Contenido en volátiles

El contenido en volátiles del *char* activado se realiza en el mismo horno de mufla (Ilustración 8) que usamos para calcular el contenido en cenizas de acuerdo a la norma ISO-18123:2015. Se

## ANEXO

pesa el crisol cerámico con tapa y tras esto se pesa 1 gramo de muestra dentro del mismo. Se lleva al horno de mufla que esta previamente calentado a 500°C y se deja la muestra dentro durante 8 minutos. Se saca la muestra y se deja enfriar 10 minutos en el ambiente y después se lleva al desecador por 30 minutos para que termine de enfriar y se pesa la muestra una vez fría.



*Ilustración 8. Horno de mufla usado para volátiles y cenizas*

### I.2.5. Análisis del pH

El análisis del pH se ha realizado según un método establecido en [11] se pesa 1 gramo del *char* activado y se mezcla en un vaso de precipitados con 20 mL de miliQWater. Se deja agitando durante una hora y se filtra por gravedad, midiéndose el pH y la conductividad.

### I.2.6. Análisis FTIR

El análisis FTIR es un análisis de espectroscopia que se utiliza para ver e identificar los diferentes grupos funcionales presentes en la muestra de *char* activado. El equipo que hemos empleado es un espectrómetro ALPHA FT-IR de Bróker y se necesita muy poca muestra para llevar a cabo este análisis.

## ANEXO II: PUESTA EN MARCHA

En este anexo se describe el trabajo previo que hay que realizar para poder llevar a cabo los experimentos de activación. Anteriormente el grupo GPT ya había realizado experimentos de pirólisis y activación por lo en la puesta en marcha de la planta se han realizado pequeños cambios para adaptar el reactor de lecho fluidizado en discontinuo.

## II.1- Preparación de la muestra sólida

Antes de realizar los experimentos es necesario realizar unos trabajos para la preparación de las muestras de lodo se usan como materia prima.

Se parte del lodo que proviene de la EDAR de Butarque (Madrid), y se muele durante el tiempo suficiente para obtener el tamaño deseado. La muestra molida se tamiza entre 250 y 500  $\mu\text{m}$ . se tamiza durante 12 min. Una vez tamizada se almacena la muestra.

Al utilizar 60 gramos para cada uno de los experimentos, este proceso de preparación es necesario repetirlo varias veces.

## II.2- Calibración de los controladores de flujo

Los gases de entrada de los experimentos se controlan con unos controladores que se deben calibrar. Se trabaja con un reactor de lecho fluidizado que trabaja con un caudal de 3,5LN/min. En la etapa de pirólisis se trabaja con  $\text{N}_2$  y en la activación se trabaja con una mezcla de  $\text{N}_2$  y aire sintético para obtener la concentración de  $\text{O}_2$  necesaria para cada experimento.

Para calibrar los controladores se usa un burbujímetro y un cronómetro obteniéndose las rectas de calibración, con estas rectas se calcula el caudal de los gases deseado para cada experimento. Esta calibración se observa en la Figuras 23 y 24.

