

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TECNOLOGÍA
DEL MEDIO AMBIENTE**



Universidad de Oviedo

**VALORIZACIÓN ENERGÉTICA Y
MEDIOAMBIENTAL DE LODOS DE *EDARs*
MEDIANTE PIRÓLISIS**

TESIS DOCTORAL POR

MONTSERRAT INGUANZO OJEDA

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TECNOLOGÍA
DEL MEDIO AMBIENTE



Universidad de Oviedo

VALORIZACIÓN ENERGÉTICA Y MEDIOAMBIENTAL DE LODOS DE *EDARs* MEDIANTE PIRÓLISIS

Tesis presentada por la Licenciada en
Ciencias Químicas Montserrat Inguanzo
Ojeda para optar al grado de Doctor por la
Universidad de Oviedo

Abril, 2004



Reconocimiento-No Comercial-Sin Obra Derivada (by-nc-nd): No se permite un uso comercial de la obra original ni la generación de obras derivadas.



Usted es libre de copiar, distribuir y comunicar públicamente la obra, bajo las condiciones siguientes:



Reconocimiento – Debe reconocer los créditos de la obra de la manera especificada por el licenciador:

Montserrat Inganzo Ojeda. (2023) *Valorización energética y medioambiental de lodos de EDARs mediante pirólisis* Universidad de Oviedo

La autoría de cualquier artículo o texto utilizado del libro deberá ser reconocida complementariamente.



No comercial – No puede utilizar esta obra para fines comerciales.



Sin obras derivadas – No se puede alterar, transformar o generar una obra derivada a partir de esta obra.

© 2023 Universidad de Oviedo

© La autora

Algunos derechos reservados. Esta obra ha sido editada bajo una licencia Reconocimiento-No comercial-Sin Obra Derivada 4.0 Internacional de Creative Commons.

Se requiere autorización expresa de los titulares de los derechos para cualquier uso no expresamente previsto en dicha licencia. La ausencia de dicha autorización puede ser constitutiva de delito y está sujeta a responsabilidad.

Consulte las condiciones de la licencia en: <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode.es>

Servicio de Publicaciones de la Universidad de Oviedo

ISNI: 0000 0004 8513 7929

Edificio de Servicios - Campus de Humanidades

33011 Oviedo - Asturias

985 10 95 03 / 985 10 59 56

servipub@uniovi.es

www.publicaciones.uniovi.es

ISBN: 978-84-18482-87-8

ÍNDICE

	<u>Página</u>
LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABLAS	VI
LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	XI
AGRADECIMIENTOS	XII
RESUMEN	XIX
ABSTRACT	XX
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. PROBLEMÁTICA DE LA PRODUCCIÓN Y GESTIÓN DE LODOS DE EDARS	3
1.1.1. PLANTEAMIENTO DE LA SITUACIÓN ACTUAL	3
1.1.2. TRATAMIENTOS EMPLEADOS EN LA DEPURACIÓN DE EFLUENTES	4
1.1.3. NATURALEZA Y CONSTITUCIÓN DE LOS LODOS	6
1.1.4. PRODUCCIÓN DE LODOS	8
1.1.5. TRATAMIENTO DE LODOS	9
1.1.5.1. Operaciones preliminares	10
1.1.5.2. Espesamiento	10
1.1.5.3. Estabilización	10
1.1.5.4. Acondicionamiento	12
1.1.5.5. Deshidratación	13
1.1.6. GESTIÓN DE LODOS	15
1.1.6.1. Aplicación de biosólidos como fertilizante	15
1.1.6.2. Evacuación del lodo por depósito en el suelo	16

1.1.6.3. Vertido del lodo al mar	18
1.1.6.4. Incineración de lodos	18
1.1.6.5. Perspectivas de futuro en la gestión de lodos	19
1.2. PIRÓLISIS DE FANGOS. ALTERNATIVA A LOS MÉTODOS TRADICIONALES DE EVACUACIÓN	21
1.3. PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO	25
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	27
2.1. PIRÓLISIS DE LODOS	29
2.1.1. MÉTODOS CONVENCIONALES. HORNO ELÉCTRICO	29
2.1.2. APLICACIÓN DE LAS MICROONDAS	31
2.1.2.1. Microondas: ondas electromagnéticas	34
2.1.2.2. Comportamiento de los materiales bajo la acción de microondas	37
2.1.2.3. Mecanismos de calentamiento	39
2.1.2.4. Ventajas del calentamiento en microondas	41
2.1.2.5. Usos industriales del calentamiento con microondas	43
2.1.2.6. Investigación en nuevas aplicaciones del tratamiento con microondas	49
2.1.3. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL	50
2.1.3.1. Horno microondas resonante multimodo	50
2.1.3.2. Horno microondas resonante unimodo	52

2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS LÍQUIDOS DE PIRÓLISIS	54
2.2.1. DETERMINACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES	55
2.2.2. DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS MAYORITARIOS	55
2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS GASES DE PIRÓLISIS	56
2.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS DE PIRÓLISIS	56
2.4.1. ANÁLISIS QUÍMICO	56
2.4.2. MEDIDA DEL PUNTO DE CARGA CERO (pH_{pzc})	56
2.4.3. DETERMINACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES	57
2.4.4. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO EN METALES	58
2.4.4.1. Identificación de minerales mayoritarios	58
2.4.4.2. Identificación de metales traza	59
<i>a. Digestión en horno microondas</i>	59
<i>b. Determinación de los elementos en disolución por ICP-MS</i>	60
2.4.5. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	63
2.4.5.1. Descripción del equipo experimental	64
2.4.5.2 Reactividad isotérmica	66
2.4.5.3. Reactividad no isotérmica, o perfil de quemado	67
2.4.6. CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LOS CARBONIZADOS	69
2.4.6.1. Densidades	74
2.4.6.2. Porosimetría de mercurio	77
2.4.6.3. Adsorción física de gases	78
3. CARACTERÍSTICAS DEL FANGO DE PARTIDA	87
3.1. ORIGEN Y SELECCIÓN DE LOS FANGOS	89
3.2. RECOGIDA Y PREPARACIÓN DE MUESTRA	90

3.3. NOMENCLATURA DE LAS MUESTRAS	91
3.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS FANGOS DE PARTIDA	92
3.4.1. ANÁLISIS QUÍMICO	92
3.4.2. ANÁLISIS DE METALES	93
3.4.3. PODER CALORÍFICO DE LOS FANGOS SECOS	95
3.4.4. pH DE LOS FANGOS	96
3.4.5. ESTUDIO DE LOS GRUPOS FUNCIONALES	97
 4. PIRÓLISIS DE FANGOS SECOS	 103
4.1. DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	105
4.2. RENDIMIENTO DE LAS FRACCIONES DE PIRÓLISIS	106
4.3. GASES DE PIRÓLISIS	108
4.3.1 COMPOSICIÓN DE LOS GASES	108
4.3.2. PODER CALORÍFICO DE LOS GASES	111
4.4. LÍQUIDOS RESULTANTES DE LA PIRÓLISIS	113
4.4.1. ANÁLISIS QUÍMICO DE LOS LÍQUIDOS RESULTANTES DE PIRÓLISIS	113
4.4.2. ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO DE LA FRACCIÓN LÍQUIDA	114
4.4.3. PODER CALORÍFICO DE LOS LÍQUIDOS	116
4.5. RESIDUO SÓLIDO CARBONOSO	118
4.5.1. ANÁLISIS QUÍMICO DE LOS CARBONIZADOS	118
4.5.2. PODER CALORÍFICO DE LOS CARBONIZADOS	119
4.5.3. pH DE LOS CARBONIZADOS	121
4.5.4. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL DE LOS CARBONIZADOS	122
4.5.4.1. Densidades y porosimetría	122
4.5.4.2. Adsorción física de gases	126

4.5.5. ESTUDIO TERMOGRAVIMÉTRICO	132
4.5.5.1. Reactividad isotérmica en aire	133
4.5.5.2. Reactividad isotérmica en CO₂	135
4.5.5.3. Reactividad no isotérmica en aire	137
4.5.5.4. Reactividad no isotérmica en CO₂	143
4.6. ACTIVACIÓN	146
4.6.1. ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS MUESTRAS ACTIVADAS	147
4.6.2. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL DE LAS MUESTRAS ACTIVADAS	148
4.6.2.1. Densidad real y aparente	148
4.6.2.2. Adsorción física de gases	151
5. SECADO DE FANGOS	157
5.1. DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	159
5.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS FANGOS SECOS	167
6. PIRÓLISIS DE FANGOS HÚMEDOS	169
6.1. DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	171
6.2. CURVAS DE CALENTAMIENTO	174
6.3. RENDIMIENTO DE LAS FRACCIONES RESULTANTES DE LA PIRÓLISIS	176
6.4. GASES DE PIRÓLISIS	178
6.4.1. INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DEL FANGO DE PARTIDA	180
6.4.2. INFLUENCIA DEL CAPTADOR DE MICROONDAS UTILIZADO	186
6.4.3. INFLUENCIA DEL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL UTILIZADO	188
6.4.4. PODER CALORÍFICO DE LOS GASES	193

6.5. LÍQUIDOS DE PIRÓLISIS	196
6.5.1. ANÁLISIS QUÍMICO Y PODER CALORÍFICO DE LOS LÍQUIDOS RESULTANTES DE LA PIRÓLISIS	196
6.5.2. DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS PRESENTES EN LA FRACCIÓN LÍQUIDA POR CG-EM	198
6.5.2.1. Influencia de la composición del fango de partida	206
6.5.2.2. Influencia del dispositivo de pirólisis utilizado	212
6.5.2.3. Influencia del captador de microondas utilizado	215
6.5.3. DETERMINACIÓN DE LOS GRUPOS FUNCIONALES POR IRTF	216
6.6. SÓLIDOS DE PIRÓLISIS	221
6.6.1. ANÁLISIS QUÍMICO DE LOS CARBONIZADOS	221
6.6.2. pH DE LOS CARBONIZADOS	222
6.6.3. ANÁLISIS DE ELEMENTOS TRAZA DE LOS CARBONIZADOS	223
6.6.4. ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN	228
6.6.5. CARACTERIZACIÓN FÍSICA	234
6.6.5.1. Densidades y porosimetría	234
6.6.5.2. Adsorción física de gases	237
6.6.5.3. Reducción de volumen	242
7. CONCLUSIONES	247
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	251
ANEXO	267

LISTA DE FIGURAS

		<u>Página</u>
Figura 1.1	Evolución de la eliminación de fangos en la UE prevista para el año 2005 [WERTHER, 1999].	21
Figura 2.1	<i>Diagrama del dispositivo experimental de pirólisis: (1) Homo tubular horizontal, (2) Reactor de cuarzo, (3) Termopar, (4) Controlador PID, (5) Medidor de temperatura, (6) Condensadores, (7) Válvula de 3 vías, (8) Ampolla de recogida de gases, (9) Rotámetro, (10) Botella de N₂, (11) Extractor.</i>	30
Figura 2.2	<i>Espectro electromagnético [LEVINE, 1994].</i>	31
Figura 2.3	<i>Representación de un haz de radiación monocromática, polarizada en un plano [SKOOG, 1995].</i>	34
Figura 2.4	<i>Representación bidimensional del vector eléctrico [SKOOG, 1995]</i>	35
Figura 2.5	<i>Efecto del cambio de medio en un haz de radiación monocromática [SKOOG, 1995].</i>	36
Figura 2.6	<i>Tipos de interacción entre la materia y las microondas.</i>	38
Figura 2.7	<i>Mecanismos de polarización en materiales dieléctricos. Adaptado de Zlotorzynski, 1995.</i>	40
Figura 2.8	<i>Fotografía de un microondas para el tratamiento de materiales cerámicos [COBER ELECTRONICS].</i>	44
Figura 2.9	<i>Fotografía de un dispositivo híbrido (microondas y aire caliente) empleado en la industria de la construcción [LINN HIGH THERM].</i>	45
Figura 2.10	<i>Dispositivo empleado en la vulcanización del caucho [COBER ELECTRONICS].</i>	45
Figura 2.11	<i>Equipo microondas para el tratamiento de materiales textiles.</i>	47
Figura 2.12	<i>Fotografía de un microondas industrial empleado en el secado de lodos.</i>	47
Figura 2.13	<i>Esquema del equipo utilizado en la regeneración de carbón activo.</i>	49

II

Figura 2.14	<i>Esquema del calentamiento de fangos en horno microondas resonante multimodo.</i>	51
Figura 2.15	<i>Esquema del dispositivo microondas monomodo. (1) Generador de microondas, (2) Controlador de potencia microondas, (3) Guía de Ondas, (4) Orificio de entrada del reactor, (5) Controlador del flujo de gas, (6) Pirómetro óptico de infrarrojos, (7) Controlador del pirómetro, (8) Detector, (9) Carga de agua, (10) Puerta de acceso, (11) Ordenador.</i>	52
Figura 2.16	<i>Esquema de medida de la potencia transmitida.</i>	54
Figura 2.17	<i>Esquema del equipo ICP-MS (HP 4500).</i>	61
Figura 2.18	<i>Esquema del analizador de mercurio</i>	63
Figura 2.19	<i>Dispositivo experimental utilizado para el estudio termogravimétrico de los carbonizados.</i>	65
Figura 2.20	<i>Distintos tipos de porosidad presentes en un sólido poroso: A – poros abiertos, B – poros ciegos, C – poros cerrados y T – poros de transporte.</i>	71
Figura 2.21	<i>Principio de medida de la densidad real.</i>	74
Figura 2.22	<i>Clasificación BDDT de isothermas de adsorción.</i>	81
Figura 3.1	<i>Espectros IRTF de los distintos fangos estudiados.</i>	99
Figura 4.1	<i>Evolución de los rendimientos de las fracciones sólida, líquida y gaseosa con las condiciones de pirólisis. Lodo A.</i>	106
Figura 4.2	<i>Reducción de volumen del residuo sólido resultante, con respecto al lodo seco.</i>	107
Figura 4.3	<i>Evolución de la composición de la fracción gaseosa con la temperatura en la pirólisis a 60 °C min⁻¹ del lodo A.</i>	109
Figura 4.4	<i>Evolución de la composición de la fracción gaseosa con la temperatura en la pirólisis a 5 °C min⁻¹ del lodo A.</i>	110
Figura 4.5	<i>Evolución del poder calorífico de los gases desprendidos en la pirólisis a 5 °C min⁻¹ y a 60 °C min⁻¹, con la temperatura.</i>	111
Figura 4.6	<i>Cromatograma de la fracción orgánica cromatografiable procedente del lodo A dividido en tres zonas R1, R2 y R3.</i>	115

Figura 4.7	<i>Proporción entre las fracciones R1, R2 y R3 de las fracciones orgánicas cromatografiables obtenidas por pirólisis del lodo A a distinta temperatura final y velocidad de calentamiento.</i>	116
Figura 4.8	<i>Poder calorífico de la fracción orgánica resultante de la pirólisis del lodo A a distintas temperaturas finales y velocidades de calentamiento.</i>	117
Figura 4.9	<i>Evolución del poder calorífico con las condiciones de pirólisis para los carbonizados obtenidos a partir del lodo A.</i>	120
Figura 4.10	<i>pH del lodo A original, de las cenizas de combustión y de los distintos carbonizados obtenidos.</i>	121
Figura 4.11	<i>Porogramas de intrusión de mercurio para las muestras obtenidos a distintas velocidades de calentamiento y temperaturas finales a partir del fango A.</i>	124
Figura 4.12	<i>Porcentaje de macro y mesoporos* en los carbonizados obtenidos a distinta rampa de calentamiento y temperatura final de pirólisis del lodo A. * Obtenidos por porosimetría de mercurio.</i>	125
Figura 4.13	<i>Isotermas de adsorción de N₂ a 77 K, de los carbonizados obtenidos a distintas velocidades de calentamiento y temperatura final de pirólisis, a partir del lodo A.</i>	126
Figura 4.14	<i>Curvas características del método t correspondientes a los carbonizados obtenidos a distinta velocidad de calentamiento y temperatura final de pirólisis.</i>	129
Figura 4.15	<i>Distribución de microporos medios y mesoporos de los carbonizados obtenidos a distinta temperatura final y velocidad de calentamiento, a partir del lodo A.</i>	130
Figura 4.16	<i>Isotermas de adsorción de CO₂ de los carbonizados obtenidos a distintas temperaturas finales de pirólisis y velocidades de calentamiento.</i>	131
Figura 4.17	<i>Pérdida en masa de los carbonizados pirolizados en termobalanza a distintas velocidades de calentamiento.</i>	133
Figura 4.18	<i>Reactividad no isotérmica en aire de los carbonizados obtenidos en la propia termobalanza, a distintas velocidades de calentamiento y temperatura final de pirólisis. Lodo A.</i>	138
Figura 4.19	<i>Tratamiento térmico de la muestra A5-450 en atmósfera inerte.</i>	139

IV

Figura 4.20	<i>Reactividades del 2º y 3º máximo y temperaturas a las que tienen lugar de los distintos carbonizados estudiados. ■ R_{máx} a 5 °C min⁻¹; □ R_{máx} a 60 °C min⁻¹; ▲ T_m a 5 °C min⁻¹; △ T_m a 60 °C min⁻¹.</i>	142
Figura 4.21	<i>Reactividad no isotérmica en CO₂ de los carbonizados obtenidos en la propia termobalanza, a distintas velocidades de calentamiento y temperatura final de pirólisis. Lodo A.</i>	144
Figura 4.22	<i>Porogramas de intrusión de mercurio del carbonizado A60-850 y de las muestras activadas a distintos grados de quemado.</i>	149
Figura 4.23	<i>Distribución de tamaños de poro del carbonizado A60-850 y de las muestras activadas a distintos grados de quemado.</i>	150
Figura 4.24	<i>Evolución del área BET, del volumen de microporos Dubinin-Raduskevich y del volumen de mesoporos t-plot del carbonizado A60-850 y de los activados obtenidos a distintos grados de quemado.</i>	151
Figura 5.1	<i>Perfil de temperaturas de secado de los fangos estudiados en el microondas unimodo.</i>	160
Figura 5.2	<i>Variación del contenido en humedad de la muestra con el tiempo de secado de los fangos estudiados. (a) en estufa eléctrica; (b) en microondas unimodo (U) y en microondas multimodo (M).</i>	161
Figura 5.3	<i>Evolución del tiempo de secado con la potencia en el microondas monomodo para 20 g del fango V.</i>	162
Figura 5.4	<i>Variación del rendimiento energético (expresado en kg de agua evaporada por unidad de energía) con la potencia para el fango Vh en el microondas unimodo. Se incluye también la eficacia del microondas unimodo a 1000 W.</i>	163
Figura 5.5	<i>Variación del contenido en humedad final de fango Vh con la masa del fango tratado.</i>	165
Figura 5.6	<i>Variación de la eficacia energética con la masa de fango inicial para el fango Vh.</i>	166
Figura 6.1	<i>Dispositivo experimental utilizado en las pirólisis llevadas a cabo en horno microondas multimodo.</i>	172

Figura 6.2	<i>Evolución de la temperatura con el tiempo en las pirólisis de los cuatro fangos de partida, llevados a cabo en el horno microondas monomodo y utilizando (a) char y (b) grafito como captadores de microondas.</i>	175
Figura 6.3	<i>Composición de la fracción gaseosa resultante de la pirólisis de los cuatro fangos de partida en el microondas multimodo, utilizando como captador grafito.</i>	181
Figura 6.4	<i>Porcentaje en volumen de cada compuesto presente en la fracción gaseosa resultante de la pirólisis del fango V en el microondas multimodo y unimodo, utilizando como captadores char y grafito y en el horno eléctrico.</i>	187
Figura 6.5	<i>Porcentaje en volumen de cada compuesto presente en la fracción gaseosa resultante de la pirólisis del fango Ar en el microondas multimodo, utilizando como captador grafito; y en el horno eléctrico.</i>	192
Figura 6.6	<i>Poder calorífico de la fracción gaseosa resultante de la pirólisis de los cuatro fangos de partida en el microondas multimodo, utilizando grafito como captador.</i>	194
Figura 6.7	<i>Poder calorífico de la fracción gaseosa resultante de la pirólisis del fango V en el microondas multimodo y monomodo, utilizando como captadores char y grafito, y en el horno eléctrico.</i>	195
Figura 6.8	<i>Cromatogramas de los aceites procedentes de la pirólisis de los cuatro fangos de partida.</i>	207
Figura 6.9	<i>Distribución de las distintas clases de compuestos presentes en los aceites de pirólisis de los cuatro fangos de partida.</i>	208
Figura 6.10	<i>Cromatogramas de los aceites procedentes de la pirólisis del fango V con energía microondas en distintas condiciones.</i>	213
Figura 6.11	<i>Cromatograma del aceite procedente de la pirólisis del fango V en horno eléctrico.</i>	214
Figura 6.12	<i>Distribución de las distintas clases de compuestos presentes en los aceites de pirólisis del fango V en distintas condiciones.</i>	216
Figura 6.13	<i>Espectros de infrarrojos con transformada de Fourier del fango V y de los aceites de pirólisis del fango V en distintas condiciones experimentales.</i>	217

Figura 6.14	<i>Espectros de infrarrojos con transformada de Fourier de los aceites de pirólisis de los cuatro fangos de partida.</i>	220
Figura 6.15	<i>Concentración de metales en los lixiviados</i>	230
Figura 6.16	<i>Distribución de macroporos y mesoporos realizada por porosimetría de mercurio para las muestras de sólido resultante de la pirólisis de los cuatro fangos de partida y particularmente del fango V en distintas condiciones.</i>	236
Figura 6.17	<i>Isotermas de adsorción de N₂ a 77 K de los sólidos resultantes de la pirólisis con grafito y en microondas multimodo de los fangos de partida.</i>	238
Figura 6.18	<i>Isotermas de adsorción de N₂ a 77 K de los sólidos resultantes de la pirólisis en distintas condiciones del fango V.</i>	238
Figura 6.19	<i>Isotermas de adsorción de CO₂ a 273 K para las muestras de pirolizados de los cuatro fangos de partida.</i>	240
Figura 6.20	<i>Isotermas de adsorción de CO₂ a 273 K para las muestras de pirolizados del fango V en distintas condiciones.</i>	240
Figura 6.21	<i>Reducción de volumen del residuo sólido procedente de la pirólisis de los cuatro fangos de partida (a) y del lodo Vh (b) en distintas condiciones.</i>	243
Figura 6.22	<i>Variación del volumen con el tamaño de poro para el residuo sólido aplicando un segundo calentamiento y para la muestra obtenida en horno eléctrico. Se incluye la derivada</i>	245
Figura 6.23	<i>Morfología de los residuos sólidos obtenidos en horno eléctrico (Vh-E) o en horno microondas aplicando dos tratamientos (Char V) observados en el microscopio electrónico.</i>	246