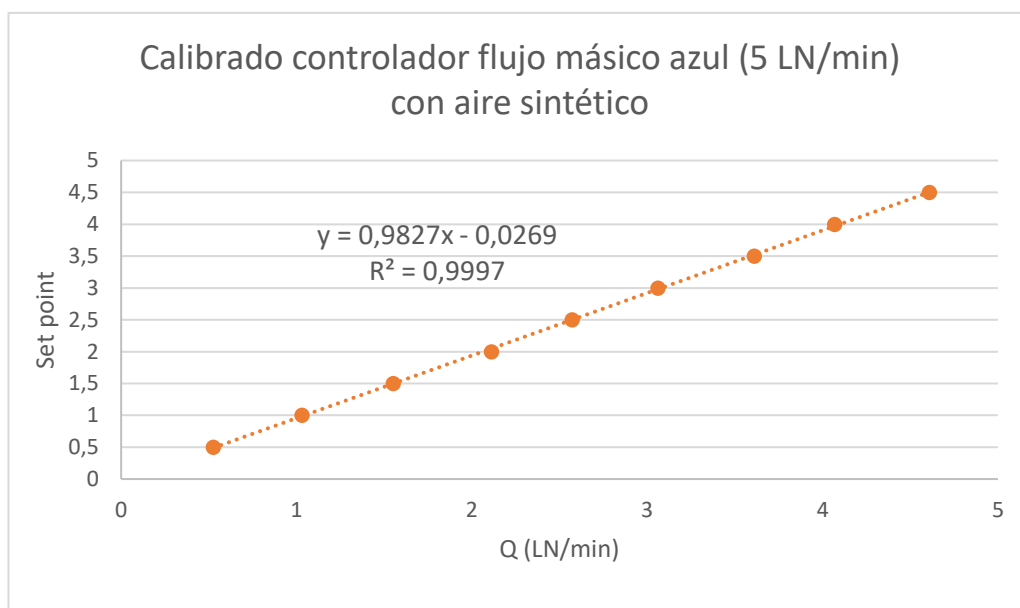


FIGURA 23. Calibrado del controlador de flujo del aire sintético

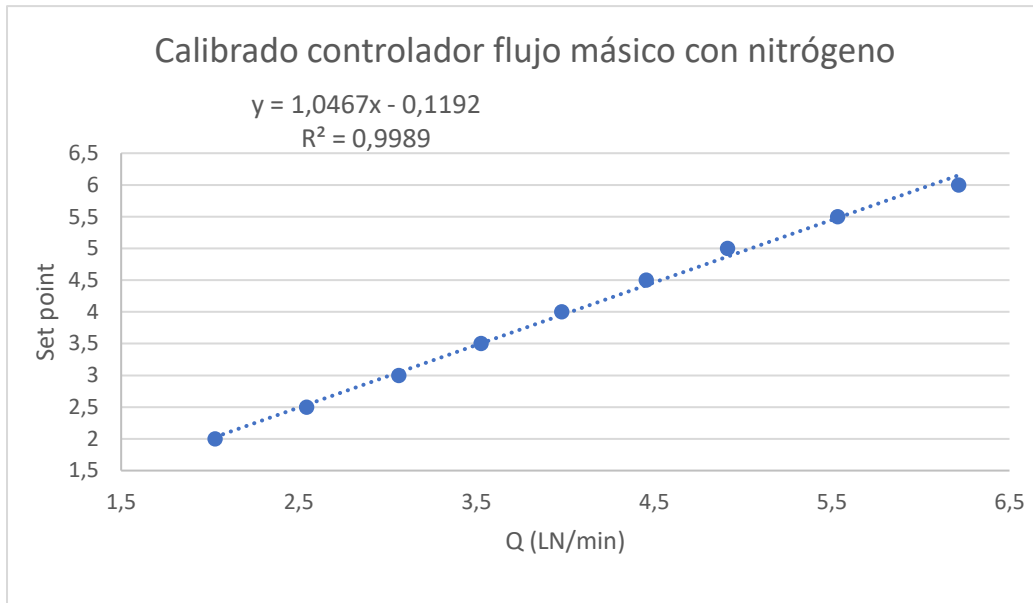


FIGURA 24. Calibrado del controlador de flujo de nitrógeno

### II.3.- Calibración del Micro-GC

Antes de empezar cada experimento se calibra el Micro-GC con una mezcla de gases de composición conocida, (Tabla 11), con aire comprimido y con una mezcla de aire comprimido y nitrógeno con un 5% de oxígeno.

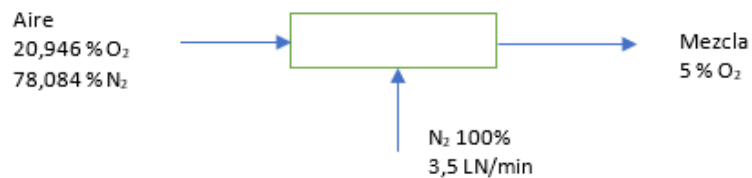


Ilustración 9. Esquema del calibrado

TABLA 13. Composición de los gases de la calibración

Botella patrón		Aire Comprimido		Mezcla	
Composición (% volumen)	Compuesto	Composición (% volumen)	Compuesto	Composición (%volumen)	Compuesto
0,15011	CO <sub>2</sub>	20,946	O <sub>2</sub>	5	O <sub>2</sub>
0,75	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	7,81E+01	N <sub>2</sub>	94,77	N <sub>2</sub>
0,01847	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>				
0,748	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>				
0,19999	H <sub>2</sub>				
9,77E+01	N <sub>2</sub>				
0,19996	CH <sub>4</sub>				
0,14996	CO				



## ANEXO III: RESULTADOS

En la memoria, se han destacado y resumido los resultados más importantes que se han obtenido de los experimentos previos y de activación, en ese apartado se verán todos los resultados obtenidos en dichos experimentos.

## III.1.- Experimentos en un reactor de lecho fluidizado

## III.1.1.- Rendimientos de los productos

En la memoria están mostrados los rendimientos a los productos de pirólisis y activación para todos los experimentos. Y la evaluación del cierre del balance total de los experimentos se muestra en la Tabla 14.

TABLA 14. Cierre de balance total

Nº de experimento	Cierre de balance
	total (%)
E1_5_10	92,6
E2_5_50	89,3
E3_21_10	93,3
E4_21_50	94,5
E5_13_30	93,6
E6_13_30	104,3
E7_13_30	100,7
Promedio	99,5
Desviación estándar	5,4
Coeficiente de Viabilidad* (%)	5,4

\* Parámetros calculados para el punto central (E5-E6-E7).

## III.1.2.- Caracterización del producto sólido

En la memoria se ha destacado el contenido en oxígeno y carbono del análisis elemental, que son el más importante a estudiar en estos experimentos, en los que se observa que tiempos largos favorecen las reacciones de combustión frente a las de oxidación reduciendo el contenido en oxígeno del material y que con la severidad de las condiciones de operación se provoca una pérdida de carbono por las reacciones de combustión, menos favorecidas para condiciones suaves de activación. Aquí se muestra el contenido en nitrógeno e hidrógeno que es similar al del carbono (Figuras 25 y 26). Y el contenido en azufre el cual aumenta con la activación dado que bajo las condiciones de operación que se utilizan la pérdida de S es menor que la de C y N (Figura 27).