LISTA DE TABLAS

		<u>Página</u>
Tabla 1.1	<i>Parámetros característicos de aguas residuales urbanas [Mc GHEE, 1991]</i>	4
Tabla 1.2	<i>Composición química de lodos de depuradora [WERTHER, 1999]</i>	7
Tabla 1.3	<i>Evolución del coste de evacuación del fango con un 35% de materia seca [WERTHER, 1999]</i>	18
Tabla 1.4	<i>Rutas de evacuación de lodos en los países de la UE en 1992 [WERTHER, 1999]</i>	20
Tabla 2.1	<i>Frecuencias designadas por el UIT para aplicaciones industriales, científicas y médicas sin restricción [ARUN, 1995]</i>	33
Tabla 2.2	<i>Frecuencias designadas por el UIT para aplicaciones industriales, científicas y médicas con restricción [ARUN, 1995]</i>	33
Tabla 2.3	<i>Parámetros instrumentales y condiciones de operación utilizadas en el análisis por ICP-MS</i>	62
Tabla 3.1	<i>Nomenclatura utilizada para designar a las muestras</i>	91
Tabla 3.2	<i>Análisis elemental en inmediato de los fangos de partida</i>	92
Tabla 3.3	<i>Composición elemental de los fangos estudiados expresado como óxidos de elementos mayoritarios</i>	94
Tabla 3.4	<i>Composición de los elementos traza de los fangos estudiados</i>	95
Tabla 3.5	<i>Poder calorífico de los fangos secos</i>	96
Tabla 3.6	<i>pH de los fangos estudiados</i>	97
Tabla 3.7	<i>Porcentaje en área (%A) de cada banda de los espectros IRTF de los fangos estudiados</i>	100
Tabla 4.1	<i>Poderes caloríficos superiores de algunos combustibles gaseosos más usuales [PERRY, 1984]</i>	112

VIII

Tabla 4.2	<i>Análisis elemental de la fracción orgánica condensable procedente de la pirólisis del lodo A a distintas temperaturas y velocidades de calentamiento</i>	113
Tabla 4.3	<i>Poderes caloríficos superiores de algunos combustibles más usuales [PERRY, 1984]</i>	118
Tabla 4.4	<i>Análisis elemental e inmediato de los carbonizados obtenidos a partir de la pirólisis del fango A a distintas temperaturas finales y velocidades de calentamiento</i>	119
Tabla 4.5	<i>Poder calorífico de distintos tipos de residuos [FERNÁNDEZ-TRESGUERRES, 1999]</i>	120
Tabla 4.6	<i>Densidad real (g cm^{-3}) del lodo seco y de los carbonizados a distinta velocidad de calentamiento y temperatura final de pirólisis</i>	122
Tabla 4.7	<i>Densidad aparente, volumen total de poros y porosidad del lodo original y de los carbonizados obtenidos a distinta velocidad de calentamiento y temperatura final de pirólisis del lodo A</i>	123
Tabla 4.8	<i>Área equivalente BET y parámetro C_{BET} para los carbonizados obtenidos a distintas velocidades de calentamiento y temperatura final de pirólisis del lodo A</i>	128
Tabla 4.9	<i>Parámetros texturales de los carbonizados obtenidos a distintas velocidades de calentamiento, aplicando el método DR a las isothermas de adsorción de CO_2</i>	132
Tabla 4.10	<i>Reactividades isotérmicas en aire a distintos grados de conversión de los carbonizados estudiados, obtenidos en la propia termobalanza</i>	134
Tabla 4.11	<i>Reactividades isotérmicas en CO_2 a distintos grados de conversión de los carbonizados estudiados, obtenidos en la propia termobalanza</i>	136
Tabla 4.12	<i>Parámetros característicos de la reactividad no isotérmica en aire de los distintos carbonizados estudiados</i>	141
Tabla 4.13	<i>Parámetros característicos de la reactividad no isotérmica en CO_2 de los distintos carbonizados estudiados</i>	146
Tabla 4.14	<i>Análisis elemental e inmediato del carbonizado A60-850 y de las muestras activadas a distintos grados de quemado</i>	147

Tabla 4.15	<i>Densidad real, densidad aparente, volumen total de poros y porosidad del carbonizado A60-650 y de las muestras activadas con CO₂ a distintos grados de quemado</i>	148
Tabla 4.16	<i>Análisis elemental e inmediato de los carbonizados precursores y de los activados al 50%</i>	152
Tabla 4.17	<i>Area BET, volumen de mesoporos t-plot y volumen de microporos Dubinin-Raduskevich de los carbonizados precursores y de los activados al 50%</i>	153
Tabla 5.1	<i>Densidad real y aparente, porosidad, y reducción de volumen de los fangos secados en estufa eléctrica y en microondas unimodo</i>	168
Tabla 6.1	<i>Rendimiento de las fracciones sólida, líquida y gaseosa resultantes de la pirólisis de fangos en distintas condiciones</i>	177
Tabla 6.2	<i>Relaciones entre los distintos compuestos presentes en la fracción gaseosa de la pirólisis en microondas multimodo, utilizando grafito como captador, de los cuatro fangos objeto de estudio</i>	185
Tabla 6.3	<i>Relaciones entre los distintos compuestos presentes en la fracción gaseosa resultante de la pirólisis del fango V en el microondas multimodo y unimodo, utilizando como captadores char y grafito, en el horno eléctrico</i>	190
Tabla 6.4	<i>Análisis elemental y poder calorífico de los aceites procedentes de la pirólisis de los cuatro fangos de partida en distintas condiciones</i>	197
Tabla 6.5	<i>Compuestos y porcentaje (% área) presentes en los aceites de pirólisis de fangos con energía microondas, analizados mediante CG-EM</i>	199
Tabla 6.6	<i>Compuestos y porcentaje (% área) presentes en el aceite procedente de la pirólisis del fango V en horno eléctrico, analizados mediante CG-EM</i>	205
Tabla 6.8	<i>Relaciones de absorbancia entre bandas características para los aceites de pirólisis</i>	218
Tabla 6.9	<i>Resultados del análisis inmediato y elemental de los chares resultantes de la pirólisis de fangos, expresados en base seca</i>	221
Tabla 6.10	<i>Punto de carga cero de las muestras estudiadas</i>	222

Tabla 6.11	<i>Método utilizado para la digestión de las muestras pirolizadas en horno microondas</i>	224
Tabla 6.12	<i>Método utilizado para la digestión de los fangos en horno microondas</i>	225
Tabla 6.13	<i>Valor certificado, concentración media (ppm), y desviación estándar relativa calculadas para el patrón 1633b para n=11</i>	226
Tabla 6.14	<i>Valor certificado, concentración media (ppm), y desviación estándar relativa calculadas para el patrón BCR 145 R para n=11</i>	226
Tabla 6.15	<i>Composición elemental de los fangos estudiados expresado como óxidos de elementos mayoritarios</i>	227
Tabla 6.16	<i>Factor de acumulación de los metales de las muestras</i>	228
Tabla 6.17	<i>Concentraciones límite de metales presentes en los lixiviados para residuos peligrosos y para consumo establecidos por los organismos EPA y OMS</i>	232
Tabla 6.18	<i>Valores de DBO₅ y DQO de los lixiviados de los fangos V y Ar, y sus correspondientes muestras pirolizadas, Vh-Mg y Arh-Mg</i>	233
Tabla 6.19	<i>Densidad real y aparente, porosidad y volumen de poros del residuo sólido resultante de la pirólisis de los fangos de partida en distintas condiciones</i>	234
Tabla 6.20	<i>Área equivalente BET y parámetro C para los sólidos resultantes de la pirólisis de fangos obtenidos a partir de isotermas de adsorción de N₂ a 77 K</i>	239
Tabla 6.21	<i>Parámetros texturales de los carbonizados procedentes de los cuatro fangos de partida y de los carbonizados del fango V en distintas condiciones, aplicando el método DR a las isotermas de adsorción de CO₂ a 273 K</i>	241
Tabla 6.22	<i>Densidad real y aparente, porosidad y volumen de poros de las muestras Vh-Mg, Vh-Ey del residuo sólido resultante aplicar un segundo tratamiento en microondas a la muestra Vh.Mg</i>	244

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

λ	longitud de onda, nm
ν	Frecuencia, s^{-1}
β	factor de afinidad adsorbato-adsorbente, $g\ cm^{-3}$
Σ_{hidroc}	porcentaje total de hidrocarburos
λ_i	longitud de onda, nm
A_{BET}	área BET, $m^2\ g^{-1}$
BDDT	Brunauer, Deming, Deming y Teller
BET	Brunauer, Emmett y Teller
c	velocidad de la onda en el vacío, $m\ s^{-1}$
C	parámetro relacionado con el sistema adsorbato-adsorbente
c	calor específico, $cal\ g^{-1}\ K^{-1}$
CANMET	Canada Center for Mineral & Energy Technology
CEI	Comisión Electrotécnica Internacional
CG-EM	cromatografía de gases-espectrometría de masas
C_{lodo}	Concentración de metal en el lodo
$C_{sólido}$	Concentración de metal en el carbonizado, ppm
D	Diámetro, m
d	diferencia en valor absoluto entre el valor certificado y el obtenido
DBO_5	demanda bioquímica de oxígeno, $mg\ L^{-1}$
DQO	Demanda química de oxígeno, $mg\ L^{-1}$
DR	Dubinin-Radushkevich
DSR	desviación estándar relativa, %

E	energía consumida por cada equipo en evaporar una cierta cantidad de agua, kJ
E_0	energía característica de adsorción, kJ mol^{-1}
EDARs	estación depuradora de aguas residuales
E_e	eficacia energética, %
EPA	Agencia de Protección Medioambiental
E_T	energía mínima que sería necesario suministrar para evaporar la misma cantidad de agua, kJ
f	factor de acumulación
FRX	fluorescencia de rayos X
FTIR	espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier
HAPs	hidrocarburos aromáticos policíclicos
Hm	campo magnético
Hum.	Humedad, %
I	Intensidad, A
IARC	Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer
ICP-MS	plasma de acoplamiento inductivo con espectrometría de masas
ICTA	Confederación Internacional para Análisis Térmico
IMS	Industrial Microwave Systems
IR	espectroscopia de infrarrojos
ISM	Industrial, Scientific and Medical
L	tamaño medio de poro, nm
m	masa de agua evaporada, g
M.V.	materia volátil

m/z	relación masa/carga
m_0	masa inicial de carbono o materia carbonosa combustible libre de volátiles, g
MES	Microondes Energie Systèmes
m_h	masa de fango húmedo inicial, g
ms	materia seca
m_s	masa del fango seco, g
n	número de moles de gas adsorbidos
n^a	volumen adsorbido, mmol
n_m^a	volumen de la monocapa, mmol
OHT	Ontario Hydro Technologies
OMS	Organización Mundial de la Salud
P	potencia
p	presión
p/p^0	presión parcial
p^0	presión de saturación
PCS	poder calorífico superior
pH_{pzc}	punto de carga cero
PID	controlador proporcional integral diferencial
Pk	gramos de bromuro potásico
Pm	gramos de muestra
Pp	peso final de la pastilla
PTE	elementos potencialmente tóxicos
PTFE	politetrafluoroetileno

XIV

R1	fracción del cromatograma correspondiente a compuestos de peso molecular más bajo
R2	fracción del cromatograma correspondiente a compuestos de peso molecular intermedio
R3	fracción del cromatograma correspondiente a compuestos de mayor peso molecular
R _{m0}	Reactividad, mg mg ⁻¹ s ⁻¹
R _{max}	reactividad máxima, mg mg ⁻¹ s ⁻¹
RR	Reglamento de Radiocomunicaciones
S _{DR}	área Dubinin Raduhskevich, m ² g
SEM	microscopía electrónica de barrido
T	Temperatura °C,K
t	espesor estadístico, nm
t _{0.5}	tiempo necesario para alcanzar el 90% de conversión, s
t _{0.9}	tiempo necesario para alcanzar el 90% de conversión, s
Tc	temperatura de comienzo de la combustión, donde la velocidad de pérdida de masa sufre un notable aumento, °C
TCD	detector de conductividad térmica
TCLP	Procedimiento de Lixiviación para evaluar la Toxicidad Característica
Tf	temperatura final, a la cual la masa se estabiliza debido a la conclusión de la reactividad, °C
TGD	velocidad de pérdida de masa, % s ⁻¹
TGD	señal termogravimétrica diferencial
TG-MS	termogravimetría con espectrometría de masas
Tm	temperatura a la cual la velocidad de pérdida de masa es máxima, °C

T_{m1}	temperatura del primer máximo, °C
T_{m2}	temperatura del segundo máximo, °C
T_{m3}	temperatura del tercer máximo, °C
t_q	tiempo de quemado, s
T_v	temperatura de salida de volátiles, °C
UIT	Unión Internacional de Telecomunicaciones
URSI	Unión Radiocientífica Internacional
V	Voltaje, v
V_T	volumen total de poros, mm^{-3}
W	volumen de adsorbato condensado en los microporos, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
W_0	volumen total de los microporos accesibles al adsorbato, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
X	grado de conversión a un tiempo dado
x	Concentración media del patrón, ppm
x_{media}	Concentración media, ppm
γ	tensión superficial
ΔH_{vap}	entalpía de vaporización, kJ mol^{-1}
ΔT	incremento de temperatura experimentado durante el proceso, °C
ε	Porosidad, %
θ	ángulo de contacto
ρ_{aparente}	densidad real, g cm^{-3}
ρ_{real}	densidad aparente, g cm^{-3}

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento a los Doctores José Ángel Menéndez Díaz y José Juan Pis Martínez, por llevar a cabo la dirección del trabajo y corrección de la presente Memoria.

Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (C.S.I.C) por autorizar la realización de este trabajo en el Instituto Nacional del Carbón, y a los directores de este centro, Dr. Jesús A. Pajares Somoano y Dra. Rosa Menéndez López.

Al Ministerio de Educación y Ciencia y a FEDER por la financiación económica para la realización del proyecto en el que se encuadra el presente trabajo, y la concesión de una beca predoctoral.

A las depuradoras que, desinteresadamente, han colaborado proporcionando los fangos que han servido de materia prima para la realización de este trabajo; en especial a Eva Álvarez, jefa de laboratorio, por el análisis de aguas así como por la información suministrada durante el desarrollo del mismo.

Al Dr. Antonio Domínguez Padilla, por su inestimable ayuda en la caracterización de gases y líquidos, y por brindarme su ayuda y amistad en todo momento.

A todos los becarios del Instituto Nacional del Carbón, por hacer más llevadero cada día de trabajo. En especial a mis compañeras/o de Departamento, por sus constantes muestras de ánimo y apoyo en los momentos difíciles, así como por su colaboración tanto en el desarrollo del trabajo como en la elaboración de la presente Memoria. Gracias, chicos.

A mis padres y a mi hermano Carlos, por apoyarme en todo momento, por compartir mis penas y alegrías durante estos años. A todos mis amigos, por estar ahí siempre y hacerme más feliz la vida.

Finalmente, quisiera hacer extensivo este agradecimiento a todos aquellos que trabajan en el Instituto Nacional del Carbón que de alguna manera han aportado su “granito de arena” a la realización y presentación de esta Memoria.

RESUMEN

En el presente trabajo se ha llevado a cabo un estudio de la pirólisis de fangos de EDARs urbanas e industriales. Para ello, se han desarrollado dos procedimientos a escala de laboratorio con los cuales se han establecido las condiciones óptimas de pirólisis, que se han basado en los criterios de valorización de los productos de pirólisis (residuo sólido, gases y aceites de pirólisis).

Uno de los procedimientos consistió en llevar a cabo la pirólisis en un horno eléctrico de laboratorio, el cual cuenta con un sistema de recogida del residuo carbonoso y de los gases y líquidos de pirólisis, para su posterior caracterización. Por otro lado, se ha desarrollado también un nuevo proceso basado en la pirólisis de los fangos usando energía microondas. En este caso se han usado dos hornos microondas (unimodo y multimodo). Los productos de pirólisis obtenidos mediante los tratamientos en horno microondas fueron recogidos con un sistema similar al de la pirólisis convencional y sus características comparadas entre sí. En los casos en los que los tratamientos se llevaron a cabo con lodos húmedos (hasta un 80 % de humedad) se encontró que no solamente se produce el secado y la pirólisis del fango, sino que éste también se gasifica parcialmente debido al vapor de agua presente. Así, secado, pirólisis y gasificación tienen lugar en una única etapa, que en el caso particular del tratamiento con microondas resulta ser rápida y de una gran eficacia energética.

Con respecto a las características de los productos de pirólisis obtenidas con ambos métodos, se puso de manifiesto que: (i) El residuo sólido resultante del tratamiento en microondas se encuentra parcialmente vitrificado, es menos poroso y más resistente a la lixiviación de compuestos orgánicos y metales pesados que su análogo obtenido en el horno eléctrico. (ii) Los aceites producidos en el tratamiento en horno microondas presentan un contenido en HAPs mucho menor que los obtenidos en el horno eléctrico a temperaturas similares. (iii) El tratamiento en microondas genera gases con unas proporciones de H_2 (hasta el 40 %) y CO superiores a los gases obtenidos por pirólisis en horno eléctrico, los cuales son más ricos en hidrocarburos ligeros.

ABSTRACT

A study of the pyrolysis of sewage sludge from urban and industrial waste water residual plants has been carried out in the present work. Two experimental procedures at laboratory scale were developed in order to establish the optimum pyrolysis conditions based on the valorization of the by-products (solid residue, gases and oils).

The first procedure involved pyrolysis using a conventional electric furnace and the recovery of the gas, liquid and solid fractions for subsequent characterization. A novel procedure consisting in the pyrolysis of sewage sludge using microwave energy was also developed. Two microwave devices (multi- and single-mode) were studied. By-products from microwave pyrolysis were also collected and characterised, and their characteristics were compared with those of the by-products obtained in the conventional pyrolysis. When wet sewage sludge was used, with moisture contents of up to 80 wt%, it was found that not only drying and pyrolysis but also partial gasification takes place. The pyrolysis process is particularly fast and energetically efficient when the microwave procedure is used.

A comparison of the characteristics of the solid residues, oils and gases obtained using both pyrolysis methods resulted in several important findings. Firstly, solid residues obtained in the microwave are partially vitrified and are less porous and more resistant to the leaching of organic compounds and heavy metals than those obtained in the electric furnace. Secondly, oils produced by means of the microwave have a lower PAH content than those produced by conventional pyrolysis under similar conditions. Finally, microwave treatments produce gases with higher proportions of H₂ (up to 40 vol%) and CO than those obtained in the electric furnace, which are richer in light hydrocarbons.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. PROBLEMÁTICA DE LA PRODUCCIÓN Y GESTIÓN DE LODOS DE EDARs

1.1.1. PLANTEAMIENTO DE LA SITUACIÓN ACTUAL

Las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs) dan lugar, como consecuencia de su actividad, a gran cantidad de lodos, fangos o biosólidos. Debido al continuo incremento en el número de estas estaciones depuradoras, la producción de lodos también se ve incrementada notablemente, con lo cual pueden llegar a convertirse en un grave problema si no se encuentran soluciones viables y con reducido impacto medioambiental. Además, el tratamiento y la evacuación de las enormes cantidades de lodos de depuradora son cada día más complicados, debido a las estrictas condiciones que impone la legislación vigente.

Las previsiones en cuanto a la producción de lodos de depuradora apuntan a que en los próximos ocho años ésta se duplicará, al entrar en vigencia la nueva legislación medioambiental [QUERALT, 1998], que traerá como consecuencia un aumento en el número de plantas y en las exigencias de tratamiento. En Europa, en 1992, la producción de lodos de depuradora era de unos 7 millones de toneladas de lodo seco, de las cuales aproximadamente un 30% se empleaba en agricultura, un 50% se llevaba a vertedero, un 14% se incineraba y el 6% restante se vertía al mar. En España, las estaciones depuradoras generaron, en 1996, 450.000 toneladas de lodos (ms). De cumplirse las previsiones de instalación de nuevas plantas en las distintas comunidades autónomas, la producción total de lodos será del orden de 2.7 millones de toneladas anuales, lo que constituirá un grave problema, que además tenderá a acentuarse en los próximos años.

1.1.2. TRATAMIENTOS EMPLEADOS EN LA DEPURACIÓN DE EFLUENTES

El lodo, fango o biosólido, se genera durante el tratamiento de las aguas residuales. Se entiende por agua residual “aquella que surge de la combinación del agua utilizada como transporte de residuos procedentes de zonas residenciales, institucionales, comerciales e industriales, junto con el agua procedente del subsuelo, agua superficial o agua de precipitaciones” [WERTHER, 1999].

El agua residual puede contener ciertos compuestos no deseados, entre los que se incluyen orgánicos (proteínas, carbohidratos, grasas y aceites), inorgánicos (nitrógeno contenido sobre todo en urea y en proteínas) y sustancias tóxicas, así como microorganismos patógenos.

Algunos parámetros característicos de las aguas residuales urbanas se recogen en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 *Parámetros característicos de aguas residuales urbanas* [MC GHEE, 1991]

	Débil	Media (mg L ⁻¹)	Fuerte
Sólidos en suspensión totales	100	200	350
Sólidos en suspensión volátiles	75	135	210
DBO ₅	100	200	400
DQO	175	300	600
N-amoniaco	5	10	20
N-orgánico	8	20	40
P-PO ₄	7	10	20

Las aguas residuales no pueden ser almacenadas o vertidas sin haber sido tratadas adecuadamente. A continuación se mencionan algunos de los motivos que hacen necesario su tratamiento; en primer lugar, la descomposición biológica de la materia orgánica en las aguas residuales

consume oxígeno y reduce la cantidad disponible para el desarrollo de la vida acuática; la descomposición también produce gran cantidad de gases malolientes. En segundo lugar, el número de microorganismos patógenos presentes en dichas aguas constituye un peligro para la salud de los seres humanos. En tercer lugar, contienen un determinado número de compuestos tóxicos como metales pesados, que pueden ser perjudiciales para la flora y la fauna. Finalmente, la presencia de fosfatos y nitrógeno puede originar un crecimiento incontrolado de plantas acuáticas.

Existen leyes que regulan la calidad de los efluentes resultantes de las plantas de tratamiento. Para alcanzar los límites establecidos por dichas leyes, una estación depuradora de aguas residuales debe emplear tres etapas de tratamiento: mecánica, biológica, y una tercera para la eliminación de nitrógeno y fósforo.

La primera etapa, que incluye varios tipos de tratamientos mecánicos, proporciona una clarificación previa. El agua procedente del alcantarillado pasa a través de cribas tipo pantalla, donde se separan los sólidos de gran tamaño. Después, en tanques de sedimentación, se separan los sólidos fácilmente sedimentables y los más ligeros. En esta etapa se eliminan en torno a un 50-70% de los sólidos suspendidos y aproximadamente un 25-30% de DBO_5 .

En la etapa de tratamiento biológico, se lleva a cabo la coagulación y posterior eliminación de los sólidos no sedimentables, así como la estabilización de la materia orgánica mediante el uso de bacterias y microorganismos. Los microorganismos convierten la materia carbonosa coloidal y disuelta en diversos gases y tejidos celulares, los cuales, al poseer una densidad ligeramente superior a la del agua pueden ser eliminados fácilmente por sedimentación.

En la tercera etapa de tratamiento, tiene lugar la eliminación de fósforo y nitrógeno. La eliminación de nitrógeno puede ser llevada a cabo por dos vías: nitrificación y desnitrificación. El amoníaco contenido en el agua residual se oxida primeramente a nitrato (nitrificación) y después el nitrato es convertido en nitrógeno libre (desnitrificación) antes de ser eliminado. Los compuestos de fósforo pueden ser eliminados a través de precipitación química mediante el uso de aditivos, seguido de la sedimentación del lodo formado, o también a través de un tratamiento biológico; en este caso, los compuestos fosfóricos son incorporados a los tejidos celulares que son posteriormente extraídos mediante sedimentación.

1.1.3. NATURALEZA Y CONSTITUCIÓN DE LOS LODOS

La calidad del lodo bruto producido por una estación depuradora de aguas residuales urbanas depende de varios factores, como son la proporción de efluentes recibidos de origen industrial y doméstico, las distintas operaciones a las que se someten dichos efluentes, así como los pretratamientos efectuados por las industrias antes de realizar el vertido al colector.