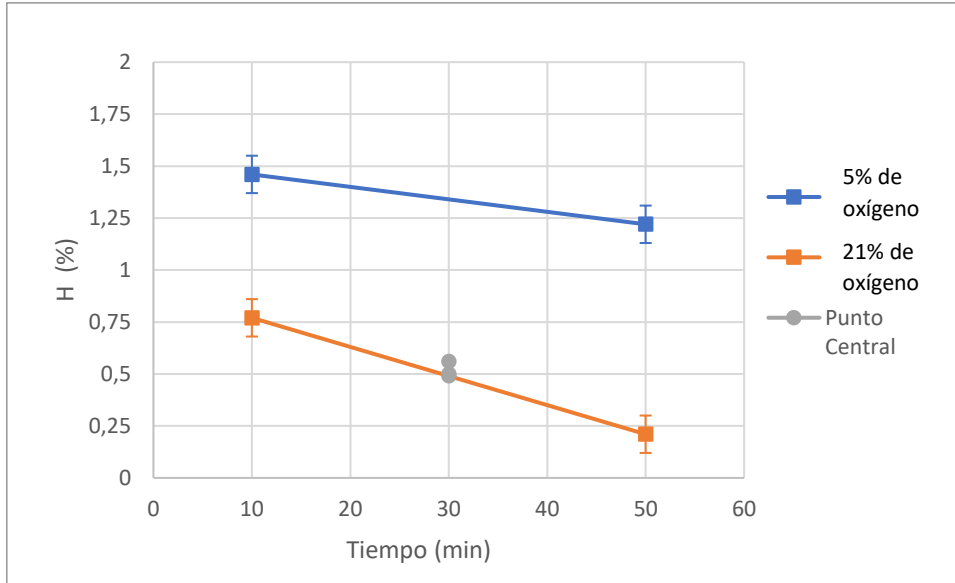


FIGURA 25. Evolución del contenido en hidrógeno

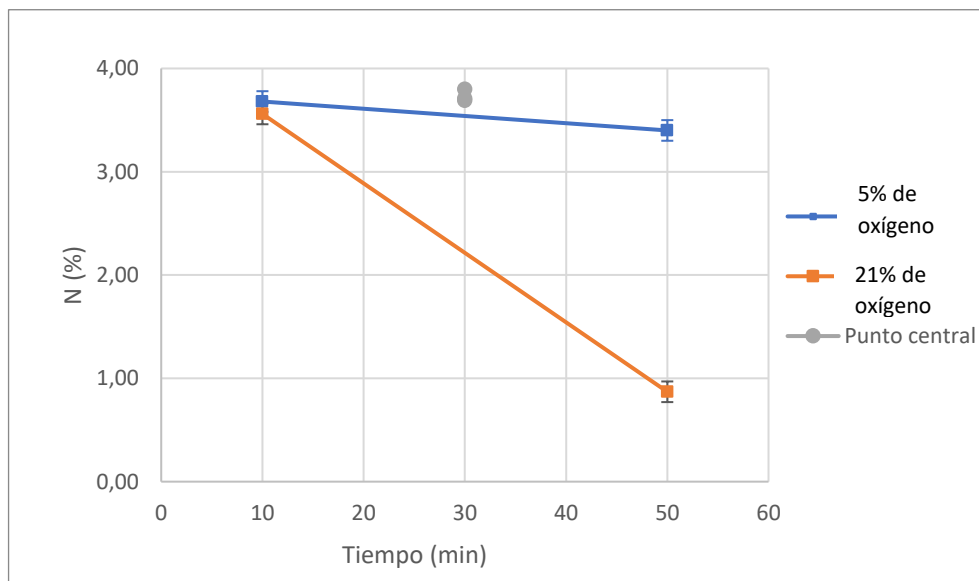


FIGURA 26. Evolución del contenido en nitrógeno

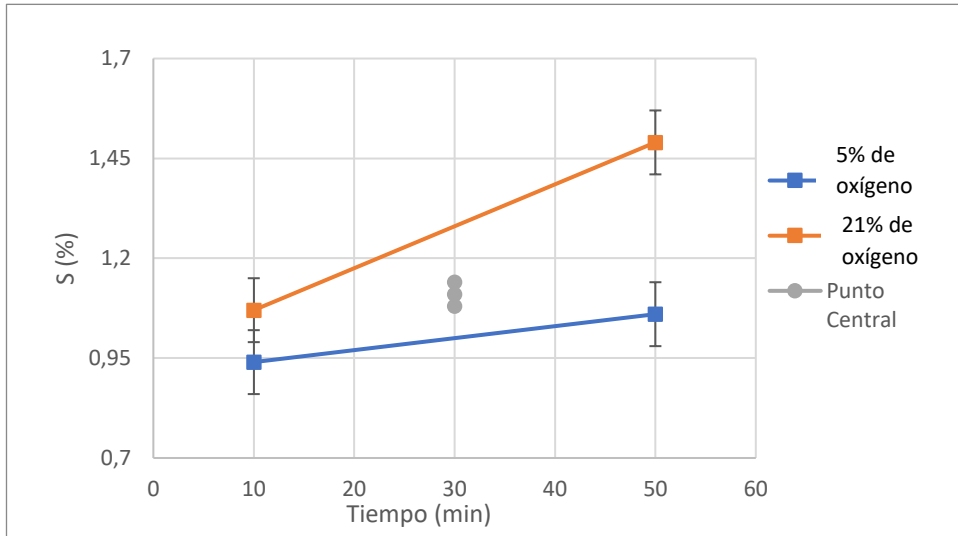


FIGURA 27. Evolución del contenido en azufre

Se ha estudiado también la evolución de la humedad, la conductividad y el pH como se muestra en las Figuras 28, 29 y 30 respectivamente, cuyos resultados están explicados en la memoria.

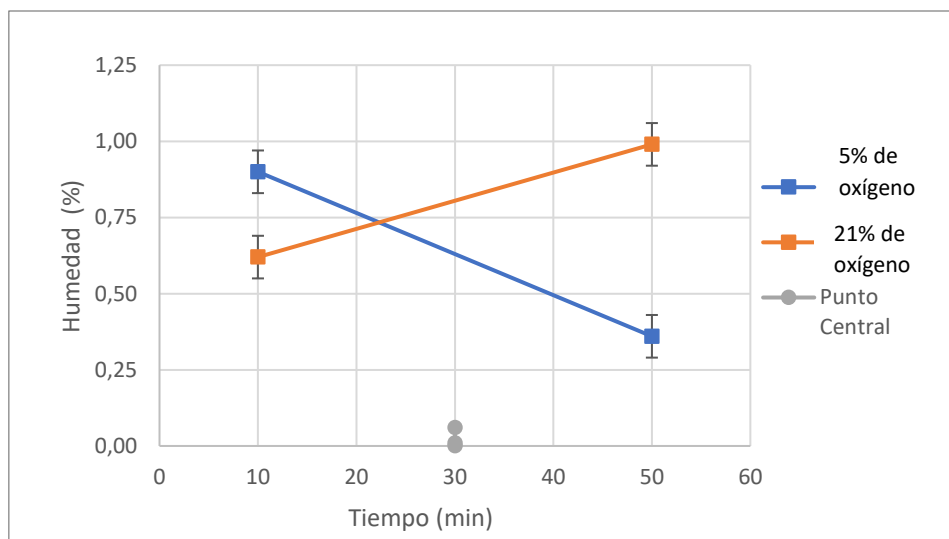


FIGURA 28. Evolución del contenido en humedad

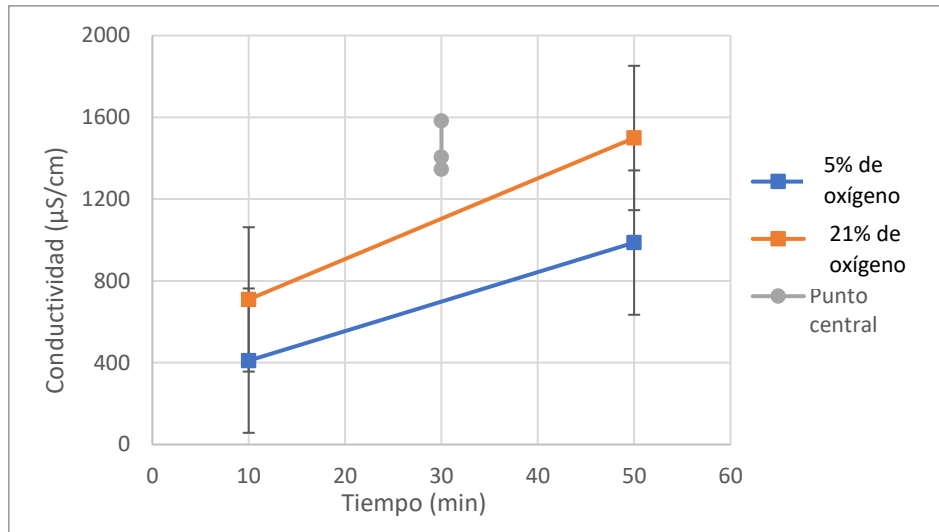


FIGURA 29. Evolución de la conductividad

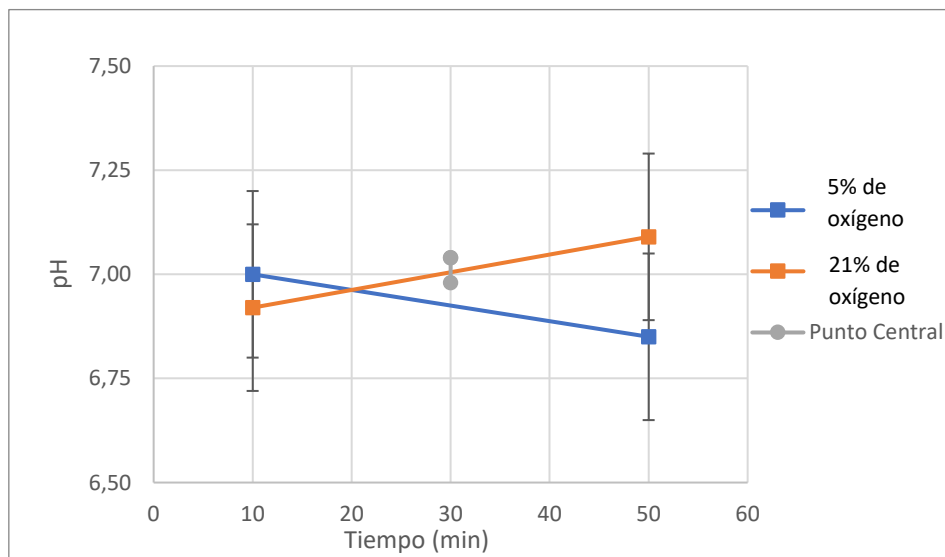


FIGURA 30. Evolución del pH

### III.1.3.- Análisis FTIR

Los espectros para los experimentos en 10 minutos con un 5% y 21% de oxígeno se muestran