Los principales parámetros que caracterizan a los lodos son los siguientes:

- Concentración de materia seca: influye en el tratamiento, transporte y utilización.
- Contenido en materia orgánica y elementos fertilizantes: condiciona su utilización para fines agrícolas (abono y acondicionamiento de suelos).
- Poder calorífico: es un factor importante en la incineración o combustión de estos lodos.

- Contenido en elementos tóxicos, puede limitar su utilización, o bien exigir el empleo de medidas para su eliminación.
- Contenido en patógenos: también puede condicionar su utilización.
- pH: condiciona su uso en agricultura y su caracterización como residuo tóxico y peligroso.

La Tabla 1.2 muestra la composición química característica de diferentes lodos de depuradora.

Tabla 1.2 *Composición química de lodos de depuradora* [WERTHER, 1999]

Características (ms %)	Lodos frescos		Lodos post-digestión	
	Intervalo	Valor típico	Intervalo	Valor típico
Sólidos totales	2-8	5	6-12	10
Sólidos volátiles	60-80	65	30-60	40
Grasas y aceites (sol. en éter)	6-3	-	5-20	-
Proteínas	20-30	25	15-20	18
Nitrógeno (N)	1.5-6	4	1,6-6	4
Fósforo (P ₂ O ₅)	0,8-3	2	1,5-4	2,5
Potasio (K ₂ O ₅)	0-1	0.4	0-3	1
Celulosa	8-15	10	8-15	10
Hierro (excepto sulfuros)	2-4	2,5	3-8	4
Sílice (SiO ₂)	15-20	-	10-20	-
pH	5-8	6	6,5-7,5	7
Alcalinidad (mg L ⁻¹ , CaCO ₃)	500-1.500	600	2.500-3.500	3.000
Ácidos orgánicos (mg L ⁻¹ , HAc)	200-2.000	500	100-600	200
Poder calorífico (MJ kg ⁻¹)	14-23	16.5	6-14	9

1.1.4. PRODUCCIÓN DE LODOS

La producción de lodos de EDARs ha experimentado un rápido aumento, y se espera que continúe ascendiendo en los próximos años. Este aumento se debe, fundamentalmente, tanto al incremento de las zonas que vierten aguas de desecho a las plantas de tratamiento de aguas residuales, como al creciente recrudescimiento de las leyes que regulan los vertidos de aguas residuales al mar. A ello hay que añadir el desarrollo creciente de tecnologías capaces de alcanzar mayores eficacias en el tratamiento de aguas residuales.

En 1991, en los países de la Comunidad Europea, con una población de 345 millones de habitantes, existían en funcionamiento 40.300 plantas de tratamiento de aguas residuales produciendo un total de 6.5 millones de toneladas de sólidos secos al año, lo cual supone una producción variable entre 60 y 120 g hab⁻¹ día⁻¹. Ello supuso un incremento de la producción de lodo de un 18% con respecto a 1987. Actualmente, el 79% de la población está conectada a una EDAR. Cuatro países (Francia, Alemania, Italia, y Reino Unido) producen el 84% del lodo producido en la Unión Europea, y cuentan con el 82% de las estaciones depuradoras. Alemania acapara el 41% del total, Reino Unido el 17% y Francia el 13%, al igual que Italia. Además, se prevé que la producción se incremente en 10 millones de toneladas para el año 2005 [WERTHER, 1999]. La producción de fangos en España en 1992 fue de 350.000 t año⁻¹, siendo por comunidades Madrid y Barcelona las que acaparon el 60% del total de fangos generados. El incremento se debe principalmente a la entrada en vigor de la Directiva sobre tratamiento de aguas residuales (91/171/ECC), que exige que sean tratadas las aguas de desecho de poblaciones con más de 2000 habitantes. Dicha Directiva deberá entrar en vigor en su totalidad antes del 31 de diciembre de 2005 [ALPERI, 1999].

En EEUU, se produjeron alrededor de 7 millones de toneladas de lodo seco en 1990. Si se tiene en cuenta que normalmente se almacena en forma de fango con un contenido variable de humedad, resulta una masa total que pudiera sobrepasar los 70 millones de toneladas por año [WERTHER, 1999].

Se espera que el cumplimiento de una estrategia de tratamiento de residuos y la necesidad de satisfacer la demanda creciente de agua potable desemboque en un sustancial incremento en la producción de fango en la próxima década.

1.1.5. TRATAMIENTO DE LODOS

El lodo es el producto residual de mayor volumen obtenido en el tratamiento de aguas residuales, y su procesamiento y almacenaje es posiblemente uno de los problemas medioambientales más acuciantes en la actualidad. Esto se debe a que el lodo resultante de las operaciones de tratamiento de aguas residuales se encuentra en forma de una suspensión muy diluida, la cual contiene normalmente entre un 0,25-12% de sólidos, dependiendo del proceso utilizado. Por otro lado, el lodo está compuesto en su mayoría por sustancias responsables de las características nocivas del agua residual. La línea de tratamiento de fangos intenta reducir el olor, la cantidad de los sólidos orgánicos, eliminar bacterias y microorganismos, así como reducir el contenido en agua para facilitar su manejo y disminuir su impacto medioambiental.

Las etapas en las que se puede dividir la línea de tratamiento de fangos son: operaciones preliminares, espesamiento, estabilización, acondicionamiento, desinfección, deshidratación y secado térmico.

1.1.5.1. Operaciones preliminares

Tienen como objeto conseguir un lodo homogéneo para las restantes instalaciones de tratamiento. Básicamente son: trituración, desarenado, mezcla y almacenamiento de lodos.

1.1.5.2. Espesamiento

El espesamiento es un procedimiento empleado para incrementar el contenido de sólidos del lodo, por eliminación de una parte de la fracción líquida. Se realiza normalmente por medios físicos, incluyendo sedimentación, flotación, centrifugación y filtración por gravedad.

La reducción de volumen conseguida en la etapa de concentración de lodos es beneficiosa para tratamientos tales como digestión, deshidratación, secado y combustión. Ello influye favorablemente en la capacidad de los tanques y equipo necesario, cantidad de reactivos químicos utilizados en el acondicionamiento del lodo, cantidad de calor necesario para la digestión, y cantidad de combustible auxiliar requerido para el secado térmico o para la incineración.

1.1.5.3. Estabilización

La estabilización de los lodos tiene por objeto la reducción de agentes patógenos, la eliminación de malos olores y la reducción o total eliminación de la putrefacción. La supervivencia de patógenos, el desprendimiento de malos olores y la putrefacción tienen lugar cuando los microorganismos prosperan en la fracción orgánica del lodo.

Los procedimientos más empleados en la estabilización del lodo son la digestión, la estabilización con cal, el tratamiento térmico y el compostaje.

Digestión

La digestión consiste en la conversión de la materia orgánica en un gas y un residuo estabilizado mediante tratamiento con bacterias, tanto en presencia de oxígeno (aerobia) como en ausencia de él (anaerobia). La digestión aerobia sólo puede utilizarse para tratar lodos activados, o mezclas de lodos activados y lodos primarios. Consiste en una aireación prolongada de los lodos, con lo que se consigue el desarrollo de los microorganismos aerobios hasta que se agota todo el alimento que tienen disponible, en este momento comienzan a consumir su propio protoplasma con objeto de obtener la energía necesaria para mantener las reacciones celulares.

Por otra parte, la digestión anaerobia permite una degradación de la materia orgánica importante por medio de la fermentación bacteriana productora de metano, en recinto cerrado y en ausencia de aire. En ella tiene lugar la fermentación mecánica, que debido a su poder de destrucción celular permite la eliminación de gran cantidad de materia orgánica. Existen diferentes procesos para llevar a cabo esta digestión, aunque básicamente todos coinciden en que el lodo se introduce en un tanque de digestión y se calienta hasta una temperatura óptima; el gas resultante del proceso (fundamentalmente CH_4 y CO_2), se utiliza para alimentar la caldera de calentamiento.

Estabilización con cal

En este proceso, la cal se añade al lodo no tratado en una cantidad suficiente para alcanzar un pH de 12; ello asegura un ambiente en el que no es viable la vida de microorganismos y por lo tanto no existe riesgo de putrefacción ni peligro para la salud, mientras se mantenga el pH a ese nivel.

Tratamiento térmico

Consiste en el calentamiento del lodo durante periodos cortos de tiempo y bajo presión. Consta de dos etapas de calentamiento, a 30-75°C y a 75-190°C, a una presión de 26 bar, durante unos segundos; como resultado el lodo se esteriliza y posteriormente se deshidrata en filtros de vacío o prensas hasta alcanzar un 35-40% de sólidos. Se emplea para coagular los sólidos, romper la estructura de gel y reducir la afinidad de los sólidos del lodo por el agua.

Estos métodos de estabilización son importantes, ya que condicionan las características químicas y físicas del lodo, y por tanto afectan a su posterior procesamiento. Por ejemplo, la estabilización por medio de digestión reduce la cantidad de lodo, ya que parte de la materia orgánica se desprende en forma de CH₄ y CO₂. Esto reduce el poder calorífico en torno a 17,5 MJ kg⁻¹ para el lodo no tratado y a 10,5 MJ kg⁻¹ para el lodo de digestión. Sin embargo, presenta ventajas tales como facilidad de manejo o almacenamiento provisional en los digestores. La estabilización con cal provoca un aumento del volumen del lodo y además un descenso de su poder calorífico. El tratamiento térmico reduce considerablemente la cantidad de fango, sin embargo parte de la materia orgánica disuelta, así como cierta cantidad de metales pesados y NH₃ retornan al efluente tratado. En la Unión Europea, el 50% de las plantas de tratamiento de aguas emplean digestión anaerobia, el 18% digestión aerobia, y el 4% estabilización con cal, mientras que el 24% de las plantas no utilizan ningún tipo de estabilización.

1.1.5.4. Acondicionamiento

El lodo se acondiciona para mejorar sus características para el deshidratado. Los dos métodos más comúnmente utilizados para el acondicionamiento son la adición de productos químicos y el tratamiento térmico.

Acondicionamiento químico

El acondicionamiento químico coagula los sólidos del lodo y libera el agua que llevan. Los productos químicos más empleados son cloruro férrico, cal, sulfato de aluminio y polímeros orgánicos (polielectrolitos). Éstos se mezclan en un tanque con el lodo a tratar, normalmente en forma líquida; la dosificación y el modo de operación depende de las propiedades del lodo a tratar y de los sistemas de deshidratado que se vayan a emplear. Con este tratamiento se puede reducir la humedad del lodo (90 a 99%) a una humedad del 65 al 85%, dependiendo de la naturaleza de los sólidos tratados.

Acondicionamiento térmico

El acondicionamiento térmico consiste en un calentamiento bajo presión en torno a 200°C durante aproximadamente media hora, obteniéndose así un material con muy buenas características para su posterior deshidratación, además de prácticamente esterilizado.

1.1.5.5. Deshidratación

El efecto de la humedad en el volumen del lodo es enorme, y las técnicas de manipulación del mismo se fundamentan directamente en reducir el contenido en humedad y consecuentemente el volumen del lodo a tratar. Existe una gran cantidad de métodos o de técnicas que se pueden emplear para el deshidratado de los lodos, entre las que destacan los filtros de vacío, filtros de bandas, filtros prensa, lechos de secado y lagunas.

Secado natural

En este caso la deshidratación depende de la evaporación y filtración naturales. Es el caso de las llamadas *eras de secado*, en las que se extiende el fango en una capa de 20-30 cm, se deja secar al aire y al sol, retirando el fango de las eras una vez seco. Las eras disponen de un equipamiento de

tubos porosos laterales que deben estar colocados correctamente y cubiertos de grava, ya que la mayor parte del agua se filtra en el suelo.

Deshidratación mecánica

- Filtro de bandas

Este sistema utiliza bandas continuas montadas horizontalmente, sobre las que se descarga el lodo que se pretende deshidratar. Se trata del medio de deshidratación más comúnmente utilizado hoy en día.

- Filtros de vacío

Se reduce el contenido de humedad hasta un 15-25%, gracias a la aplicación de vacío a través de un filtro, con lo que el fango pasa a tener la consistencia de una torta húmeda. El funcionamiento y necesidades energéticas son similares al filtro de bandas.

- Filtros prensa

Se fuerza la evacuación del agua presente en el fango mediante la aplicación de una presión elevada. Consisten en una serie de placas rectangulares ranuradas a ambos lados y enfrentadas entre sí en posición vertical sobre un bastidor. Se ajusta una tela sobre cada placa y éstas se mantienen juntas con una fuerza suficiente para que se adhieran herméticamente y puedan así resistir la presión aplicada en el proceso de filtración.

- Centrifugación

Este proceso, muy utilizado en la industria para separar líquidos de diferente densidad y espesar fangos o separar sólidos, es también aplicable a la deshidratación de lodos.

Secado térmico

El secado térmico [METCALF, 1989] es una operación en la que se reduce el contenido de agua del lodo por evaporación. El objetivo del secado térmico es la eliminación de la humedad del lodo para que se pueda incinerar o quemar de forma eficiente o para utilizarlo como fertilizante. En el caso de su utilización como fertilizante, el secado permite su trituración, además de reducir su peso y evitar que continúe la acción biológica. El contenido en humedad de los lodos secos es inferior al 10%.

Existen varios sistemas para realizar el secado del lodo, tales como el secado instantáneo, el secado por pulverización, los hornos rotatorios y los hornos de bandejas múltiples.

1.1.6. GESTIÓN DE LODOS

Generalmente, la selección del mejor método de almacenamiento del fango obtenido en una planta de tratamiento de residuos comienza por identificar el destino final más seguro desde el punto de vista medioambiental; esto da una idea del tipo de tratamiento requerido. Los métodos más comunes de tratamiento o almacenamiento de fango son: aprovechamiento como fertilizante, depósito en suelos, vertido al mar e incineración.

1.1.6.1. Aplicación de biosólidos como fertilizante

Los residuos de las aguas de desecho municipales pueden ser depositados en el suelo y así servir como fertilizante, o para acondicionamiento del mismo. Basándose en su contenido en nitrógeno y fósforo, el fango muestra unas buenas propiedades como fertilizante. Este uso final del lodo presenta ciertas ventajas, como el retorno de materia orgánica al bio-ciclo. El fango puede así sustituir la utilización de fertilizantes artificiales, cuya producción requiere un consumo considerable

de energía. La aplicación de fango en agricultura supuso en el año 1992 el 60% del fango producido en Francia, el 54% en Dinamarca, el 50% en España, el 44% en el Reino Unido y el 26% en EEUU [WERTHER, 1999].

Sin embargo, el acondicionamiento del suelo con biosólidos ha sido cuestionado, debido a la presencia de metales pesados en el lodo. Se sabe que los lodos procedentes de plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas presentan un contenido en metales pesados superior al existente en la mayoría de los suelos destinados a usos agrícolas y ganaderos. Esto supone que la adición reiterada de lodos a estos suelos puede incrementar la concentración de metales pesados en los mismos, y, por lo tanto, ser transferidos al ser humano a través de plantas y animales.

La Directiva 86/278/CEE del 12 de junio de 1986, controla el uso de fango en agricultura por dos vías:

- Considerando el contenido en elementos potencialmente tóxicos (PTE) del suelo susceptible de ser acondicionado por biosólidos.
- Regulando la aplicación de lodos al suelo para garantizar que la acumulación de metales pesados no exceda los límites permitidos por la legislación.

La Directiva de la Comunidad Europea presenta cierta flexibilidad y esto ha llevado a la mayoría de los países a establecer sus propios límites.

1.1.6.2. Evacuación del lodo por depósito en el suelo

La evacuación del lodo mediante depósito en el suelo, sigue siendo mayoritaria en muchos países desarrollados. Aproximadamente un 40% del lodo producido en la Unión Europea se almacena en lugares habilitados al efecto. Por ejemplo, en Grecia, Luxemburgo e Italia, el 90, 88, y 85%, respectivamente, de la producción total de lodos se deposita por este método.

En EEUU, el 48% del lodo producido en 1990 se depositó en vertederos [WERTHER, 1999].

Existen dos métodos de evacuación por esta vía: co- y monoevacuación. Aunque la co-evacuación con otros residuos municipales es viable, la monoevacuación es el método más común. Sin embargo, aunque actualmente es una de las salidas más utilizadas, su futuro es incierto. Entre sus mayores problemas cabe destacar las pobres características físicas y mecánicas del lodo, lo cual entraña dificultades de manejo y baja estabilidad. Es preferible, por tanto, que el fango destinado a vertidos sea sometido a tratamientos de estabilización y deshidratación, para evitar así emisiones gaseosas, mal olor y filtraciones de agua al suelo. Debido a todos estos problemas, en algunos países existe una tendencia hacia el establecimiento de limitaciones en las propiedades físicas del fango destinado a almacenamiento. Por ejemplo, en Alemania, el fango ha de tener un contenido mínimo en materia seca del 35% para poder ser depositado en vertederos. Esto incrementa el volumen del lodo, al incluir aditivos para alcanzar el contenido de materia sólida requerido. Otro problema que se plantea es que las zonas destinadas a estos fines presentan una capacidad reducida y las áreas susceptibles de albergar zonas nuevas son limitadas. Por todo ello, esta alternativa de evacuación de lodos por vertido está dejando de ser rentable en comparación a otras, como la incineración. En la Tabla 1.3 se presenta un estudio comparativo del coste de los distintos métodos de evacuación del fango.

Tabla 1.3 *Evolución del coste de evacuación del fango con un 35% de materia seca*
[WERTHER, 1999]

Año	Vertido (€ /t)	Deshidratación, endurecimiento y vertido (€ /t)	Deshidratación, incineración y vertido (€ /t)
1980	10-29	20-50	100-150
1985	39-98	40-80	120-160
1990	50-293	90-170	150-230
1991	137-351	100-210	170-290
1992	195-878	130-480	200-500

1.1.6.3. Vertido del lodo al mar

En Europa, el vertido de fango al mar se practicaba en 1992 en tres países, Irlanda (35%), Reino Unido (30%) y España (10%). Esta forma de evacuación era controlada, siguiendo ciertas directrices, y con ciertas licencias sujetas a legislación nacional la cual tenía en cuenta la cantidad y calidad del lodo y la naturaleza de la zona donde sería depositado. En Europa, no se lleva a cabo vertido de lodo al océano desde el 31 de diciembre de 1998, fecha en que entraron en vigor los acuerdos de la Conferencia del Mar del Norte.

1.1.6.4. Incineración de lodos

Dadas las limitaciones con que cuentan las vías de evacuación anteriormente descritas, la alternativa de la incineración se prevé como interesante en el futuro. La incineración del lodo presenta una serie de ventajas que no se encuentran en otros métodos de tratamiento, tales como la reducción del volumen del lodo hasta un 90%, la estabilización mediante transformación en cenizas y la destrucción térmica de los constituyentes orgánicos contaminantes. Además, el poder calorífico del lodo seco es del

mismo orden que el del carbón vegetal y por lo tanto se puede aprovechar esta energía a través de la incineración. En grandes núcleos urbanos, donde se producen importantes cantidades de aguas residuales, la falta de espacios adecuados para su vertido hace que la incineración sea un método de evacuación atractivo. En los últimos años se han desarrollado mejoras tecnológicas considerables en los procesos de incineración. Las técnicas actualmente disponibles para el control de emisiones gaseosas, así como los costes del proceso, hacen que esta alternativa llegue a ser competitiva con otros métodos de evacuación. De hecho, se considera que la incineración es la única solución posible a los crecientes inconvenientes que presentan otras alternativas de evacuación.

Actualmente, el 24% del lodo producido en Dinamarca, el 20% en Francia, el 15% en Bélgica y el 14% en Alemania se tratan mediante incineración.

1.1.6.5. Perspectivas de futuro en la gestión de lodos

La Tabla 1.4 resume las rutas de evacuación de lodos empleadas en los países de la Unión Europea en 1992. Se trataron un total de 6.5 millones de toneladas de lodo seco, del cual un 37% fue reciclado, un 40% depositado en vertederos, un 11% incinerado, un 6% vertido al mar y el resto se evacuó siguiendo otras vías. Por países, destaca que Francia, Dinamarca, España y el Reino Unido prefirieron el acondicionamiento como fertilizante, mientras que el resto utilizaron mayoritariamente el almacenamiento en vertederos. Este método es el más común en Grecia y Luxemburgo, mientras que la aplicación de la normativa de prohibición de vertidos al mar afecta principalmente al Reino Unido, Irlanda y España.

Tabla 1.4 *Rutas de evacuación de lodos en los países de la UE en 1992*
[WERTHER, 1999]

País	Agricultura	Vertedero	Incineración	Mar	Otras rutas
	(%)				
Alemania	27	54	14	0	5
Bélgica	29	55	15	0	1
Dinamarca	54	20	24	0	2
España	50	35	5	10	0
Francia	60	20	20	0	0
Grecia	10	90	0	0	0
Holanda	26	50	3	0	20
Irlanda	12	45	0	35	8
Italia	33	55	<1	0	11
Luxemburgo	1	88	0	0	0
Portugal	30	60	0	0	10
Reino Unido	44	8	7	30	11
Total	37	40	11	6	6

Para el año 2005 se prevé que el almacenamiento en vertederos, que actualmente es la técnica más utilizada, descienda por debajo de otras rutas como la incineración o el uso como fertilizante, debido a la escasez de suelo para vertidos, al coste más elevado, a una legislación más restrictiva, y la tendencia a promocionar el reciclaje. La Figura 1.1 muestra la evolución de las técnicas de gestión de fangos prevista para el año 2005.

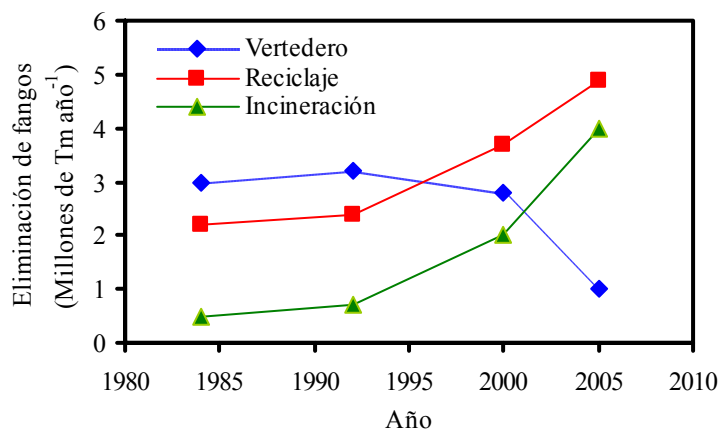


Figura 1.1 Evolución de la eliminación de fangos en la UE prevista para el año 2005 [WERTHER, 1999]

1.2. PIRÓLISIS DE FANGOS. ALTERNATIVA A LOS MÉTODOS TRADICIONALES DE EVACUACIÓN

En los apartados anteriores se ha hecho una breve descripción de las distintas alternativas de gestión, concluyendo que la incineración es una alternativa muy prometedora, como consecuencia de que se consiguen importantes reducciones de volumen. Sin embargo, la incineración también presenta desventajas, por ejemplo los elevados costes derivados del tratamiento de los efluentes gaseosos inherentes al proceso de incineración, principalmente NO_x, SO₂, y dioxinas. Por otro lado, la gestión del residuo sólido resultante plantea inconvenientes ya que contiene metales pesados fácilmente lixiviables, susceptibles de ser traspasados a las aguas subterráneas. También es necesario tener en cuenta que los lodos presentan unos contenidos en humedad que oscilan entre el 60 y el 90%, por lo que se requiere gran cantidad de energía en el secado. Todo esto justifica el hecho de que se investiguen nuevos procesos de tratamiento de los fangos. Entre ellos, la pirólisis de lodos se destaca como una alternativa viable de evacuación, ya que consigue una estabilización del contenido orgánico del

lodo; también presenta la ventaja de concentrar los metales pesados en el seno de una matriz carbonosa (residuo sólido carbonoso), lo que hace que sean más resistentes a la lixiviación que en el caso de las cenizas de incineración [CABALLERO, 1997]. Además, la pirólisis se lleva a cabo en ausencia de oxígeno y a unas temperaturas no muy elevadas, por lo que se limitan las emisiones gaseosas contaminantes al medio y, sobre todo, se generan una serie de productos sólidos, líquidos y gaseosos con valor añadido [CHIANG, 1987].