en este apartado, así como los espectros para el punto central y los experimentos previos. En la memoria se han presentados los espectros para E3\_5\_50 y E4\_21\_50.

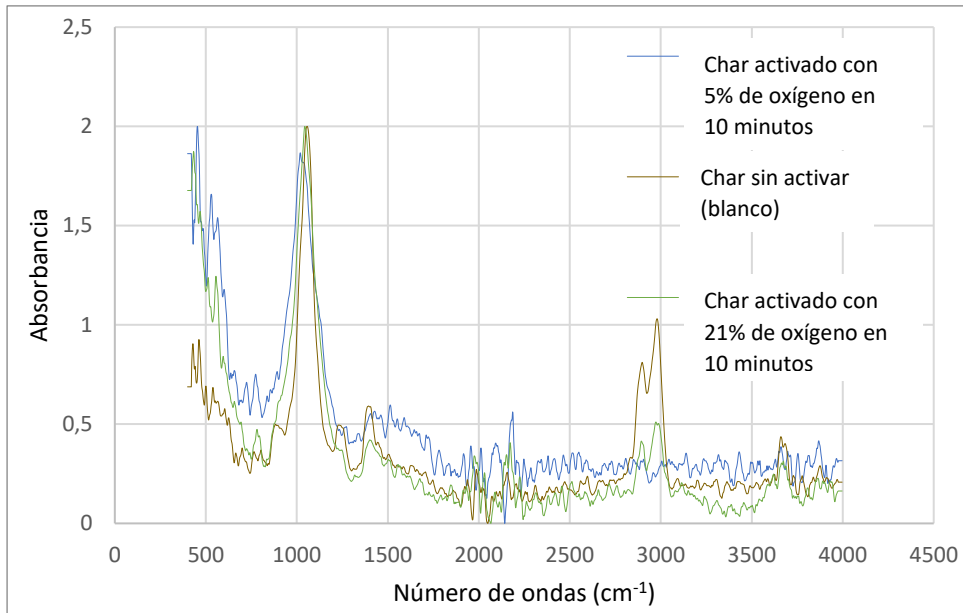


FIGURA 32. Espectros FTIR para el char sin activar y el char activado con el mínimo tiempo de activación a diferentes concentraciones de oxígeno

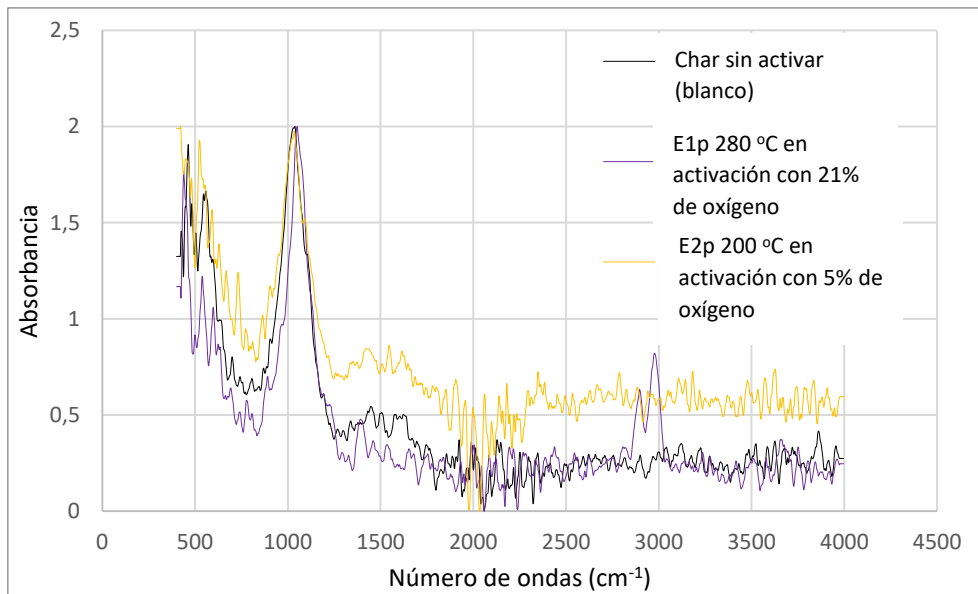


FIGURA 31. Espectro FTIR para el char sin activar y los experimentos previos

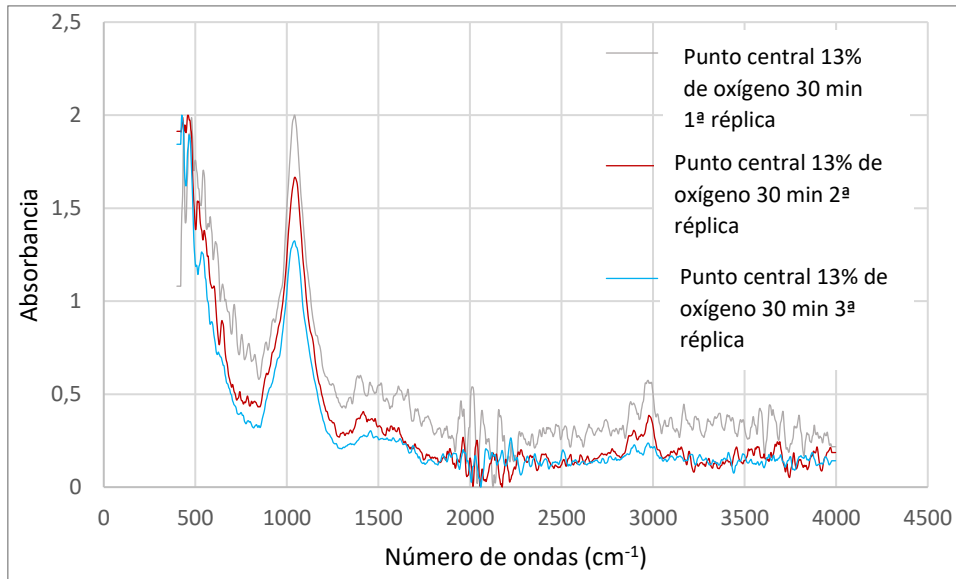


FIGURA 33. Espectros FTIR para el char sin activar y el char de los experimentos en el punto central

#### III.1.4.- Caracterización del producto gaseoso

En la memoria se ha estudiado la evolución de los gases en los experimentos realizados con un 5% de oxígeno durante 10 y 50 minutos llegando a la conclusión de que en estos la cantidad de CO<sub>2</sub> que se forma es inferior a los experimentos realizados con un 21% de oxígeno, con lo que se demuestra que la evolución de los gases es muy importante a la hora de saber que reacciones están ocurriendo. En las Figuras 34 y 35 se puede ver la evolución de los gases de activación para los experimentos no mostrados en la memoria.