La pirólisis de lodos es un proceso de tratamiento térmico en ausencia de oxígeno, entre 500 y 1000°C, que provoca la descomposición de la materia orgánica de los sólidos en tres fracciones: gas de pirólisis; aceite de pirólisis, con ácidos orgánicos y agua; y un residuo compuesto por material carbonizado (char) y cenizas [KASAKURA, 1982].

La descomposición pirolítica de lodos ha sido estudiada a escala de laboratorio por diversos investigadores, que han utilizado fundamentalmente el análisis termogravimétrico con objeto de establecer o indagar en los diversos mecanismos de las reacciones que tienen lugar durante la pirólisis. Así, Urban y Antal [URBAN, 1982] estudiaron la descomposición de cuatro lodos diferentes, desarrollando un modelo consistente en dos reacciones competitivas que dan lugar cada una a un sólido y volátiles. Conesa *et al.* estudiaron la pirólisis de lodo post-digestión anaerobia y sin digestión, mediante termogravimetría analizando el gas resultante mediante espectrometría de masas [CONESA, 1997, 1998; CABALLERO, 1997].

Dado que la legislación en materia de emisiones gaseosas generadas tanto por industrias como por las plantas de tratamiento de residuos es cada vez más restrictiva, se hace necesario diseñar procesos que restrinjan los parámetros de emisión a estas exigencias. Existen varios métodos para eliminar las emisiones malolientes, como son la introducción de oxígeno en

exceso, la adición de productos químicos, el sellado de las zonas donde se producen las emisiones, la modificación del olor y tratamiento y recogida de los gases, siendo una combinación de varios lo que suele constituir una unidad de control de emisiones. Entre ellos destaca el uso de carbón activo como adsorbente. Este método ha sido descrito como el más seguro y sencillo de todos los sistemas de control diseñados hasta el momento; sin embargo, la principal desventaja radica en el elevado coste del carbón activo. Varios estudios apuntan a que el residuo sólido resultante de la pirólisis de materiales carbonosos residuales puede usarse potencialmente para eliminar NO_x, gases ácidos u orgánicos de las corrientes gaseosas [LU, 1996a, 1996b, 1991; JEYASEELAN, 1996]. Con respecto al estudio de las características texturales del residuo sólido de la pirólisis de lodos de depuradora, Lu *et al.* [LU, 1995a, 1997b; 1996a] estudiaron la influencia de las distintas variables de operación durante el proceso de pirólisis sobre el desarrollo textural de los carbonizados. Por otra parte, varios autores llevaron a cabo una activación química estudiando la influencia de estas variables en las características texturales del sólido resultante y asimismo probaron la capacidad de adsorción mediante TGA [LU, 1996b].

Por otro lado, la fracción líquida resultante de la pirólisis de residuos puede ser aprovechada como combustible, ya que el rendimiento oscila entre el 20 y el 36%; además, puede ser almacenada y transportada, no siendo necesario su uso en la propia planta. Existen varios estudios sobre la producción de “fuel-oil” a partir de residuos. Entre ellos destaca un proceso alemán, en el que mediante calentamiento en atmósfera inerte a 300°C, durante 3 horas, se consigue convertir las proteínas y lípidos del lodo en aceite, y los hidratos de carbono pasan a formar parte del residuo sólido; los heteroátomos C-S, C-N, C-P, C-O se rompen, pero no así los enlaces C-C, dando lugar, por tanto, a una mezcla de hidrocarburos con composición y

poder calorífico semejante al gas-oil; además este proceso es autosuficiente energéticamente si se parte de lodo seco [PISKORZ, 1986; BRIDLE, 1982].

La pirólisis de fangos da lugar a una fracción gaseosa tanto mayor cuanto mayor es la temperatura final [GARCÍA, 1992], y con unos rendimientos que oscilan entre el 40 y el 50% [CABALLERO, 1997]. Existen varios estudios que se centran en el análisis de los gases que se desprenden de la pirólisis de lodos por distintos métodos. Conesa *et al* establecen que la técnica TG-MS es adecuada para la caracterización de los productos gaseosos de la degradación térmica de diversos materiales [CONESA, 1998]. También se ha utilizado la cromatografía de gases para analizar la fracción volátil no condensable [CABALLERO, 1997; GARCÍA, 1992].

Todos los trabajos mencionados anteriormente hacen referencia a la pirólisis de fangos en hornos de lecho fijo y fluidizado, utilizando las tecnologías tradicionales. Sin embargo, actualmente se está extendiendo el empleo de la energía microondas aplicado a pirólisis de materiales carbonosos como biomasa [KRIEGERBROCKETT, 1994], carbón [MONSEF-MIRZAI, 1995], aceite de pizarras bituminosas [CHANAA, 1994; EL HARFI, 2000] o residuos orgánicos [KENNETH, 1995]. La pirólisis con energía microondas ofrece la ventaja de que es un tratamiento mucho más rápido, logrando secar y pirolizar el fango en una sola etapa y empleando tiempos muy cortos. Los fangos de depuradora son materiales con un factor de absorción de microondas pequeño, por lo que los tratamientos con energía microondas solo consiguen llevarlos a sequedad. Sin embargo, la pirólisis con este tipo de energía es posible si el material de partida se mezcla con un captador de microondas adecuado como puede ser carbón [MONSEF-MIRZAI, 1995] u óxidos metálicos [CHANAA, 1994].

1.3. PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO

Dada la problemática que presenta la gestión de los fangos de depuradora, se ha planteado como *objetivo principal* de este trabajo el estudio de la viabilidad de la aplicación de la pirólisis en horno microondas, como alternativa a los procesos tradicionales de gestión de lodos procedentes de EDAR's, con el fin de lograr la valorización de los mismos. Para llevar a cabo este objetivo general se han establecido una serie de *objetivos específicos*:

- Puesta a punto de una metodología experimental, a escala de laboratorio, que permita llevar a cabo la pirólisis de lodos secos de EDARs en horno eléctrico convencional, así como la recogida de las fracciones generadas (sólidos, líquidos y gases) para su caracterización.
- Estudio del efecto de las variables de operación (temperatura final y velocidad de calentamiento) sobre las características físico-químicas de los productos resultantes.
- Análisis de las características texturales del residuo sólido, abordando la posibilidad de desarrollo de las mismas mediante activación física con CO₂.
- Utilización de la energía microondas aplicada al secado de fangos. Puesta a punto del protocolo experimental y análisis de parámetros que permitan la optimización del proceso.
- Aplicación de la energía microondas a la pirólisis de fangos húmedos. Estudio de la influencia de la composición del fango de partida y de las condiciones de operación en las características de los productos sólidos, líquidos y gases.

- Estudio comparativo de la pirólisis de fangos en horno eléctrico y con energía microondas. Con una caracterización exhaustiva de las fracciones resultantes, de cara a su posterior utilización o depósito en vertedero.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. PIRÓLISIS DE LODOS

En el Apartado 1.2 se presentó la pirólisis de lodos como una alternativa viable a los métodos tradicionales de evacuación. En el presente trabajo se han estudiado, con fines comparativos, dos alternativas de calentamiento para llevar a cabo la pirólisis de lodos: convencional, en horno eléctrico, y calentamiento por microondas. A continuación, se describen el fundamento y la metodología experimental seguida en cada caso.

2.1.1. MÉTODOS CONVENCIONALES. HORNO ELÉCTRICO

La Figura 2.1 muestra un esquema del dispositivo experimental empleado en las pirólisis de los lodos empleando energía eléctrica convencional. Se ha utilizado un horno de tipo modular, cilíndrico y horizontal, con una potencia de 1.450W. La temperatura máxima de trabajo es de 1.100 °C. Las distintas rampas de calentamiento se consiguieron con un controlador de temperatura tipo PID.

Para llevar a cabo el calentamiento, las muestras de los distintos fangos se introducen en un reactor tubular de cuarzo, de 400 mm de longitud y un diámetro interior de 30 mm. Por la boca del reactor se hace pasar He ($100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) durante 15 minutos, seguidamente se introduce el reactor y se procede a un calentamiento controlado, disminuyendo el flujo de gas de inertización a $15 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. El reactor posee una salida lateral que permite el escape de volátiles generados durante el proceso. Estos volátiles son condensados en frascos lavadores sumergidos en baños refrigerantes situados a la salida del tubo de cuarzo. Con el objeto de conseguir una mayor cantidad de volátiles condensables, se añadieron 50 mL de diclorometano a cada frasco lavador. Completando el dispositivo experimental, se colocó una válvula de tres vías después del tercer frasco lavador, que permite la recogida de gases a distintas temperaturas en ampollas de vidrio de 250 mL llenas de agua. Estas ampollas están provistas de llave de cierre y septum, lo

que permite la utilización de jeringas para el posterior análisis cromatográfico de los gases. Al entrar, los gases desplazan el agua, consiguiéndose así su recogida sin entrada de aire. Una vez realizado el experimento, se enfría el reactor hasta temperatura ambiente manteniendo la atmósfera de helio.

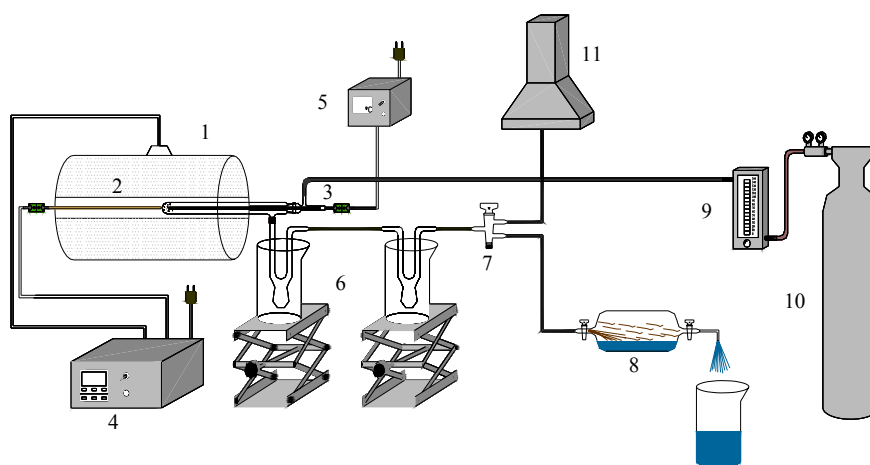


Figura 2.1 Diagrama del dispositivo experimental de pirólisis: (1) Horno tubular horizontal, (2) Reactor de cuarzo, (3) Termopar, (4) Controlador PID, (5) Medidor de temperatura, (6) Condensadores, (7) Válvula de 3 vías, (8) Ampolla de recogida de gases, (9) Rotámetro, (10) Botella de N₂, (11) Extractor.

La masa de fango introducida en el reactor es aproximadamente 20 g, distribuida homogéneamente en el interior del reactor, de manera que la superficie libre de la muestra sea la máxima posible. Para llevar a cabo la pirólisis de fangos secos, se seleccionaron tres temperaturas de trabajo y dos rampas de calentamiento, detalladas en el Apartado 4.1. Para la pirólisis de fangos húmedos, la temperatura de trabajo se seleccionó en función de la temperatura media obtenida en los experimentos de pirólisis en horno microondas y la rampa de calentamiento fue la máxima posible, con objeto

de simular las condiciones del calentamiento de los fangos con energía microondas.

2.1.2. APLICACIÓN DE LAS MICROONDAS

Las microondas son una radiación electromagnética no ionizante que ocupa en el espectro electromagnético una banda de frecuencias que abarca desde 300 MHz hasta 300 GHz, limitada por un lado por el infrarrojo lejano y por el otro por las radiofrecuencias, con longitudes de onda que van desde 1 m hasta 1 mm [HAQUE, 1999].

Frecuentemente, se emplea en el campo de las microondas el término calentamiento dieléctrico como sinónimo de calentamiento en microondas, sin embargo, estos términos tienen connotaciones distintas. Así, aunque los principios de calentamiento y secado son iguales en ambos casos, existen diferencias tanto en las frecuencias a las que se producen como en los equipos y métodos de generación de las ondas correspondientes [ARUN, 1995].

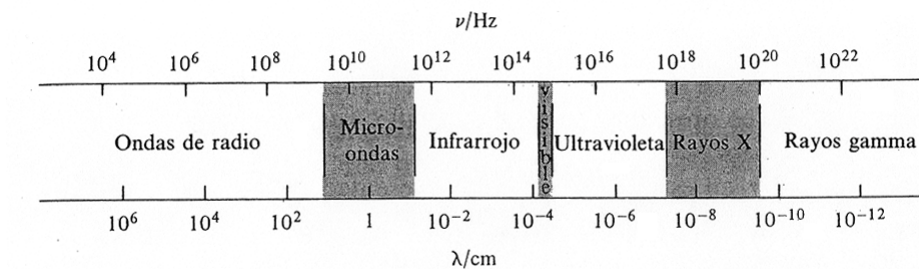


Figura 2.2 *Espectro electromagnético* [LEVINE, 1994].

El término calentamiento dieléctrico se puede aplicar a todas las frecuencias que comprenden las ondas de radio, las microondas y el infrarrojo; sin embargo, es aceptado generalmente que el calentamiento dieléctrico se produce a frecuencias entre 1 y 100 MHz, mientras que el

calentamiento en microondas ocurre a frecuencias entre 300 MHz y 300 GHz. De este modo, hay una diferencia importante en las longitudes de onda, que en el calentamiento dieléctrico se extienden hasta muchos metros, mientras que para las microondas se encuentra en el intervalo de 1 mm a 1m, lo cual puede influir en las aplicaciones de las mismas [ARUN, 1995].

Con el fin de evitar perturbaciones en las telecomunicaciones, la utilización del espectro electromagnético se encuentra restringida, tanto con respecto a las frecuencias susceptibles de ser utilizadas, como a la anchura de su banda, por diversos organismos internacionales como UIT (Unión Internacional de Telecomunicaciones), URSI (Unión Radiocientífica Internacional) y CEI (Comisión Electrotécnica Internacional) [THUÉRY, 1992].

Así, mediante acuerdos internacionales, se han reservado diversas bandas de frecuencia del espectro para las denominadas utilizaciones ISM (Industrial, Scientific and Medical), siendo el UIT el organismo encargado de realizar el reparto de las frecuencias. El Reglamento de Radiocomunicaciones (RR) ha dividido el mundo en tres regiones [THUÉRY, 1992]:

- Región 1: Europa, África, Península Arábig, Turquía, Oriente Medio (excepto Irán), parte siberiana de la antigua URSS y Mongolia.
- Región 2: América del Norte y del Sur.
- Región 3: Resto del mundo.

La Tabla 2.1 recoge las frecuencias asignadas por el UIT para usos ISM sin restricciones, es decir, en régimen de simple declaración.

Además de las bandas de frecuencia de la Tabla 2.1, existen otras bandas que se pueden usar con una autorización especial de la

administración competente y previo acuerdo con los servicios de radio y comunicación que puedan verse afectados. Estas bandas de frecuencia se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.1 *Frecuencias designadas por el UIT para aplicaciones industriales, científicas y médicas sin restricción* [ARUN, 1995]

Banda de frecuencias (MHz)	Frecuencia central (MHz)
13,553-13,567	13,56
26,957-27,283	27,12
40,66-40,70	40,68
902-928	915 (*)
2400-2.500	2.450
5.725-5.875	5.800
24.000-24.250	24.125

(*) Banda utilizable sólo en la Región 2

Tabla 2.2 *Frecuencias designadas por el UIT para aplicaciones industriales, científicas y médicas con restricción* [ARUN, 1995]

Banda de frecuencias (MHz)	Frecuencia central (MHz)
6,765-6,795	6,78
433,05-434,79	433,92 (*)
61.000-61.500	61.250
122.000-123.000	122.500
244.000-246.000	245.000

(*) Banda utilizable sólo en la Región 1

Como se observa en las tablas, algunas de las frecuencias son específicas para ciertos países. La banda de frecuencias más usada en Europa es aquella cuya frecuencia central se sitúa en 2.450 MHz.

2.1.2.1. Microondas: ondas electromagnéticas

Como toda radiación electromagnética, las microondas se pueden representar adecuadamente como un campo eléctrico y otro magnético con oscilaciones sinusoidales en ángulo recto de uno respecto a otro, siendo ámbos perpendiculares a la dirección de propagación de la onda. La Figura 2.3 es la representación de un haz individual de radiación electromagnética polarizada en el plano, es decir, que todas las oscilaciones tanto del campo eléctrico como del magnético están en un solo plano [SKOOG, 1995].

Todas las ondas electromagnéticas se caracterizan por su longitud de onda (λ) y su frecuencia (ν), mostradas en la Figura 2.4. El producto de frecuencia por la longitud de onda da la velocidad de propagación de la onda [SKOOG, 1995]:

$$\nu_i = \nu \lambda_i \quad (2.1)$$

donde, ν es la frecuencia de la radiación en ciclos por segundo y λ_i es la longitud de onda en metros por ciclo.

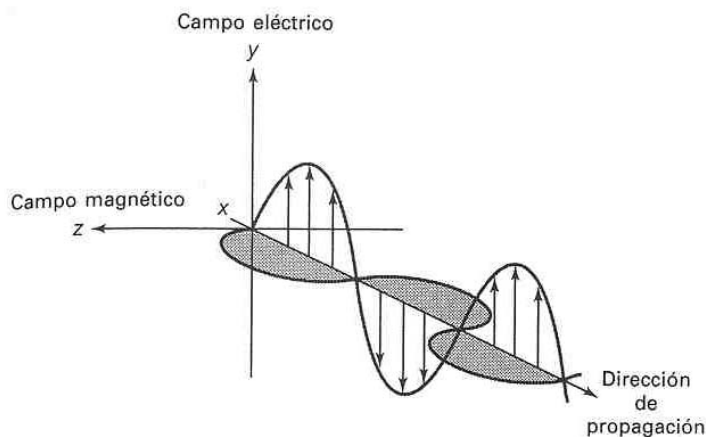


Figura 2.3 Representación de un haz de radiación monocromática, polarizada en un plano [SKOOG, 1995].

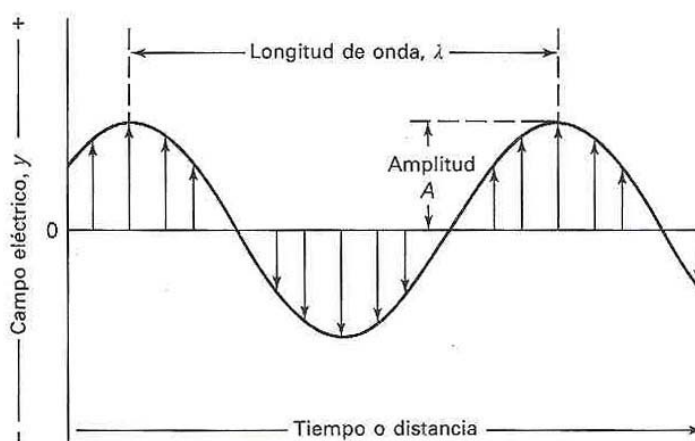


Figura 2.4 Representación bidimensional del vector eléctrico [SKOOG, 1995].

La frecuencia de un haz de radiación viene determinada por la fuente, y permanece invariante; por el contrario, la longitud de onda depende de la composición del medio que atraviesa, lo cual puede afectar a la profundidad de penetración de la onda, como se verá más adelante. Puesto que la longitud de onda cambia de un medio a otro, también lo hará la velocidad de la radiación. Todas las frecuencias de la radiación electromagnética viajan en el vacío a la misma velocidad $c = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$. La velocidad de la radiación en el aire difiere muy poco (aproximadamente un 0,03 % menos) de la velocidad en el vacío, por lo que se suele usar el mismo valor [SKOOG, 1995].

El efecto del cambio de medio en la radiación monocromática puede verse en la Figura 2.5. Otras características importantes de la radiación son su potencia P y su intensidad I . La potencia se define como la energía del haz que llega a un área dada por segundo, mientras que la intensidad es la potencia por unidad de área [SKOOG, 1995].

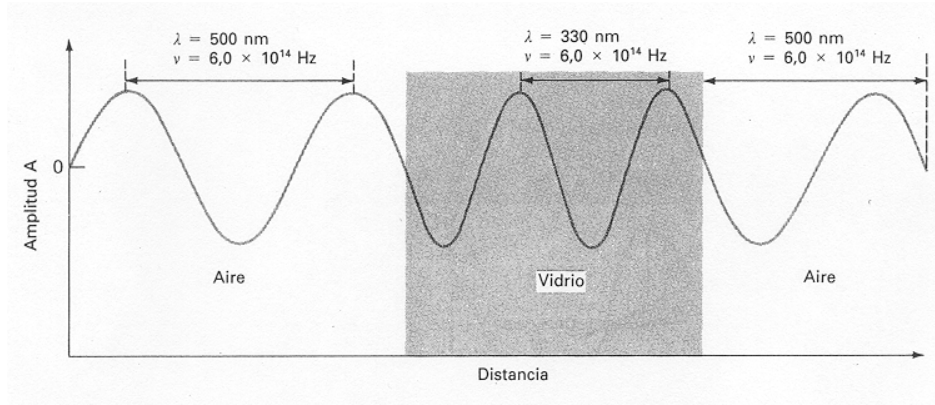


Figura 2.5 Efecto del cambio de medio en un haz de radiación monocromática [SKOOG, 1995].

Examinando con detenimiento la Figura 2.5, se observa que una onda electromagnética cambia su contenido energético y su amplitud a medida que se propaga; así, fijándose en el vector eléctrico (Figura 2.4), se comprueba que su amplitud es cero en cierto punto, luego aumenta hasta llegar a un máximo, decae nuevamente hasta cero, y vuelve a aumentar hasta llegar a un nuevo valor máximo con la polaridad contraria, antes de decaer hasta cero.

La amplitud de la onda en cualquier punto a lo largo del eje x representa la intensidad del campo eléctrico (E) o magnético (Hm), que se mide en voltios o amperios por unidad de distancia, respectivamente. Es esta oscilación de la polaridad de la onda y su decaimiento hasta cero el que causa el esfuerzo sobre iones, átomos y moléculas que es convertido en calor, de modo que cuanto mayor es la intensidad del campo, mayor será el efecto global [ARUN, 1995].

2.1.2.2. Comportamiento de los materiales bajo la acción de microondas

Es importante tener en cuenta que las microondas no son formas de calor, sino formas de energía que se manifiestan en forma de calor a través de su interacción con materiales, generando un efecto similar a que los materiales se calentaran ellos mismos.

Hay varios mecanismos para esta conversión de energía que van a depender, fundamentalmente, de las características del material con el que interacciona. Así, se pueden dividir los materiales y el modo en que interaccionan con las microondas en cuatro categorías [ARUN, 1995]:

- *Conductores*. Son materiales con electrones libres, y por tanto, con elevada conductividad eléctrica, como los metales. *Reflejan* las microondas, por lo que suelen usarse en los equipos de tratamiento en forma de aplicadores y guías de ondas para contener y dirigir las microondas.
- *Aislantes*. Son materiales no conductores eléctricamente, como el vidrio o el cuarzo. Principalmente *transmiten* las microondas, es decir, son transparentes a ellas. Por ello, se suelen usar para soportar los materiales que van a ser tratados con microondas y pueden adoptar la forma de cintas transportadoras, platos, placas, etc.
- *Dieléctricos*. Son materiales con propiedades intermedias entre conductores y aislantes que *absorben* la radiación electromagnética y la convierten en calor. Ejemplos de este tipo de materiales son agua, aceite, madera, etc.
- *Compuestos magnéticos*. Son materiales, como las ferritas, que interaccionan con la componente magnética de la onda electrónica, y por lo tanto se calientan. Se usan frecuentemente como dispositivos escudo o de choque para evitar fugas de energía electromagnética.

También pueden usarse para el calentamiento en dispositivos especiales.

Las Figura 2.6 muestra un esquema de los tipos de interacción que existen entre la materia y el campo electromagnético de las microondas [MARLAND, 2001].

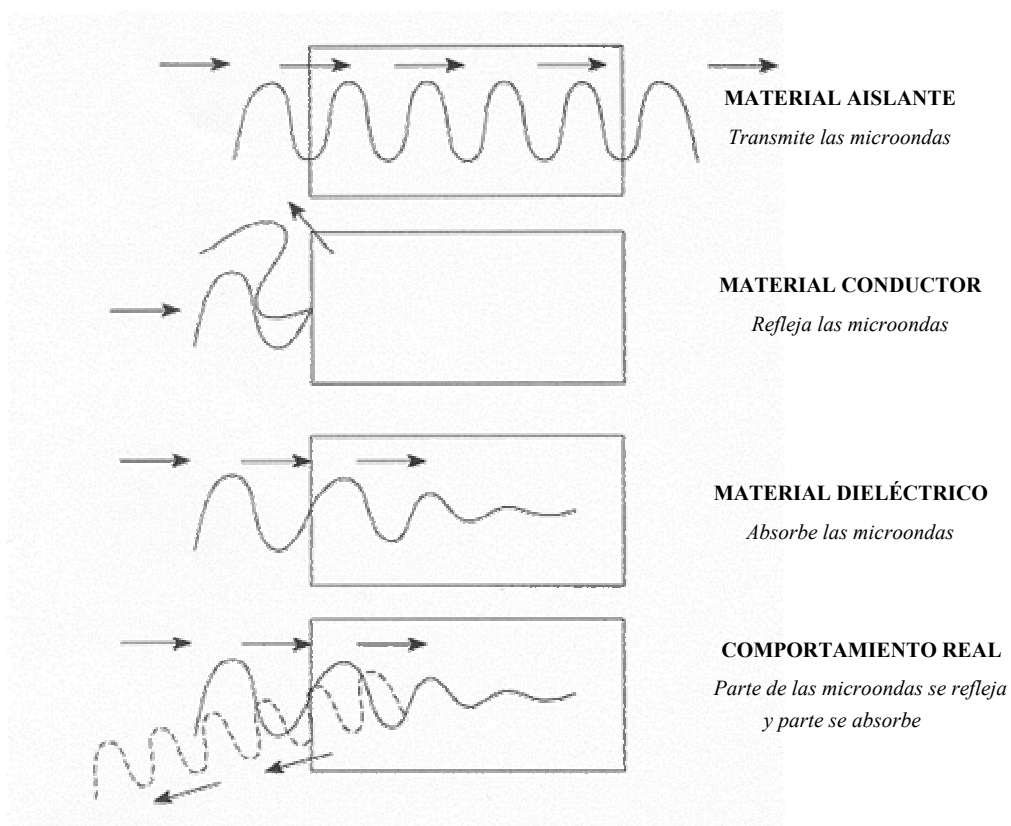


Figura 2.6 Tipos de interacción entre la materia y las microondas.

Es importante tener en cuenta que, puesto que sólo los materiales magnéticos interaccionan con la componente magnética de las microondas,

para el resto de materiales, sólo tendrá importancia en la interacción con las microondas, la componente eléctrica.

2.1.2.3. Mecanismos de calentamiento

Cuando un material dieléctrico es sometido a un campo eléctrico, se produce en él un almacenamiento de energía que va acompañado de un movimiento de cargas positivas y negativas en contra de las fuerzas atómicas y de atracción molecular. Los mecanismos fundamentales por los que se produce la conversión de energía electromagnética en otras formas de energía en materiales dieléctricos son [ZLOTORZYNSKI, 1995]:

- *Polarización electrónica*. Consiste en un realineamiento de los electrones alrededor del núcleo.
- *Polarización atómica*. Se produce por el desplazamiento relativo del núcleo debido a una desigual distribución de la carga en la molécula.
- *Polarización por orientación*. Es debida a una reorientación de los dipolos permanentes en su intento por seguir el campo eléctrico aplicado. Los dipolos se ven influenciados por el rápido cambio de polaridad del campo eléctrico. Así, aunque están normalmente orientados al azar, el campo eléctrico los empuja a alinearse. Cuando el campo eléctrico se relaja, es decir, cuando su amplitud alcanza el valor cero, los dipolos vuelven a orientarse al azar para ser empujados de nuevo a alinearse cuando la intensidad del campo eléctrico aumenta y adquiere la polaridad opuesta. Puesto que esto ocurre millones de veces por segundo, se produce una conversión de energía del campo eléctrico en energía potencial almacenada en el material, y luego, en energía térmica en el material [ARUN, 1995].
- *Polarización por carga del espacio (Efecto Maxwell-Wagner)*. Aparece en materiales que poseen electrones libres cuyo

desplazamiento está restringido por las uniones entre granos. En ellos, regiones macroscópicas del material se convierten en positivas o negativas.

Para bajas frecuencias de oscilación del campo eléctrico, todos los tipos de polarización consiguen sincronizar su orientación con la del campo aplicado, pero a medida que la frecuencia del campo aumenta, la inercia de las moléculas o de los electrones causa cierto desfase entre algunos modos de polarización y el campo.

Para los valores de frecuencia de las microondas, las polarizaciones atómica y electrónica son mucho más rápidas que la oscilación del campo, por lo que no se produce ningún desfase, de forma que estos modos de polarización no contribuyen al calentamiento dieléctrico. Sin embargo, la polarización por orientación y la polarización por carga del espacio, poseen la misma escala de tiempo que la oscilación del campo, por tanto, sí que se da un desfase entre la polarización y el campo, que conduce a una absorción de energía y a un calentamiento por el efecto Joule [ZLOTORZYNSKI, 1995].

La Figura 2.7 muestra los mecanismos de polarización descritos para materiales dieléctricos.

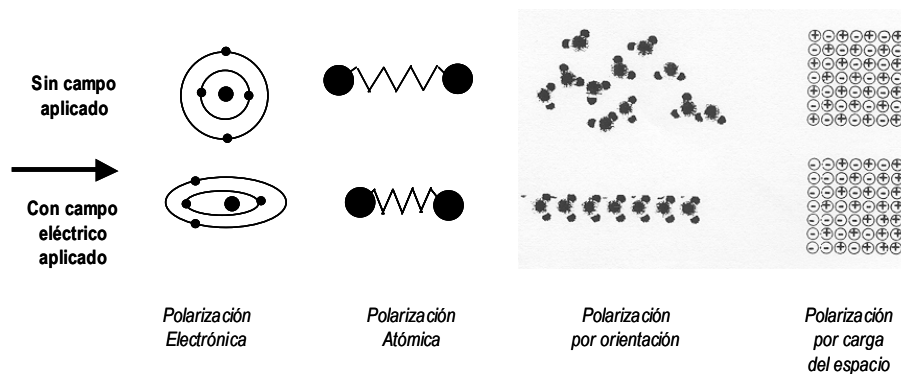


Figura 2.7 *Mecanismos de polarización en materiales dieléctricos. Adaptado de Zlotorzynski, 1995.*

Además de los mecanismos de calentamiento descritos hasta ahora, existe otro denominado *conducción iónica*, que como su nombre indica aparece en iones. Las moléculas cargadas son aceleradas cuando son sometidas a la acción de un campo eléctrico, generándose un movimiento en sentido opuesto a su polaridad. Este movimiento provoca el choque de los iones con otras moléculas no cargadas, a las que ceden parte de la energía cinética haciendo que se muevan en la misma dirección y colisionen con más moléculas. Cuando la polaridad cambia, los iones son acelerados en sentido opuesto. Puesto que esto ocurre millones de veces por segundo, se producen gran número de colisiones, y en consecuencia, hay una transferencia de energía en dos pasos: del campo eléctrico a energía cinética ordenada (en los iones), que a su vez se convierte en energía cinética desordenada que se transforma en calor.

2.1.2.4. Ventajas del calentamiento en microondas

El calentamiento con microondas ofrece numerosas ventajas sobre los métodos convencionales de calentamiento. Entre ellas destacan las siguientes:

- *Mayor rapidez de tratamiento.* Puesto que el calentamiento con microondas es un calentamiento volumétrico, no depende de la transferencia de calor por convección o conducción, que hacen el proceso más lento. Además, se evitan los tiempos de calentamiento y enfriamiento del equipo, lo cual reduce el tiempo y coste del proceso
- *Elevada eficacia energética.* Puesto que no es necesario calentar aire, ni las paredes de un horno para producir el calentamiento, sino que la energía actúa directamente sobre el material, se consigue disminuir el consumo energético.

- *Control electrónico instantáneo.* La energía microondas tiene la ventaja de que se puede aplicar y retirar de manera instantánea, lo que permite un mejor control del proceso. Además se puede regular fácilmente la intensidad del tratamiento mediante la variación de la potencia emitida, lo que también contribuye a un mejor control del proceso.
- *Equipos compactos.* Los equipos para tratamiento en microondas suelen ser de menor tamaño que los equipos convencionales de tratamiento. Esto, unido al hecho de que el calentamiento es más rápido, permite disminuir el espacio necesario para el procesamiento, lo que implica menores costes.
- *Absorción de energía selectiva.* Las diferencias de comportamiento de los distintos materiales frente a las microondas, de modo que unos son absorbentes mientras que otros son transparentes a las mismas, puede ser una gran ventaja en el ámbito industrial. Así, por ejemplo, en la industria farmacéutica se puede realizar la pasteurización de un producto directamente en el interior del envase sin que éste se vea afectado.
- *Mejoras en la calidad del producto.* Puesto que el calor se genera directamente en el interior del producto, se evita el sobrecalentamiento y endurecimiento de la superficie del material, con la consiguiente mejora en la calidad del producto.
- *Energía no contaminante.* El uso de energía microondas evita el empleo de combustibles, y por tanto, la generación de humos y desechos, por lo que no se produce contaminación “in situ” derivada de la técnica. Esto contribuye a disminuir los costes de producción, pues evita la inversión necesaria para combatir los problemas de contaminación inherentes a otros procesos convencionales.

2.1.2.5. Usos industriales del calentamiento con microondas

Industria Alimentaria

Es quizás la industria en la que su uso está más extendido, aplicándose al secado de gran cantidad de alimentos y consiguiendo reducciones del coste energético en algunos procesos de incluso el 30 %. El uso de la energía microondas en esta industria presenta la ventaja adicional de que además de realizar el proceso de secado se obtienen productos de mejor calidad desde el punto de vista de contaminación biológica [ARUN, 1995].

Industria de Materiales Cerámicos

El procesamiento de materiales cerámicos con microondas consigue reducciones importantes tanto en el tiempo de producción como en el de secado, logrando una disminución importante del consumo energético. Actualmente existe una tecnología híbrida, desarrollada por Ontario Hydro Technologies (OHT) en colaboración con la Asociación Eléctrica Canadiense, que emplea microondas y resistencias eléctricas para el procesamiento de materiales cerámicos [OHT MICROWAVE TECHNOLOGY].

Otra empresa dedicada a la fabricación de microondas industriales, Cober Electronics, ha desarrollado una tecnología paralela para el tratamiento de materiales cerámicos, que logra una sinterización muy rápida del material a temperaturas de hasta 1700 °C, produciendo un material cerámico con una microestructura fina de gran calidad. En la Figura 2.8 se muestra una fotografía del equipo industrial.



Figura 2.8 Fotografía de un microondas para el tratamiento de materiales cerámicos [COBER ELECTRONICS].

Industria de Materiales de Construcción

Actualmente se están empleando hornos microondas, que operan en continuo mediante el empleo de cintas transportadoras, en la industria de materiales de construcción. En este caso son comercializados por la empresa Linn High Therm, que ha diseñado un dispositivo híbrido que emplea energía microondas junto con aire caliente para el secado de los materiales. Este dispositivo, cuya fotografía se muestra en la Figura 2.9, opera a una potencia microondas de 70 kW y emplea para el calentamiento por aire una potencia de 24 kW. La longitud de la cinta transportadora es de 25 m y las dimensiones de la cavidad del horno 1040 x 300 mm. La cinta se mueve a una velocidad máxima de 2 m min⁻¹.



Figura 2.9 *Fotografía de un dispositivo híbrido (microondas y aire caliente) empleado en la industria de la construcción [LINN HIGH THERM].*

Industria de la Vulcanización del Caucho

La energía microondas se emplea también en la industria del caucho en combinación con otras tecnologías de secado como el secado por aire caliente y el calentamiento por infrarrojos. En la industria de la vulcanización del caucho ésta es una técnica totalmente implantada. La Figura 2.10 muestra una fotografía del equipo.

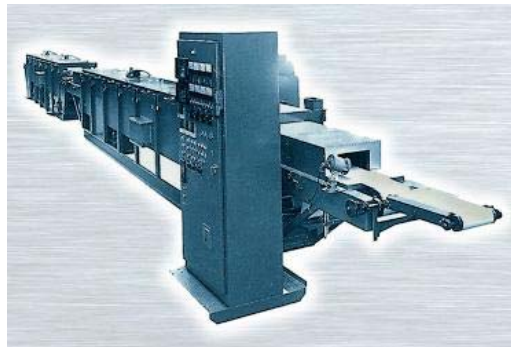


Figura 2.10 *Dispositivo empleado en la vulcanización del caucho [COBER ELECTRONICS].*

Industria Farmacéutica

Se usa especialmente en la fabricación de comprimidos granulados que posteriormente constituirán los comprimidos convencionales. La ventaja del uso de microondas es, en este caso, que se pueden realizar en una sola etapa varios procesos necesarios para la fabricación del comprimido, que son la mezcla de los componentes, la granulación, el engrasado y el secado.

Se emplea un equipo de 1200 litros de capacidad que opera a 36 kW de potencia microondas. Se ha demostrado que el equipo presenta ventajas en cuanto a seguridad de operación, limpieza, control de la contaminación, y ahorro del consumo energético, siendo los costes comparables a los sistemas empleados convencionalmente [ARUN, 1995].

Industria Textil

La empresa IMS [Industrial Microwave Systems], ha diseñado equipos para el procesamiento en continuo de materiales muy diversos, empleando su propia tecnología patentada. Entre estos equipos existe un dispositivo para el secado de materiales textiles, cuya fotografía se muestra en la Figura 2.11.

Se trata de un equipo que opera en flujo continuo, diseñado para el secado de materiales planos, y que permite reducir el contenido en humedad de agujas tubulares hasta un nivel especificado, evitando los efectos de quemado y oscurecimiento del material. Las elevadas variaciones del contenido en humedad, que alcanzan diferencias de incluso un 20 %, no impiden un secado efectivo del material, consiguiendo mejoras en la productividad y en el rendimiento de los procesos. Además, se consigue disminuir el número de equipos de secado necesarios y el coste de la mano de obra se reduce también significativamente.

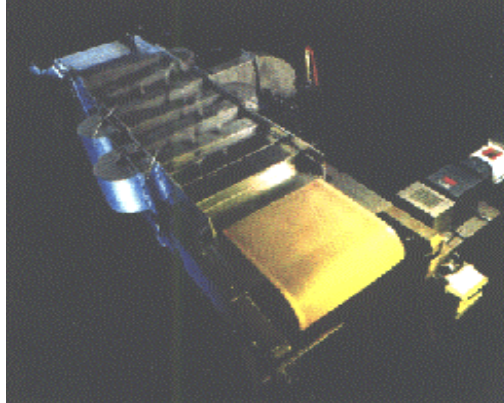


Figura 2.11 *Equipo microondas para el tratamiento de materiales textiles.*

Tratamiento de Materiales de Desecho

Existen equipos industriales de tratamiento de lodos cuyo principal objetivo es conseguir la reducción del contenido en humedad, muy elevado en estos desechos, obteniendo un producto mucho más ligero y menos voluminoso. Esto permite ahorrar costes en el transporte y en el vertido. La Figura 2.12 muestra una fotografía del microondas industrial que posee una potencia microondas de 50 kW [ANSA TECHNOLOGY SDN. BHD.].



Figura 2.12 *Fotografía de un microondas industrial empleado en el secado de lodos.*

Otro posible uso de la tecnología microondas es en el *tratamiento de disolventes usados procedentes de la fabricación de espumas de automoción*. Estos disolventes poseen contaminantes peligrosos como el cloruro de metilo que se encuentra en elevadas concentraciones (de hasta el 30 %), las cuales son disminuidas a niveles aceptables mediante un proceso de destilación que emplea la energía microondas como fuente de calor. El resultado es un sustancial ahorro de tiempo y energía con respecto al mismo tratamiento empleando calentamiento por resistencia eléctrica.

Actualmente se investigan otras aplicaciones como el *secado de desechos procedentes de centrales nucleares, y la desinfección de desechos biomédicos* procedentes de hospitales (que consiguen reducir la tasa de incineración hasta en un 95 %).

Regeneración de carbón activo

CANMET (Canada Center for Mineral & Energy Technology) en colaboración con OHT han desarrollado un equipo que se puede usar en la industria de la minería para mejorar el proceso de recuperación de oro. En él las microondas se usan para regenerar el carbón activo de modo que éste se pueda reutilizar en el proceso de refinado. Este método reduce los costes del proceso y consume menos energía que los procesos convencionales. La Figura 2.13 muestra un esquema del equipo [OHT MICROWAVE TECHNOLOGY].

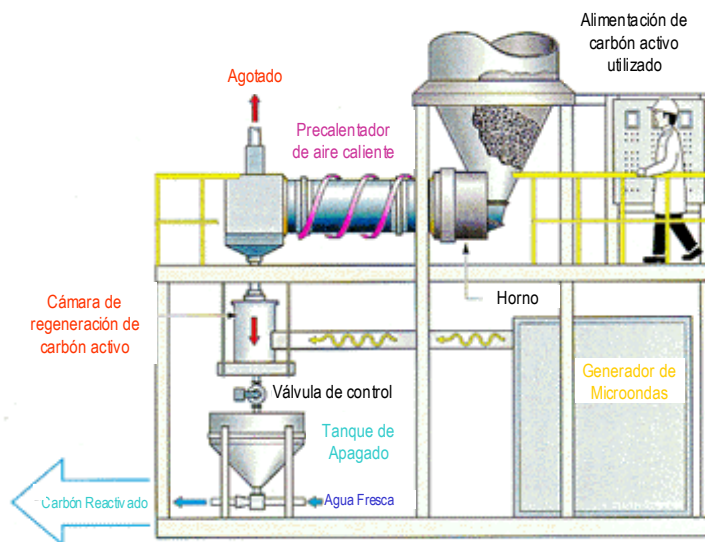


Figura 2.13 Esquema del equipo utilizado en la regeneración de carbón activo.

2.1.2.6. Investigación en nuevas aplicaciones del tratamiento con microondas

Pese a que la utilización de energía microondas en la industria actual aún no se ha generalizado, se está investigando su posible uso en nuevas aplicaciones. Fruto de estas investigaciones ha sido la demostración de las ventajas de este sistema de tratamiento frente a los procesos convencionales en gran cantidad de aplicaciones [JONES, 2002]. Así, se ha investigado en áreas tan diversas como la recuperación de suelos contaminados [KAWALA, 1998; HOLZWARTH, 1998; PUNT, 1999], el tratamiento de desechos [GAN, 2000; LUDLOW-PALAFIX, 2001; Xia, 2000], el procesamiento de minerales [KINGMAN, 1999; HAQUE, 1999], estudios en carbón mineral [MARLAND, 2000; LABAN, 2000], aplicación a la química analítica y medioambiental [ZLOTORZYNSKI, 1995]. En el ámbito de los materiales carbonosos se han realizado también estudios de esta técnica, especialmente en la producción, regeneración y tratamiento de materiales absorbidos en carbones activos

[MENÉNDEZ, 1999a; MENÉNDEZ, 1999b; TAI, 1999; BRADSHAW, 1998; COSS, 2000; WYK, 1998; NORMAN, 1996].

2.1.3. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo los ensayos de pirólisis, se han utilizado tres tipos de hornos, dos de ellos con generación de energía microondas (multimodo y monomodo) y un tercer horno eléctrico convencional (descrito en el Apartado 2.1.1), con objeto de establecer comparaciones tanto en las características de los productos resultantes como en el consumo energético de ambos tipos de calentamiento.

2.1.3.1. Horno microondas resonante multimodo

Básicamente es un horno microondas doméstico, que ha sido adaptado para la recogida de los gases y líquidos desprendidos en el proceso. Opera a una frecuencia de 2450 MHz y a una potencia fija de 1000 W.

Consta de una cavidad cuyas dimensiones son varias veces la longitud de la onda en al menos dos direcciones, pudiendo funcionar con un gran número de modos de resonancia. Las ondas se generan en el magnetrón, propagándose a lo largo de la guía de ondas. Estas ondas se dispersan a su paso por un dispositivo móvil con placas metálicas logrando así una distribución homogénea del campo eléctrico oscilatorio.

Como se observa en la Figura 2.14, la muestra de fango se introduce en un reactor de cuarzo que se sitúa perfectamente anclado en la cavidad del microondas. La muestra está soportada en una placa de grafito que dispone de orificios que permiten la salida de los volátiles desprendidos. El reactor esta abierto en su parte inferior, y para evitar fugas de las microondas al exterior se ha colocado una placa metálica con orificios de diámetro inferior a 3 mm.

El dispositivo de recogida de gases y líquidos es similar al caso anterior. Los gases desprendidos en los distintos experimentos se hacen pasar a través de tres frascos lavadores que contienen diclorometano para condensar la fracción orgánica de los volátiles. A continuación se sitúa una válvula de tres vías que permite recoger los gases durante los intervalos de tiempo deseados y evita la entrada de aire. Finalmente se coloca un recipiente de polipropileno lleno de agua con dos válvulas de entrada y salida. En el momento de entrada de los gases, se abren simultáneamente ambas válvulas, y el gas entra en el dispositivo de recogida por desplazamiento del agua. El agua desplazada se recoge y se mide el volumen.

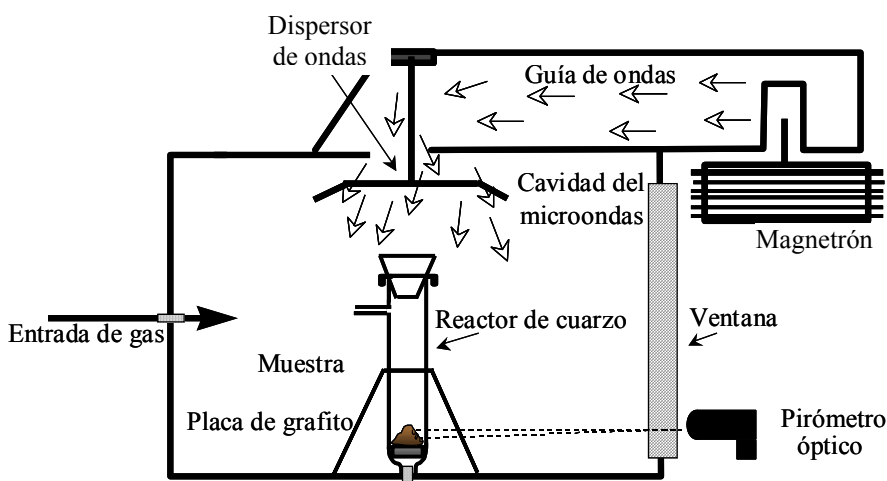


Figura 2.14 Esquema del calentamiento de fangos en horno microondas resonante multimodo.