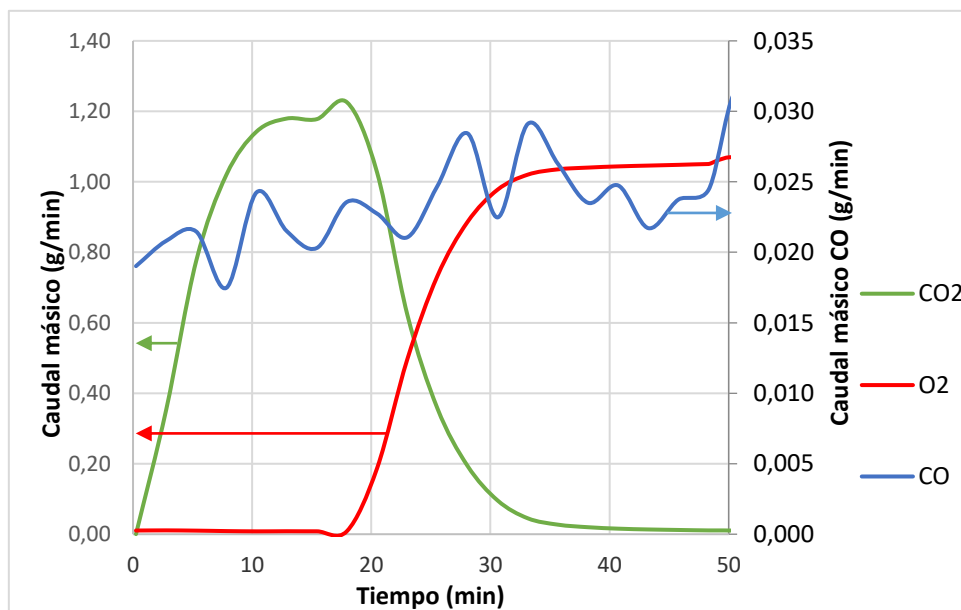


FIGURA 34. Evolución de los gases con un 21% de oxígeno en 50 minutos

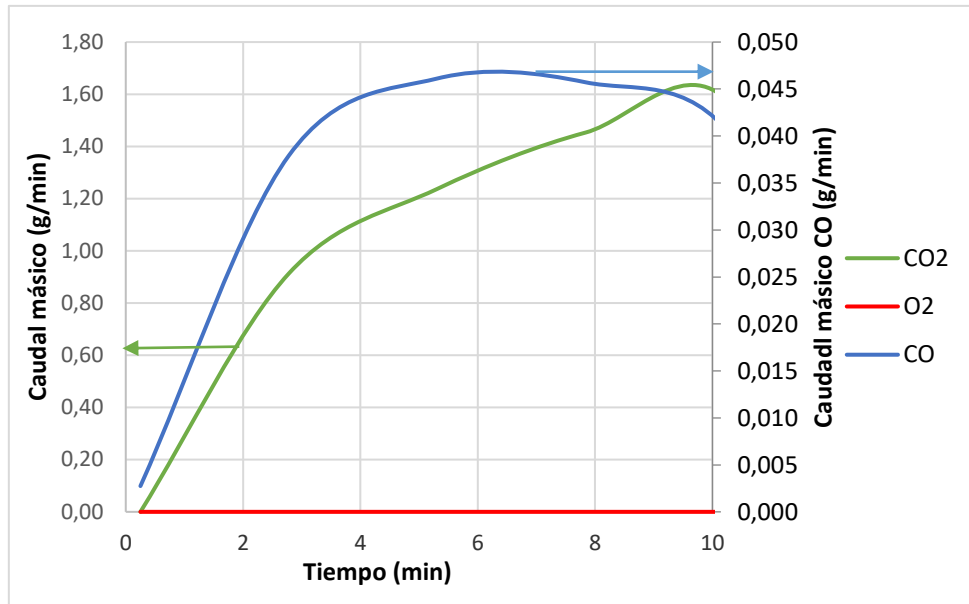


FIGURA 35. Evolución de los gases con un 21% de oxígeno en 10 minutos