La temperatura alcanzada durante los experimentos se ha medido indirectamente con un pirómetro óptico, ya que el uso de un termopar metálico provocaba la formación de arcos eléctricos con el campo magnético.

2.1.3.2. Horno microondas resonante unimodo

En este caso el horno consta de una cavidad en la que sólo se excita un único modo de resonancia. Al igual que en el caso anterior opera a una frecuencia de 2450 MHz. La Figura 2.15 muestra un esquema básico del dispositivo.

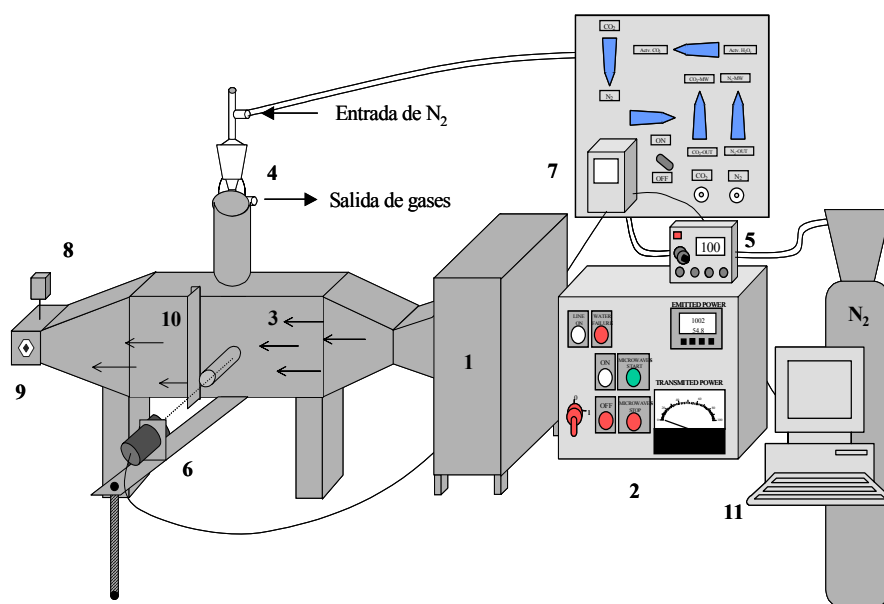


Figura 2.15 Esquema del dispositivo microondas monomodo. (1) Generador de microondas, (2) Controlador de potencia microondas, (3) Guía de Ondas, (4) Orificio de entrada del reactor, (5) Controlador del flujo de gas, (6) Pirómetro óptico de infrarrojos, (7) Controlador del pirómetro, (8) Detector, (9) Carga de agua, (10) Puerta de acceso, (11) Ordenador.

Consta de un generador de microondas, es decir, un magnetrón MES (Microondes Energie Systèmes) controlado por un modulador de potencia que permite variar la potencia generada entre 0 y 1860 W; un controlador de potencia microondas que permite variar la potencia de trabajo.

Las ondas generadas se propagan a través de la guía de ondas hasta la zona de utilización. Está construida en acero inoxidable no magnético y

tiene una sección rectangular en la zona en la que se sitúa la muestra de 8,5 x 14 cm². En su interior la propagación de las ondas se produce por reflexiones múltiples sobre las paredes.

La guía de ondas del equipo dispone de un orificio en su parte superior por el que se introduce el reactor portamuestras en el que se colocará el material a tratar. El reactor posee un orificio en la parte superior que permite introducir el gas que servirá para inertizar las muestras durante el análisis y otro que permite la salida de gases.

Al igual que en horno microondas multimodo, la temperatura alcanzada durante los experimentos se midió con un pirómetro óptico. Este dispone de un controlador que permite seleccionar y modificar los parámetros de entrada del pirómetro como son la emisividad de la muestra y el intervalo de tiempo de toma de datos. Está conectado a un ordenador al que envía los datos recogidos. Para que la medida de temperatura sea eficaz, es necesario que el campo visual del pirómetro, delimitado por un orificio lateral en la guía de ondas, esté situado totalmente dentro de la muestra, y que el reactor no se oscurezca durante el tratamiento. El dispositivo de recogida de gases y líquidos es similar al utilizado para el microondas multimodo descrito en el Apartado anterior.

También es importante que determinar la emisividad de la muestra de la forma más exacta posible, para lo cual se ha optado por hacer un calibrado de emisividad con cada fango que vamos a emplear.

Una vez que las ondas atraviesan la muestra la fracción no absorbida por la misma llega a un detector que la cuantifica y la expresa en porcentaje de potencia transmitida.

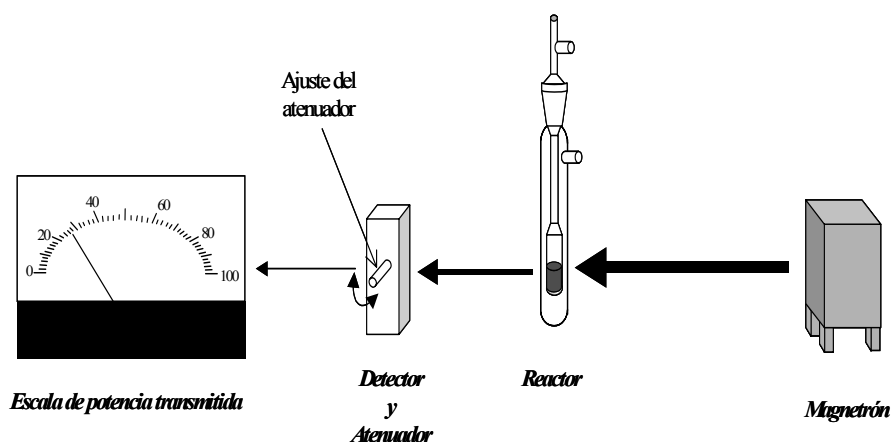


Figura 2.16 Esquema de medida de la potencia transmitida.

Después de que la energía no absorbida pasa por el detector, se disipa en una carga de agua situada al final del aplicador, protegiendo así al generador de posibles reflexiones que pudieran perjudicar su funcionamiento.

2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS LÍQUIDOS DE PIRÓLISIS

Una vez recogida la fracción condensada de volátiles desprendidos, ésta se separó mediante centrifugación en dos fases: una fase acuosa, constituida fundamentalmente por agua y ácidos orgánicos hidrosolubles, y una fase orgánica, en la que se llevaron a cabo los diferentes análisis químicos:

Mediante el análisis inmediato, se determina el contenido en humedad, cenizas y materia volátil, siguiendo normas estándar (UNE 32004-84). Los contenidos en cenizas y materia volátil se expresan en porcentaje en base seca.

El análisis elemental, expresa la composición de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno. La determinación de C, H y N se ha llevado a

cabo con un equipo automático LECO CHN-2000. El azufre se ha determinado en el equipo comercial. LECO S-144DR. El contenido en oxígeno ha sido calculado por diferencia.

La determinación del poder calorífico, se ha realizado indistintamente en dos aparatos: LECO AC-300 de funcionamiento isotérmico y GALLENKAMP, que opera adiabáticamente.

2.2.1. DETERMINACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES

Los espectros de infrarrojo de las muestras de líquido se obtuvieron en un espectrómetro Nicolet Magna IR-560, equipado con software Omnic y un detector DTGS KBr a una resolución de 4 cm^{-1} , con un barrido de frecuencias entre 4000 y 400 cm^{-1} y un número de "scans" igual a 256. Como soporte se emplearon dos pastillas de NaCl de 25 mm de diámetro entre las cuales se sitúa una gota del aceite correspondiente de manera que se disperse homogéneamente a lo largo de toda la superficie de las pastillas. Las pastillas NaCl se lavan con CH_2Cl_2 después de cada medida.

2.2.2. DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS MAYORITARIOS

La identificación de los compuestos presentes en los líquidos de pirólisis se realizó mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS), empleando un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard modelo 5890, Serie II, acoplado a un espectrómetro de masas HP 5972. Se utilizó una columna capilar J&W de sílice de 60 m de longitud y 0,22 mm de diámetro interno, recubierta de fase estacionaria DB-5. La velocidad de calentamiento, de 50 a 300 °C , fue de 4 °C min^{-1} . Se utilizó hidrógeno como gas portador a un flujo de 1 mL min^{-1} y una relación de split de 1,87. Las temperaturas del detector y del inyector fueron 350 y 300 °C respectivamente, y se inyectó un volumen de muestra de $1\text{ }\mu\text{L}$.

2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS GASES DE PIRÓLISIS

Los gases recogidos durante la pirólisis de los distintos fangos han sido analizados en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 A serie II, provisto de un detector de conductividad térmica (TCD). Los gases se inyectaron secuencialmente en dos columnas de acero inoxidable. Una de ellas de tamiz molecular 13X, 45/60 mallas con unas dimensiones de 0,90 m de longitud y 1/8" de diámetro, y otra de Porapak N, 80/100 mallas, de 3 m de longitud y 1/8" de diámetro. La temperatura del horno fue de 50 °C, utilizándose He como gas portador con un flujo de 25 mL min⁻¹. Las temperaturas del inyector y del detector fueron 80 y 220°C, respectivamente, y el volumen de muestra inyectada fue de 100 µL. Previamente se hace un calibrado a partir de mezclas de gases patrón de composición conocida y similar a la prevista en los gases a analizar.

A partir de los datos de los poderes caloríficos de cada gas individual [PERRY, 1984], se ha calculado la evolución del poder calorífico de la mezcla de gases recogidos en los distintos experimentos de pirólisis.

2.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS DE PIRÓLISIS

2.4.1. ANÁLISIS QUÍMICO

Se ha llevado a cabo el análisis elemental, inmediato y la determinación del poder calorífico de todos los carbonizados obtenidos en las sucesivas pirólisis, de la misma forma que a los líquidos.

2.4.2. MEDIDA DEL PUNTO DE CARGA CERO (pH_{pzc})

Para la medida del pH correspondiente al punto de carga cero de las distintas series de carbonizados, se ha utilizado una modificación de un método propuesto por Noh y Schwarz, denominado "*valoración másica*

inversa” [NOH, 1989]. Para ello se preparan suspensiones del sólido en agua destilada al 10%, en botellas de polietileno convenientemente selladas en atmósfera inerte (N_2). Una vez alcanzado el equilibrio, (24 h bajo agitación) [MENÉNDEZ, 1995] se lleva a cabo la medida del pH. A continuación se repite el experimento con la misma suspensión a distintas concentraciones (8, 6, 4, 2 y 1% en peso). La representación del pH frente a la concentración de la suspensión da lugar a una curva asintótica, cuyo “plateau” corresponde a la medida del pH_{PZC} .

2.4.3. DETERMINACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES

Al igual que en el caso de los líquidos, se utilizó el espectrofotómetro de absorción infrarroja descrito en el Apartado 2.2.1. Sin embargo al tratarse de muestras sólidas, se prepararon utilizando el procedimiento tradicional para este tipo de materiales. Para ello se pesan P_m gramos de muestra y P_k gramos de bromuro potásico, en una relación aproximada de 1:100. La mezcla se muele en un mortero de ágata para asegurar un tamaño homogéneo de partícula y lo suficientemente pequeño para discriminar el efecto de dispersión, especialmente en las mayores longitudes de onda.

Para asegurar la homogeneidad se añade a la vez que se está moliendo la muestra, cantidades sucesivas de KBr.

Una vez finalizada la molienda se introduce la mezcla en un molde de pastillas Perkin-Elmer, de 13 mm de diámetro y se aplica presión lentamente. Simultáneamente se hace vacío en el interior del molde con una bomba. El vacío y la presión se mantienen durante unos minutos. Posteriormente la pastillas se secan en una estufa de vacío a 100 °C durante una noche, para eliminar la humedad absorbida por el KBr durante la molienda, guardándose a continuación en un desecador para después ser pesadas y obtener el peso final de la pastilla (P_p).

Con objeto de obtener resultados semicuantitativos más fiables, se prepararon varias pastillas para cada muestra, obteniéndose al final los correspondientes valores promedio disminuyendo así los errores en la medida de las absorbancias debidas a la pesada y a la molienda.

2.4.4. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO EN METALES

2.4.4.1. Identificación de minerales mayoritarios

La identificación de los minerales mayoritarios presentes en los fangos se llevó a cabo por Fluorescencia de Rayos X (FRX).

El método de FRX de dispersión de longitudes de onda, consiste en bombardear la muestra por medio de una radiación “primaria” de rayos X produciéndose en ésta la emisión de rayos X fluorescentes o “secundarios”, los cuales, convenientemente colimados, se hacen incidir sobre un cristal analizador que dispersa la radiación fluorescente en las longitudes de onda que la componen, las cuales son medidas posteriormente por sistemas de detección adecuados. Esta radiación es característica de cada elemento y función de su concentración, lo que nos permite la identificación y determinación del elemento con la construcción previa de una curva de calibrado. La técnica de FRX se emplea preferentemente en la medida de muestras sólidas, siendo ésta una de sus mayores ventajas. Su principal inconveniente son las interferencias debidas a los efectos de matriz, que se evitan, en parte, utilizando para el calibrado, patrones de las mismas características que las muestras.

El equipo utilizado fue un Espectrómetro de Fluorescencia Phillips BW 14-80 provisto de un tubo dual de escandio-molibdeno como fuente de Rayos X. La preparación de las muestras se llevó a cabo por fusión con tetraborato de litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) en una dilución de 10:1. La fusión se realizó con tetraborato de litio sometido a un dispositivo de agitación para conseguir

una buena homogeneización de la mezcla fundente-muestra en una perladora automática PHILLIPS Perl'X.

2.4.4.2. Identificación de metales traza

El análisis de los elementos traza, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Cu y Pb, tanto en las muestras de fango seco como en las muestras pirolizadas y en los lixiviados obtenidos, se llevó a cabo mediante ICP-MS, previa disolución de la muestra en horno de microondas en el caso de muestras sólidas. El Hg se analizó directamente sobre las muestras sólidas en un analizador automático (AMA) LECO.

a. Digestión en horno microondas

El equipo utilizado para llevar a cabo la disolución de las muestras sólidas en un horno microondas MILESTONE MLS 1200 adecuado para digestiones químicas, con la cavidad interior protegida de la corrosión por vapores ácidos. Dispone de un sistema automático de apertura y cierre de los vasos (ACM 100) que garantiza un cierre totalmente hermético, un extractor de vapores (EM 5) y un carrusel de muestras con capacidad para diez vasos. Los vasos en los que se lleva a cabo la digestión (bombas de digestión) deben estar contruidos de un material que no absorba las microondas, pero que sí las deje pasar a través de sus paredes hacia el interior. En este caso el material empleado es PTFE (Politetrafluoroetileno). Como dispositivos de seguridad, estas bombas van provistas de un disco de rotura del mismo material, por donde se rompería en caso de sobrepresión, y de un anillo de silicona.

Las variables a optimizar en un proceso de digestión con horno microondas son: masa de la muestra, ácidos de digestión, potencia del microondas (0-1200 W) y tiempo. El equipo permite optimizar programas de hasta 10 pasos en los que se pueden combinar diferentes tiempos y

potencias. Es importante tener en cuenta que ácidos diferentes absorben las microondas en diferente cantidad, y un mismo ácido absorbe diferentes cantidades de microondas dependiendo de su concentración y la masa total presente. Existen muchos disolventes susceptibles de ser utilizados para la digestión de muestras de este tipo, como HNO_3 , HCl , H_2O_2 etc. Tanto la naturaleza y composición de la mezcla de ácidos utilizados como las condiciones de operación del microondas fueron optimizados después de numerosas pruebas.

Se pesan aproximadamente 100 mg de muestra en la bomba de teflón. A continuación, se añade una mezcla de ácidos que permita la extracción de la totalidad de los metales contenidos en la muestra. Esta mezcla ha sido optimizada para cada una de las muestras objeto de análisis y será detallada en el Apartado 6.6.4. El programa de digestión utilizado consta de tres pasos, en los que se va variando la potencia entre 500 y 600 W. A continuación las bombas se enfrían en baño de hielo y se abren. La muestra disuelta se enrasa con agua MILLI-Q a 100 mL. En esta disolución se determina posteriormente el elemento por ICP-MS.

b. Determinación de los elementos en disolución por ICP-MS

Los elementos disueltos tal y como acabamos de describir, se determinaron en la disolución por ICP-MS. Esta técnica presenta una sensibilidad muy elevada, lo que permite la determinación de las concentraciones más bajas de los metales traza, pero también es adecuada para la determinación de las concentraciones más altas realizando en análisis en la muestra diluida.

El principio básico de funcionamiento del ICP-MS es relativamente sencillo. El ICP es un gas parcialmente ionizado, típicamente Argon (ionización $< 1\%$), producido en un antorcha de cuarzo mediante energía de

radiofrecuencias (1-2,5 kW). La muestra, en forma de un fino aerosol líquido, se introduce a través del canal central del plasma, que se encuentra a una temperatura de unos 5500-7500 °C donde inmediatamente es desolvatada, vaporizada, atomizada e ionizada. Los iones formados en el ICP son extraídos del canal central del plasma (presión atmosférica) a través de una interfase de extracción, a presión reducida, formando un chorro gaseoso supersónico y son introducidos en el espectrómetro de masas y detectados por un multiplicador de electrones según los valores de su relación masa/carga (m/z). El equipo utilizado en este trabajo fue un HP-4500, con un nebulizador neumático Babington. La interfase empleada está formada por dos conos metálicos de níquel. La Figura 2.17 muestra un esquema del mismo.

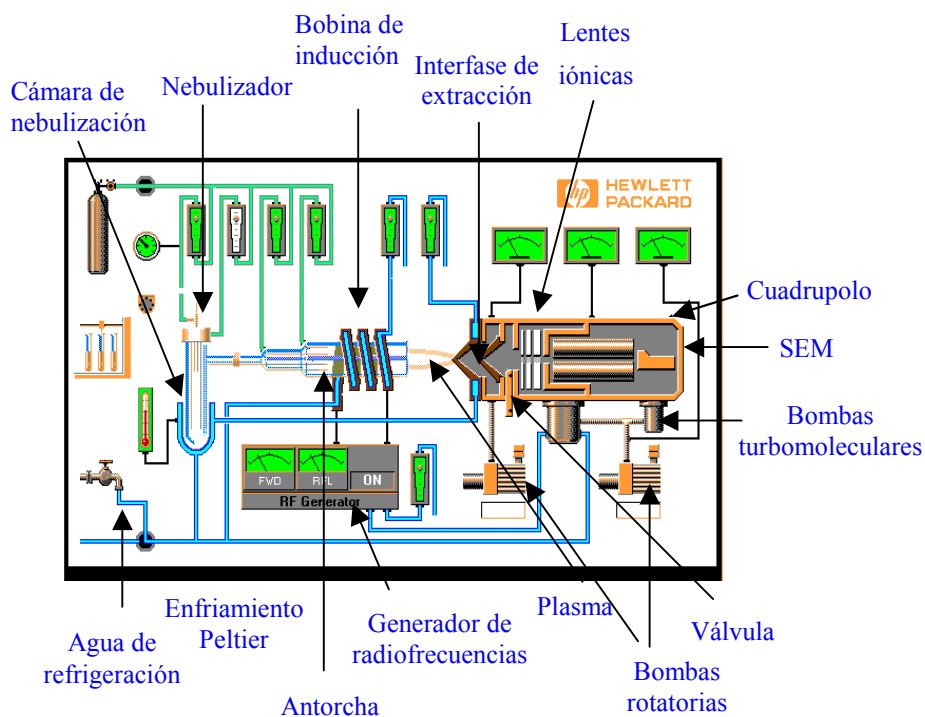


Figura 2.17 Esquema del equipo ICP-MS (HP 4500).

Los parámetros instrumentales y las condiciones de operación utilizadas se muestran en la Tabla 2.3. La optimización de las condiciones se ha realizado analizando una disolución de “sintonía” que contiene 10 ppb de ^7Li , ^{89}Y y ^{205}Tl . Utilizando estos elementos como referencia para masas ligeras, medias y altas respectivamente se buscó un compromiso entre el máximo número de cuentas, menor desviación estándar relativa y mínima formación de óxidos e iones de doble carga.

Tabla 2.3 *Parámetros instrumentales y condiciones de operación utilizadas en el análisis por ICP-MS*

Parámetro	Valor
Potencia de Radiofrecuencias	1.200 W
Distancia antorcha-portamuestras	5,6 mm
Flujo de gas plasmógeno	15 L min ⁻¹
Flujo de gas auxiliar	1,0 L min ⁻¹
Flujo de gas portador	1,27 L min ⁻¹
Velocidad bomba peristáltica	0,1 rps
Temperatura cámara de nebulización	2 °C
Tipo de Nebulizador	Babington
Número de adquisiciones	5
Puntos por masa	3
Patrón interno	^{115}In

Los análisis se realizaron en la disolución obtenida, tal y como se describe en el Apartado 2.4.4.2.a, a la que se añadieron 10 ppb de ^{115}In como

estándar interno con el fin de compensar la deriva instrumental. El método de cálculo de la concentración fue el de calibrado externo. Todas las disoluciones patrón, al igual que los problemas, se prepararon por pesada. Las disoluciones patrón contenían la misma cantidad de estándar interno y una matriz ácida idéntica a la de las muestras a analizar.

b. Análisis de mercurio

Los análisis de mercurio se llevaron a cabo directamente sobre 0,1 g de muestra sólida, en el analizador automático de mercurio que se esquematiza en la Figura 2.18.

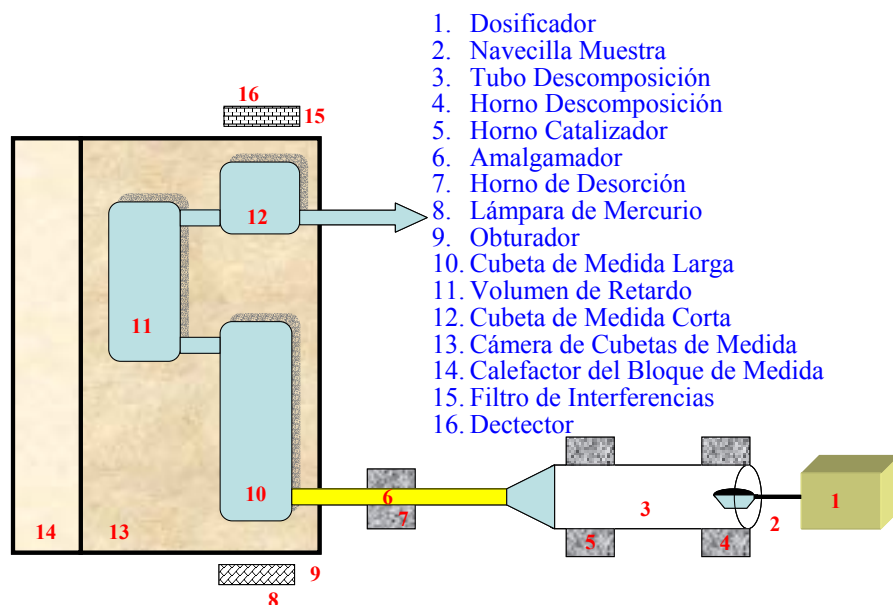


Figura 2.18 Esquema del analizador de mercurio.

El método se basa en la combustión de la muestra, lo que conlleva la eliminación de mercurio en fase gas que posteriormente se amalgama en oro de donde se elimina por calentamiento, pasando el vapor de mercurio a ser analizado en una celda por adsorción atómica. Los análisis se realizaron por referencia a una recta de calibrado y por duplicado admitiéndose como

válidas aquellas medidas en las que la diferencia entre dos determinaciones era menor a 0,03 ppm.

2.4.5. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Según la definición de la IUPAC [BROWN, 1988], el análisis térmico engloba una serie de técnicas en las que algún parámetro físico del sistema se mide de manera continua, mientras es sometido a una variación controlada de temperatura.

La ICTA (International Confederation for Thermal Analysis) [HILL, 1991] define la termogravimetría como la técnica en la que la masa de una muestra es medida de forma continua en función de la temperatura, mientras la muestra está sometida a un programa controlado de calentamiento o enfriamiento. El instrumento de medida se denomina analizador termogravimétrico o termobalanza, y consiste en una combinación de horno y microbalanza, con un dispositivo de control y medida de la temperatura, así como de la masa de la muestra en cada instante del experimento.

El registro de la variación de masa se realiza habitualmente según el principio del punto nulo, es decir, a medida que la masa varía y el brazo de la balanza comienza a desviarse de su posición normal, un sensor corrige esta desviación manteniendo el brazo constantemente en posición de cero o punto nulo. La fuerza aplicada en esta corrección es directamente proporcional al cambio de peso, por lo que el aparato convierte los distintos impulsos del sensor en variaciones de masa.

La representación del cambio de masa frente a la temperatura o el tiempo se denomina curva termogravimétrica o curva TG. Es bastante habitual trabajar con la derivada de la variación de la masa respecto del tiempo o la temperatura.

2.4.5.1. Descripción del equipo experimental

Los experimentos han sido realizados en una termobalanza Setaram TGA 24, en la que se recogen datos de variación de la masa (TG) durante un proceso a temperatura programada. La Figura 2.19 muestra un esquema del dispositivo experimental utilizado. El flujo de gas en el interior de la termobalanza sigue una trayectoria longitudinal, puesto que es introducido en la parte superior del horno y sale por su parte inferior.

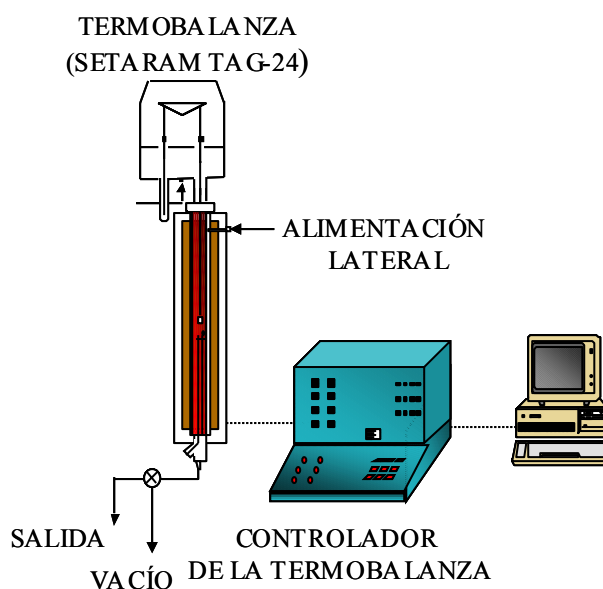


Figura 2.19 *Dispositivo experimental utilizado para el estudio termogravimétrico de los carbonizados.*

Se dispone de dos entradas de gases, una alimentación superior y una alimentación lateral. Por la superior se introduce el gas inerte, Ar, en los experimentos en atmósfera inerte, de manera que al mismo tiempo que existe una corriente de gas de barrido de los gases generados, se inertiza todo el mecanismo de balanza del dispositivo experimental. En cambio, el gas reactivo es introducido por la alimentación lateral, cuando el experimento

requiere una atmósfera oxidante, para preservar en lo posible el mecanismo de balanza. Se dispone de un termopar situado en el horno, que proporciona la temperatura del sistema de reacción; y sendos termopares en contacto con los dos crisoles, que proporcionan la temperatura de la muestra y de la sustancia de referencia.

Con objeto de estandarizar los distintos experimentos y facilitar la comparación de resultados, se han fijado las siguientes variables de operación:

- Cantidad de muestra utilizada: 25 mg
- Flujo de gas: 50 mL min⁻¹
- Tamaño de partícula: < 0.212 mm
- Velocidad de calentamiento: 15 °C min⁻¹
- Sustancia de referencia: α -alúmina
- Tipo de crisol: platino

El tamaño de partícula se ha fijado en < 0.212 mm, que corresponde con el tamaño utilizado en el análisis químico del lodo original. Se ha comprobado que bajo las condiciones utilizadas (cantidad de muestra, flujo de gases, etc.) la difusión de los gases no es el efecto limitante, de modo que se trabaja bajo régimen químico [DE LA PUENTE, 1994].

El crisol utilizado en todos los experimentos ha sido el de platino, debido a que se trata de un material inerte y muy buen conductor, de manera que los gradientes de temperatura se minimizan y se facilita la resolución de los picos detectados.

2.4.5.2 Reactividad isotérmica

El término reactividad describe la mayor o menor facilidad para reaccionar que presenta una sustancia frente a otra. En el caso de los

materiales carbonosos se denomina reactividad a la mayor o menor velocidad de reacción del sólido con el gas reactivo (aire, oxígeno, dióxido de carbono, etc.). Se suele expresar como la velocidad de desaparición del sólido en base a una propiedad característica del mismo, como la superficie externa de las partículas [SMITH, 1974], o la masa de carbono en cada instante [CUMMNG, 1984; SMITH, 1987]. La propiedad utilizada habitualmente es la masa inicial de carbono [ASHU, 1978; CRELLING, 1988; GHETTI, 1986; HIPPO, 1975; SKORUPSKA, 1988]. De una forma general la reactividad se puede expresar como:

$$R_{m_0} = -\frac{1}{m_0} \frac{dm}{dt} = \frac{dX}{dt} \quad (2.2)$$

donde m_0 es la masa inicial de carbono o materia carbonosa combustible libre de volátiles y X el grado de conversión a un tiempo dado, definido por la expresión:

$$X = \frac{m_0 - m}{m_0} \quad (2.3)$$

Para poder comparar la reactividad de distintas muestras sería interesante disponer de unos parámetros estandarizados, sin embargo no existe un acuerdo general en cuanto a la elección de los parámetros adecuados. Cada sector científico-técnico tiende a adoptar métodos propios, se han propuesto medidas de la reactividad a distintos grados de conversión (20, 40, 60, 88%), como seguimiento de la reactividad a lo largo de la gasificación. Esta reactividad variará a lo largo del experimento, debido a cambios en la estructura porosa y a la disminución de materia combustible.

También es interesante la determinación de la reactividad al 50% de conversión, así como el tiempo necesario para alcanzarla ($t_{0.5}$). Por otra parte, el tiempo necesario para alcanzar el 90% de conversión ($t_{0.9}$) da una idea del tiempo necesario para lograr la combustión del material carbonoso y

puede ser utilizado con fines comparativos entre distintas muestras. Sin embargo, un parámetro especialmente interesante y ampliamente aceptado es el propuesto por Jenkins *et al* [JENKINS, 1973], y es el valor de la reactividad para la máxima velocidad de pérdida de masa, también llamada reactividad máxima ($R_{\max}$), que se define como:

$$R_{\max} = \frac{1}{m_0} \left(\frac{dm}{dt} \right)_{\max} \quad (2.4)$$

En el presente trabajo se ha determinado la reactividad de los distintos carbonizados obtenidos frente al oxígeno (aire) y frente al CO_2 .

Debido a que la reactividad se entiende como la facilidad que presenta el material carbonoso para reaccionar con el gas reactivo, el desarrollo textural juega un papel importante, ya que una mayor accesibilidad del gas a los centros activos de la muestra favorecerá la reacción de oxidación.

2.4.5.3. Reactividad no isotérmica, o perfil de quemado

El término perfil de quemado se utiliza para referirse a la representación de la velocidad de pérdida de masa (señal termogravimétrica diferencial, TGD) frente a la temperatura, cuando se calienta una pequeña muestra de material en aire [WAGONER, 1967]

Los perfiles de quemado en aire, obtenidos bajo condiciones bien establecidas y controladas, proporcionan una información detallada desde las primeras etapas del proceso hasta la combustión completa, y son útiles para clasificar los materiales carbonosos en relación con su reactividad ante la combustión. Por otra parte, son especialmente interesantes cuando sólo se dispone de pequeñas cantidades de muestra para su caracterización. A su vez, la reactividad no isotérmica en CO_2 permite conocer la temperatura a la cual tiene lugar la mayor velocidad de pérdida de masa, ofreciendo así una

idea de la temperatura más adecuada para realizar la activación física del material.

Las temperaturas características de un perfil de quemado sirven como parámetros comparativos de distintas muestras.

Los parámetros característicos que se presentan en un perfil de quemado son:

- T_v , temperatura a la cual empiezan a desprenderse los volátiles, o se comienza a detectar pérdida de masa, con respecto a la masa inicial.
- T_c , temperatura de comienzo de la combustión, donde la velocidad de pérdida de masa sufre un notable aumento.
- T_m , temperatura a la cual la velocidad de pérdida de masa es máxima.
- T_f , temperatura final, a la cual la masa se estabiliza debido a la conclusión de la reactividad.

La temperatura T_v se ha calculado como aquella temperatura en la que la velocidad de pérdida de masa alcanza el $0,05\% \text{ s}^{-1}$ después de la pérdida de humedad. T_m es la del máximo de la curva, y T_f aquella a la que la velocidad de pérdida de masa vuelve a ser igual a $0,05\%$.

Otro parámetro muy utilizado es el tiempo de quemado, t_q , o tiempo que transcurre desde que la muestra seca comienza a perder masa, T_v , hasta que ésta se estabiliza, T_f .

La temperatura del pico, T_m , bajo condiciones adecuadas, ha de ser reproducible con una desviación máxima de aproximadamente $\pm 5^\circ\text{C}$. La altura de dicho pico es proporcional a la intensidad de combustión.

Los perfiles de quemado de los carbonizados se caracterizan, generalmente, por un pico a temperaturas del orden de 100°C , que corresponde a la pérdida de humedad.

En este trabajo se sometieron todas las muestras estudiadas a una rampa de calentamiento de $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, desde temperatura ambiente hasta 1000°C , en atmósfera de aire, y hasta 1100°C en CO_2 . La variación de la masa con la temperatura ha sido analizada con objeto de obtener las temperaturas características del proceso de quemado [PIS, 1996]. Estos parámetros darán una idea de la reactividad de las muestras estudiadas frente al oxígeno y frente al CO_2 .

2.4.6. CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LOS CARBONIZADOS

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) define *textura* como la geometría detallada del espacio hueco en el interior de las partículas [SING, 1985]. Desde un punto de vista práctico, la caracterización textural comprende la determinación de:

- *Superficie específica*, definida como el área superficial por unidad de masa de sólido.
- *Volumen específico de poros*, es decir, el volumen de la totalidad de los poros por unidad de masa de sólido.
- *Tamaño o ancho de poro*, suponiendo una geometría definida.
- *Distribución de tamaños de poro*, que indica el volumen de poros presentes en una muestra, entre unos determinados tamaños de poro.

Si se tiene en cuenta el transporte de algún fluido, McEnaney [MCENANEY, 1991] distingue entre poros abiertos y cerrados. Dentro de los poros abiertos se pueden distinguir los llamados poros de transporte y los poros ciegos. Los primeros son aquellos que poseen un gradiente de concentración durante estados estacionarios, mientras que los poros ciegos son aquellos que están conectados a un poro de transporte por una sola entrada y el gradiente de concentración tiene lugar sólo en estado no estacionario. La Figura 2.20 muestra esquemáticamente estos tipos de poros.

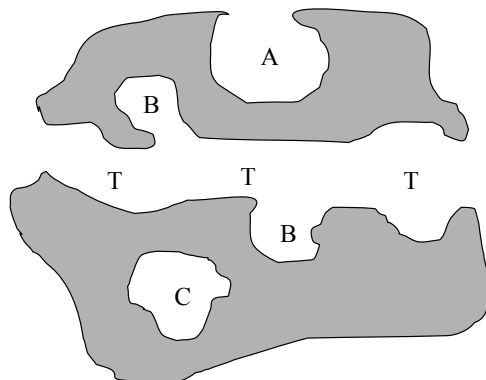


Figura 2.20 *Distintos tipos de porosidad presentes en un sólido poroso: A – poros abiertos, B – poros ciegos, C – poros cerrados y T – poros de transporte.*

Por otra parte, los poros pueden ser también clasificados según su forma o su tamaño. La IUPAC [SING, 1985] define tres grupos, atendiendo al tamaño:

- Microporos: poros con una anchura menor de 2 nm.
- Mesoporos: poros cuya anchura se encuentra comprendida entre 2 y 50 nm.
- Macroporos: poros con una anchura mayor de 50 nm.

Los límites de esta clasificación son, en cierta medida, arbitrarios, puesto que las técnicas de determinación del tamaño de poro se ven fuertemente influenciadas por la forma del poro, las propiedades de la sustancia utilizada en la medida, y por la interacción material carbonoso-sustancia utilizada. Sin embargo, algunos autores [BRUNAUER, 1970; DUBININ, 1979] proponen una diferenciación entre ultramicroporos -de tamaño menor de 0,7 nm-, microporos -de tamaños entre 0,7 y 1,4 nm-, y supermicroporos -de tamaños entre 1,4 y 3,2 nm-.

Parece claro que en el estudio de reacciones heterogéneas, la caracterización textural de las muestras es un factor de vital importancia, ya que las reacciones van a tener lugar sobre la superficie del material carbonoso. La mayor o menor presencia de poros, el tamaño y forma de éstos, el área superficial total y área superficial activa del material, son factores que necesariamente se deben conocer para explicar los procesos heterogéneos que tienen lugar.

En este trabajo, los carbonizados y activados obtenidos se han caracterizado texturalmente siguiendo las siguientes pautas: determinación de la densidad real y aparente, con el cálculo consiguiente del volumen total de poros, y distribución de tamaños de poro por intrusión de mercurio, caracterizándose la macroporosidad y parte de la mesoporosidad

La distribución de tamaños de microporos, así como parte de los mesoporos se caracterizó por adsorción física de gases (N_2 y CO_2). La adsorción física permitió el cálculo de valores de superficie específica equivalente del material carbonoso

A continuación se describirán las distintas técnicas utilizadas en la caracterización textural de las muestras estudiadas.

2.4.6.1. Densidades

La densidad es una propiedad de la materia que se define simplemente como la relación entre la masa y el volumen que ocupa dicha masa. Se definen principalmente tres clases de densidades:

- *Densidad real*, la cual considera el volumen de la muestra excluyendo los poros y huecos interparticulares.
- *Densidad aparente*, que incluye los poros pero no los huecos entre partículas.
- *Densidad del lecho*, la cual incluye poros y huecos entre partículas.

La densidad real y aparente de un sólido no poroso son idénticas. Si el objeto fuera un cubo, esfera u otra figura geométrica regular, el cálculo del volumen, y con él la densidad real o aparente, sería muy sencillo. La determinación se complica si el objeto tiene formas irregulares, sobre todo si presenta poros, grietas, zonas cóncavas y convexas de distinto tamaño y forma. En este caso las densidades real y aparente proporcionan información totalmente distinta, y se necesitan técnicas diferentes para la determinación de ambas.

Por definición, la densidad real excluye todos los poros que presentan acceso exterior, y por lo tanto da una idea del volumen de muestra accesible a un gas. Por otra parte, la densidad aparente incluye poros en su volumen, pero presenta cierta utilidad en el control de reacciones de sinterización. Conjuntamente, densidad real y aparente proporcionan un valor de la porosidad del sólido y del volumen total de poros, que pueden ser de gran utilidad a la hora de realizar comparaciones entre distintos sólidos porosos. Dado que se puede obtener gran información a partir de la medida de densidades y puesto que la determinación de densidad real y aparente es rápida y sencilla, estas técnicas son ampliamente utilizadas en la caracterización textural de sólidos.

a. Densidad real

La determinación de la densidad real requiere el llenado completo de la estructura porosa con un fluido que no interaccione con el sólido. Aunque con ningún fluido se satisface perfectamente estos criterios, el helio ha sido considerado como la mejor opción.

Las medidas de densidad real fueron realizadas en un Picnómetro Accupyc 1330 de la marca Micromeritics. Las muestras fueron desgasificadas durante 12 horas a 140°C en el caso del lodo original y los carbonizados obtenidos. La cantidad de muestra utilizada fue del orden de 2-

3 g. El valor de la densidad real se determina calculando el volumen de la cámara que queda libre una vez introducida una cantidad conocida de muestra. La Figura 2.21 muestra el principio de medida del picnómetro utilizado.

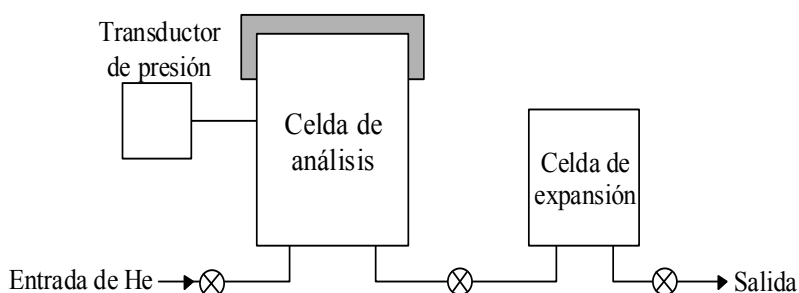


Figura 2.21 Principio de medida de la densidad real.

b. Densidad aparente

La densidad aparente se define como la masa por unidad de volumen, incluyendo los poros. Por lo tanto, para su determinación se necesita un fluido que no penetre en los poros del material. La técnica más empleada se basa en la utilización de mercurio a presión atmosférica.

Las medidas de densidad aparente se han realizado en un porosímetro Carlo Erba Macropore Unit 120, que consta de un dispositivo de vacío y un sistema de llenado de mercurio. Las muestras han sido desgasificadas siguiendo un procedimiento análogo al utilizado en la determinación de la densidad real, siendo la cantidad de muestra utilizada del orden de 0,5 g. La muestra se introduce en el dilatómetro de vidrio, se hace vacío y se llena de mercurio hasta el enrase. Durante el llenado de mercurio se continúa haciendo vacío para evitar oclusiones de aire entre la muestra y el mercurio. Una vez finalizado el llenado se corta la línea de vacío y se trabaja con la muestra a presión atmosférica.

La determinación de la densidad aparente se basa en el mismo principio que el de la densidad real: conocido el volumen del dilatómetro vacío, se calcula el volumen de mercurio una vez introducida la muestra; la diferencia entre ambos será el volumen, incluidos los poros, del material estudiado.

2.4.6.2. Porosimetría de mercurio

En reacciones heterogéneas, el área superficial específica de la muestra sólida es determinante en el transcurso de la reacción, así como en la eficacia y la rentabilidad del uso de dicho material en ese tipo de reacciones. El área superficial es función de la porosidad presente en la muestra. Por lo tanto, la determinación del tipo, volumen total y distribución de tamaño de poros va a ser fundamental en la caracterización textural de la muestra y su eficacia en reacciones heterogéneas.

El análisis de la estructura porosa puede ser realizado por adsorción física de gases, técnica que será analizada en el apartado siguiente, y por porosimetría de mercurio. Esta última técnica tiene la ventaja de que el análisis suele durar menos de media hora, tiempo mucho menor que el necesario normalmente para el estudio por adsorción física de gases. El mercurio tiene la propiedad de no mojar la mayoría de las sustancias y no penetrar en sus poros por capilaridad. Para que el mercurio se introduzca en los poros del material, es necesario aplicar una fuerza inversamente proporcional al tamaño de la entrada del poro.

El mercurio tiene una alta tensión superficial, es decir existen fuerzas moleculares sobre la superficie del mercurio que tienden a contraer su volumen, de manera que tenga la menor área superficial posible. En este estudio se ha utilizado el valor de la tensión superficial propuesto por Ritter y Drake [RITTER, 1945] de $0,48 \text{ N m}^{-1}$. La baja mojabilidad del mercurio se traduce en un alto ángulo de contacto. Ritter y Drake [RITTER, 1945]

midieron este ángulo para un gran número de materiales sugiriendo un valor medio de $141,3^\circ$, valor que será utilizado en los cálculos del presente trabajo.

Si el mercurio estuviera en contacto con un poro de geometría cilíndrica, la tensión superficial del mercurio actuaría sobre todo el círculo de contacto, es decir, la longitud de la circunferencia que determina la entrada del poro. De esta manera la fuerza con la que el mercurio resiste entrar en el poro es igual a:

$$-\pi D \gamma \cos \theta \quad (2.5)$$

donde πD es la longitud de la circunferencia, γ la tensión superficial y θ el ángulo de contacto. El signo negativo se debe simplemente a una definición de fuerza positiva, y puesto que el coseno de un ángulo mayor de 90° es negativo, es necesario cambiar el signo.

La fuerza aplicada para introducir el mercurio en el poro es debida a una presión externa que se ejerce sobre el área del círculo de contacto, la expresión matemática de esta fuerza es la siguiente:

$$\frac{\pi D^2 p}{4} \quad (2.6)$$

donde p es la presión aplicada.

En el equilibrio, ambas fuerzas, externa y de oposición por parte del mercurio, se igualan, resultando:

$$-\pi D \gamma \cos \theta = \frac{\pi D^2 p}{4} \quad (2.7)$$

Simplificando:

$$D = \frac{-4\gamma \cos \theta}{p} \quad (2.8)$$

La expresión 2.8 es conocida como la ecuación de Washburn [WASHBURN, 1921]. Asumir que todos los poros presentes en una muestra tienen geometría cilíndrica es, por supuesto, una simplificación. No obstante, hasta ahora es la mejor aproximación conocida, por que lo se suele utilizar este cálculo, pero hablando de tamaño o anchura de poro $-W-$ y no de diámetro:

$$W = \frac{-4\gamma \cos \theta}{p} \quad (2.9)$$

El equipo utilizado en el presente trabajo proporciona, mediante intrusión de mercurio, una distribución de tamaño de poro entre 7 nm y 25 μm , aproximadamente. Se trata de un porosímetro Carlo Erba 2000, que consta de un generador de altas presiones (hasta 2000 bar), un autoclave donde se introduce el dilatómetro con la muestra y el mercurio; un mecanismo de detección de los cambios de nivel de mercurio con la presión, el cual se basa en la medida de la variación de la capacidad de un condensador cilíndrico cuya placa superior es la columna de mercurio que gravita sobre la muestra, y, finalmente, una consola para la salida de datos con conexión a un ordenador que controla el equipo.

La distribución de tamaños de poro obtenida por porosimetría de mercurio se complementa con los valores de volumen total de poros y el porcentaje de porosidad presente en el sólido. Estos valores se calculan a partir de los valores de densidad real y aparente mencionados en los apartados anteriores. El volumen total de poros, V_T , incluye todos los poros con radios inferiores a 12 μm detectables por el helio, el cálculo atiende a la expresión:

$$V_T (\text{cm}^3 \text{g}^{-1}) = \left[\frac{1}{\rho_{\text{aparente}}} - \frac{1}{\rho_{\text{real}}} \right] \quad (2.10)$$

El porcentaje de porosidad presente en la muestra se define como:

$$\varepsilon(\%) = \left[1 - \left(\frac{\rho_{aparente}}{\rho_{real}} \right) \right] \times 100 \quad (2.11)$$

Aunque la porosimetría de mercurio es una técnica muy habitual en la caracterización de la porosidad de materiales, debido por una parte a la sencillez y rapidez de los análisis y por otra a la valiosa información que facilita sobre la distribución de tamaños de poro, es necesario tener presente las limitaciones que presenta esta técnica. En primer lugar, los valores de tensión superficial y ángulo de contacto son estimaciones que se han realizado estudiando una serie de materiales carbonosos. Estos factores dependen específicamente del material estudiado y del mercurio, y ligeras desviaciones en los valores pueden dar lugar a errores importantes.

2.4.6.3. Adsorción física de gases

El término *adsorción*, hace referencia a la condensación de gases y vapores sobre las superficies libres. El fenómeno de adsorción se produce como consecuencia de las fuerzas de interacción entre el sólido y las moléculas del gas; según la naturaleza de estas interacciones se distinguen la adsorción física o fisisorción, y la adsorción química o quimisorción. Cuando un sólido se expone en un espacio cerrado al contacto con un gas o vapor a una presión definida, se produce la adsorción de este último en la superficie, observándose un decrecimiento en la presión gaseosa y un incremento de masa por parte del adsorbente, hasta alcanzar valores de equilibrio. La cantidad de gas adsorbido depende de la masa de sólido, de la naturaleza tanto del sólido como del gas, de la presión de éste y de la temperatura de trabajo:

$$n = f(p, T, \text{gas}, \text{sólido}) \quad (2.12)$$

Se suele utilizar el término adsorbente para referirse al sólido y adsorbato para el gas o vapor adsorbido superficialmente. Para una pareja adsorbente-adsorbato determinada y a una temperatura inferior a la temperatura crítica del gas, el número de moles de gas adsorbidos, n , será:

$$n = f(p / p^0)_{T, \text{gas}, \text{sólido}} \quad (2.13)$$

siendo p^0 la presión de saturación del adsorbato, y por lo tanto p/p^0 su presión parcial.

La representación gráfica de n frente a p/p^0 constituye una *isoterma de adsorción*. La determinación experimental de la isoterma consiste en medir la cantidad de gas o vapor adsorbido -volumen o masa- a la presión de equilibrio del gas, a temperatura constante y a distintos valores de presión parcial del adsorbato.

Las isotermas de adsorción no presentan siempre la misma forma, ya que existen apreciables diferencias en los valores de adsorción de distintos adsorbentes para un adsorbato dado, lo que significa que la forma de la isoterma es altamente dependiente de la naturaleza del adsorbente. Si un determinado sólido es mesoporoso, la condensación capilar se producirá a presiones relativas medias o altas de la isoterma de adsorción, mientras que si es microporoso el llenado de los poros se producirá a bajas presiones. Ésta es la razón fundamental por la que la forma de la isoterma de adsorción puede proporcionar información acerca de los procesos que tienen lugar en la interfase adsorbente-adsorbato.

Se han propuesto muchas clasificaciones de las isotermas de adsorción, sin embargo la más aceptada es la propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) [BRUNAUER, 1940], que distingue seis tipos de isotermas y que se muestran en la Figura 2.22.

Las isothermas de tipo I o tipo Langmuir son características de procesos en los que se produce el llenado de microporos. Su interpretación se contempla fundamentalmente desde el punto de vista de la teoría potencial de Polanyi-Dubinin.

El tipo II es característico de procesos de adsorción en sólidos poco porosos o macroporosos. Representa el caso de adsorción en mono-multicapa, cuyo estudio queda perfectamente definido mediante el modelo BET.

Las isothermas tipo III pertenecen a procesos de adsorción en sólidos no porosos en los que la interacción adsorbente-adsorbato es débil, por lo que no se forma el codo de las isothermas tipo II. El estudio de estos procesos es difícil puesto que no existe prácticamente una interacción superficial sólido-gas.

El tipo IV se caracteriza por la presencia de ciclos de histéresis. Su parte inicial es semejante a la de la isoterma tipo II, pero a presiones medias comienza la condensación capilar en los mesoporos. A partir de la rama de desorción de estas isothermas se puede determinar la distribución de tamaños de poros.

Las isothermas tipo V son poco comunes, y de difícil interpretación. La afinidad del adsorbente por el adsorbato es baja y la histéresis enlaza con el llenado de poros.

Finalmente, las isothermas tipo VI son características de adsorción en multicapa de gases nobles sobre superficies altamente uniformes. Cada una de las primeras capas se adsorbe dentro de un cierto rango de presiones, correspondiendo cada escalón al llenado de una capa, hasta un total de 2 ó 3 capas. Se trata de procesos de adsorción cooperativos en los que cada capa contribuye positivamente a la formación de la siguiente mediante interacciones laterales de las propias moléculas.

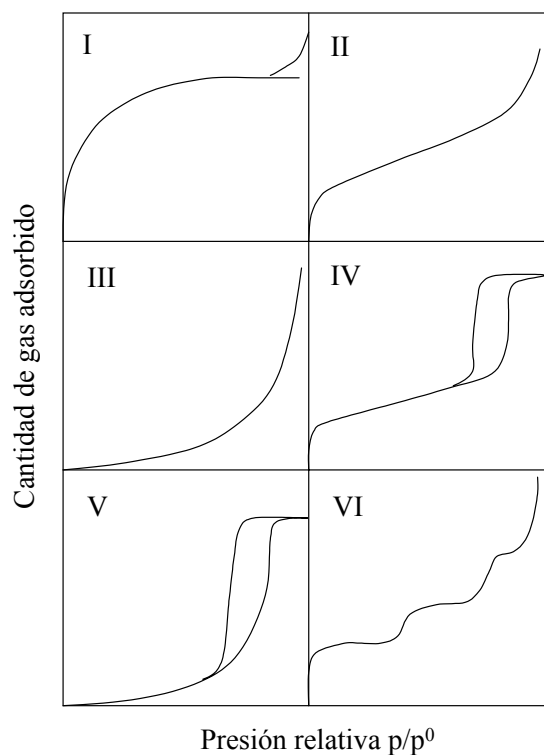


Figura 2.22 Clasificación BDDT de isothermas de adsorción.

En los materiales carbonosos la adsorción no tiene lugar en una superficie lisa, sino en las paredes de poros más o menos estrechos, distribuidos en el interior de la partícula. Los poros de gran tamaño (macroporos) permiten que el adsorbato penetre hasta los poros de menor tamaño (microporos), situados en el interior de las partículas [MARTÍN, 1988]. Dado que pocos microporos se conectan directamente con la superficie externa del carbón, el acceso a ellos se hace a través de los mesoporos, y una buena parte de la adsorción tiene lugar precisamente en ellos.

El cálculo de la superficie específica a partir de una isoterma de adsorción se basa en la determinación de la zona que corresponde a la

formación de la monocapa de moléculas de gas adsorbido. Existen numerosos métodos analíticos para la determinación de la superficie específica a partir de datos de adsorción, que suelen ser de carácter semiempírico. En el presente trabajo se han utilizado los métodos propuestos por Brunauer, Emmett y Teller (BET) y por Dubinin-Radushkevich (DR) para la determinación de la superficie específica.

La ecuación de Brunauer, Emmett y Teller [BRUNAUER, 1938], conocida como ecuación BET, está basada en la consideración de las fuerzas de atracción de van der Waals como únicas responsables del proceso de adsorción. El modelo supone una superficie energéticamente uniforme, en la que todos los centros activos son equivalentes, al mismo tiempo que supone que los calores de adsorción en todas las capas, por encima de la primera, son iguales entre sí y coinciden con el calor latente de condensación. Con estos postulados la ecuación BET proporciona, a partir de datos de presión relativa y volumen adsorbido -procedentes de la isoterma de N₂-, el volumen de la monocapa adsorbida y por lo tanto un valor del área superficial de la muestra estudiada. La ecuación BET en su forma más simplificada es la siguiente [PARRA, 1995]:

$$\frac{p/p^0}{n^a(1-p/p^0)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{C-1}{n_m^a C} (p/p^0) \quad (2.14)$$

donde n^a es el volumen adsorbido, n_m^a el volumen de la monocapa y C un parámetro relacionado con el sistema adsorbato-adsorbente.

Los postulados del modelo BET han sido objeto de numerosas críticas, por lo que han surgido una serie de modelos derivados que incluyen diversos factores correctores. Sin embargo, las modificaciones han sido igualmente cuestionadas, ya que en su mayoría provocan la pérdida del significado físico que el modelo pretende. Por lo tanto, a pesar de las

críticas, la aplicación del modelo BET es, con gran diferencia, el método más usado en la determinación de la superficie específica.

La ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR) [BYRNE, 1995] difiere de la BET en que no se basa en un modelo para describir la adsorción física de gases, sino que es un método empírico que tiene en cuenta las distintas energías de adsorción. La ecuación DR se puede expresar como:

$$\ln W = \ln W_0 - \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \ln^2 \left(\frac{p^0}{p} \right) \quad (2.15)$$

donde W ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) es el volumen de adsorbato condensado en los microporos a la temperatura T y a la presión relativa p/p^0 ; W_0 ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) es el volumen total de los microporos accesibles al adsorbato; β es el factor de afinidad adsorbato-adsorbente respecto del benceno ($\beta=1$), el cual para el caso del nitrógeno toma un valor de 0,34 y para el dióxido de carbono 0,47 g cm^{-3} ; y E_0 (kJ mol^{-1}) la energía característica de adsorción.

De esta forma, una representación gráfica de $\ln W$ frente a $\ln^2(p/p^0)$ será una línea recta, cuya intersección con el eje de ordenadas será $\ln W_0$ y de la pendiente de la recta se deducirá E_0 , parámetro relacionado con la anchura media de los poros. Para materiales carbonosos donde la microporosidad está comprendida entre 0,4 y 1,5 nm $-E_0$ toma valores entre 17 y 35 kJ mol^{-1} -, Stoeckli [STOECKLI, 1991] propuso la siguiente ecuación empírica que relaciona la energía característica E_0 y el tamaño medio de poro (L):

$$L(\text{nm}) = \frac{10,8}{E_0(\text{kJ mol}^{-1}) - 11,4} \quad (2.16)$$

Diversos autores [GREGG, 1982] sugirieron que la representación del volumen adsorbido, n^a , dividido por el volumen de la monocapa, n_m^a , en función de la presión relativa (p/p^0), debería ser una única curva

independientemente del sólido, siempre que éste no presentara ningún tipo de porosidad. Esta curva se denominó *curva universal t*. De esta forma, el espesor estadístico t (nm) de la capa adsorbida en una superficie libre vendría dado por la ecuación:

$$t = 0,354(n^a / n_m^a) = f_1(p / p^0) \quad (2.17)$$

De Boer y colaboradores [DE BOER, 1965; LIPPENS, 1965] se basaron en esta idea para sugerir un nuevo método de análisis de isothermas de adsorción, denominado *método t*, en el cual se representa el volumen adsorbido por la muestra en estudio frente al espesor estadístico (t) de la curva t para cada presión relativa determinada. En el presente trabajo se ha utilizado este método para determinar el volumen total de microporos y el volumen de los denominados supermicroporos -poros menores de 0,7 nm-, analizando simplemente el corte en el eje de ordenadas de las dos zonas planas de la curva t .

Tanto el método BET como el método t se aplican a isothermas de adsorción de N_2 , en el presente trabajo se han aplicado dichos métodos hasta valores de presión relativa de 0,35. La ecuación DR se puede aplicar tanto a la adsorción de N_2 como de CO_2 , siempre en la zona baja de presión relativa ($<10^{-4}$). La molécula de N_2 presenta mayores dimensiones que la de CO_2 (3,65 Å frente a 3,3 Å) [MAHAJAN, 1991], además posee un momento cuadrupolar menor, facilitando el llenado de los mesoporos a presiones relativas altas; al contrario que el CO_2 , que debido a su menor momento cuadrupolar la adsorción se ve favorecida a presiones relativas bajas y por lo tanto es capaz de determinar los microporos más estrechos [BYRNE, 1995].

La temperatura utilizada en el proceso de adsorción también difiere, siendo $-196^\circ C$ para el N_2 y $0^\circ C$ en el caso del CO_2 . Ello va a influir notablemente en los resultados obtenidos, ya que la baja temperatura utilizada para el N_2 provoca una baja difusión que se traduce en el no llenado

de los poros de menor tamaño [RODRÍGUEZ-REINOSO, 1984]. Por lo tanto, la elección del gas utilizado en el proceso de adsorción se basa en el tipo de información que se desea obtener; el N_2 se suele utilizar para caracterizar mesoporos y microporos de mayor tamaño, mientras que el CO_2 revela información de los microporos estrechos. En el presente trabajo se ha aplicado la teoría de Dubinin con ambos gases con objeto de obtener información complementaria sobre la muestra estudiada.

Si se comparan el área superficial específica determinada por N_2 con la de CO_2 , se pueden dar los siguientes casos [RODRÍGUEZ-REINOSO, 1989]:

- i) el área de N_2 es menor que la de CO_2 , en este caso los microporos presentes en la muestra son muy estrechos o existen constricciones a la entrada del poro que impide el acceso del N_2 .
- ii) el área del N_2 es aproximadamente igual al CO_2 , en cuyo caso no existen constricciones estrechas y el material presenta una microporosidad bastante uniforme.
- iii) el área de N_2 es mayor que la de CO_2 , la microporosidad de la muestra es ancha y heterogénea, existe la posibilidad de condensación en poros grandes.

Sin embargo, la utilización del CO_2 para la caracterización de la microporosidad estrecha no está libre de controversia. Hay autores que sugieren que la adsorción en el caso del CO_2 esta influenciada por el relativamente gran momento cuadrupolar de la molécula y la presencia de ciertos grupos funcionales en la superficie [LEÓN, 1993]. Otros sugieren que la adsorción de CO_2 produce cierto hinchamiento entre las láminas carbonosas [MAHAJAN, 1991] y por lo tanto el área resultante del material se sobrevalora. Algunos trabajos apuntan a que el CO_2 proporciona, normalmente, mayores valores en el área superficial específica debido a un proceso de solubilidad en el material carbonoso [LARSEN, 1988]; de esta

forma el CO_2 puede acceder y condensar en poros cerrados, siendo éstos inaccesibles para otros gases como el N_2 .

3. CARACTERÍSTICAS DEL FANGO DE PARTIDA

3.1. ORIGEN Y SELECCIÓN DE LOS FANGOS

Para la realización de los distintos experimentos se han seleccionado cuatro lodos procedentes de distintas EDARs urbanas, así como el lodo procedente de una depuradora de una industria láctea.

El criterio utilizado en la selección intentó abarcar todos los posibles tratamientos incluidos en la línea de fangos en las estaciones depuradoras de aguas urbanas.

El lodo V procede de una EDAR urbana dotada de un sistema de pretratamiento (desbaste, desarenado y desengrase), decantación primaria y tratamiento secundario (tratamiento biológico por fangos activados, que incluye nitrificación-desnitrificación, desfosfatación, y decantación secundaria). La línea de fangos consta de un espesamiento de los fangos primarios por gravedad, espesamiento de los fangos secundarios por flotación, mezcla y almacenamiento de fangos frescos y deshidratación por centrifugación.

Por su parte el lodo L sigue el mismo tratamiento que el V, con la diferencia de que los fangos primarios y los secundarios se mezclan en una cámara de homogeneización y pasan a cuatro digestores anaerobios donde se mantienen a 35 °C, generándose así metano que se reutiliza en las calderas para el mantenimiento de la temperatura en la digestión. A continuación pasan a un espesador de fangos y finalmente se someten a una deshidratación mediante centrífuga.

El lodo A procede de una EDAR ubicada en un núcleo de población pequeño, por lo que la depuración de las aguas residuales no incluye todos los tratamientos anteriores. La línea de aguas consta de un tratamiento primario y un tratamiento biológico por digestión aerobia. El fango

producido se somete a un espesamiento por gravedad y finalmente es filtrado mediante filtro banda.

El fango Ar se genera por depuración de las aguas de proceso de una industria láctea, y ha sido sometido a deshidratación mediante filtro banda y a espesamiento mediante adición de un polielectrolito orgánico.

A diferencia de las anteriores, en la EDAR que produce el lodo B se lleva a cabo un tratamiento biológico aerobio. El tratamiento final de los fangos incluye un acondicionamiento químico con cal y cloruro férrico, en dosis de 100 y 70 kg t ms, respectivamente, y deshidratación mediante filtro prensa.

3.2. RECOGIDA Y PREPARACIÓN DE MUESTRA

Para los estudios de pirólisis de fangos secos se utilizó el lodo A, secado en estufa a 105 °C durante 24 h. Dada la naturaleza fibrosa del material de partida, se procedió a moler la totalidad del lodo seco (aproximadamente 3,5 kg), mediante un molino de cuchillas, durante tiempos cortos para evitar una excesiva pulverización de la muestra. A continuación se tamizó la muestra, separándola en las siguientes fracciones:

< 0,150 mm; 0,150-0,425mm; 0,425-1mm; 1-3 mm; > 3 mm

La fracción de trabajo seleccionada fue la comprendida entre 1 y 3 mm, con objeto de estudiar la viabilidad de utilizar el residuo sólido de pirólisis como adsorbente de tipo granular.

Para garantizar la representatividad de la muestra se procedió a su división mediante divisores de tabiques o “riffles”. Estos equipos están formados por un juego de tabiques verticales, paralelos y equidistantes, que determinan un número par de espacios libres entre tabiques (mínimo 16), sobre los que se descarga la muestra de material a dividir. Las salidas de dos espacios libres adyacentes dirigen el lodo hacia receptores distintos,

separándose así la muestra en dos submuestras de prácticamente igual masa y siendo ámbas representativas de la muestra original.

Los otros cuatro fangos estudiados se recogieron en la propia depuradora, siendo todos ellos de final de proceso. Dada la heterogeneidad de los lodos, se recogió cantidad suficiente para la realización de todos los experimentos, aproximadamente 20 kg. Los fangos se transportaron en recipientes de polipropileno y a la llegada al centro se empaquetaron en bolsas de plástico cerradas herméticamente y se conservaron en un congelador a -18°C para preservar sus propiedades.

3.3. NOMENCLATURA DE LAS MUESTRAS

La nomenclatura empleada para designar tanto a las muestras de fango original como a las resultantes de los distintos procesos de tratamiento del fango está formada por una sucesión de letras, cuyos significados se recogen en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 *Nomenclatura utilizada para designar a las muestras*

Tipo de fango	Estado del fango	Horno	Tipo de captador
A	Seco	Eléctrico	--
V	Húmedo (h)	Eléctrico (E)	Grafito (g)
L		Microondas Multimodo (M)	
Ar	Seco (s)	Microondas Monomodo (U)	Char (c)
B			

De este modo una muestra nombrada por Vh-Mg corresponderá al fango V húmedo tratado en el microondas multimodo y utilizando grafito como captador.

3.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS FANGOS DE PARTIDA

3.4.1. ANÁLISIS QUÍMICO

La determinación del contenido tanto de la humedad como de la materia volátil, así como del carbono orgánico, es importante a la hora de establecer las condiciones de operación tanto en el secado como en la pirólisis de los fangos. La Tabla 3.2 muestra los resultados del análisis elemental e inmediato de los lodos utilizados en este trabajo.

Tabla 3.2 *Análisis elemental e inmediato de los fangos de partida*

Lodo	Hum. ¹	Cenizas ¹	M.V. ¹	C ¹	H ¹	N ¹	S ¹	O ^{1,2}	H/O ³	H/C ³
	(%)									
A	78,1	60,7	29,5	35,7	5,2	3,5	0,72	25,4	3,28	1,75
V	71,0	29,3	67,6	35,4	5,1	4,3	0,54	22,2	3,68	1,73
L	88,5	37,5	58,4	31,8	4,7	4,8	0,94	19,4	3,88	2,09
Ar	84,3	17,2	73,3	40,9	5,7	7,4	0,82	27,9	3,27	1,67
B	74,7	44,7	57,4	24,1	4,2	3,6	0,49	25,5	2,64	1,77

¹ datos expresados en base seca

² calculado por diferencia

³ relación atómica

Cabe destacar que los fangos estudiados presentan unos contenidos en humedad similares a todos los fangos procedentes de depuración de aguas [WERTHER, 1999] que oscilan entre el 70 y el 90%. A su vez el contenido en cenizas es muy superior al de otros residuos tipo biomasa lo cual limita los posteriores usos de los subproductos resultantes de la pirólisis.

De estos resultados se extrae que existen diferencias coherentes que se pueden achacar al tipo de tratamiento de depuración utilizado. Así pues, el fango Ar presenta el mayor contenido en materia orgánica (% de carbono y

materia volátil) debido a que la carga orgánica de las aguas procedentes de las industrias lácteas es mayor que la que presentan las aguas residuales urbanas y a la adición de un polielectrolito orgánico en la etapa de floculación. Por lo que respecta a los fangos procedentes de EDARs urbanas, cabe destacar que el fango B es el que presenta mayor contenido en cenizas debido a la estabilización con cal y que el fango L presenta un contenido en cenizas superior al fango V debido a que ha sido sometido a una etapa de digestión anaerobia, lo cual disminuye el contenido en materia orgánica del mismo.

3.4.2. ANÁLISIS DE METALES

Dado que existe un peligro potencial a la hora de almacenar estos residuos en vertedero, de lixiviación tanto de materia orgánica, ácidos húmicos y metales pesados así como de la modificación del pH de las aguas subterráneas, se ha determinado la composición de los fangos, tanto de los elementos mayoritarios como de algunos minoritarios y trazas por FRX e ICP-MS.

La Tabla 3.3 muestra los resultados del análisis de elementos mayoritarios obtenidos por fluorescencia de RX.

Se puede observar que el contenido en sílice en los fangos de origen urbano es bastante elevado, aunque se sitúa entre los valores comunes para este tipo de fangos [METCALF, 1989]. Destaca además el contenido de CaO en el fango A, debido probablemente al calcio que contiene la leche, materia prima de este tipo de industrias.

Tabla 3.3 *Composición elemental de los fangos estudiados, expresada como óxidos de elementos mayoritarios*

Muestra	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MnO	SiO ₂	TiO ₂
	(% base seca)								
A	0,36	0,87	4,68	2,70	1,54	0,75	0,02	16,04	0,24
V	0,28	1,15	4,71	5,97	1,75	0,76	0,04	15,7	0,25
L	0,42	1,49	7,34	5,29	2,98	0,97	0,05	18,9	0,36
Ar	0,80	1,13	0,81	11,0	0,21	0,51	0,01	1,62	0,02
B	0,21	1,15	3,05	21,1	8,10	0,05	0,07	6,40	0,16

Los altos porcentajes tanto de CaO como de Fe₂O₃ que presenta el fango B son debidos a los procesos de estabilización a los que ha sido sometido este fango, como ya se ha mencionado anteriormente.

Además, se ha determinado la composición de determinados elementos traza presentes en la mayoría de los fangos de origen urbano [PÉREZ-CID, 1999, STAMMBACH, 1989] y que pudieran estar en cantidades superiores a los límites que marca la legislación para depósito de residuos en vertedero, y por tanto susceptibles de ser lixiviados al terreno. La Tabla 3.4 refleja los resultados de estos elementos traza presentes en los fangos de partida. Cabe destacar que siguiendo los límites que marca la Agencia de Protección Medioambiental (EPA) de lixiviación de metales para residuos según la norma EPA 1311, se deberían haber analizado además de los aquí expuestos los contenidos en arsénico y selenio; sin embargo, dado que la composición de estos fangos es similar a la de los fangos de origen urbano, y la concentración de éstos en los mismos no es apreciable, no se ha realizado su análisis.

Tabla 3.4 *Composición de los elementos traza de los fangos estudiados*

Muestra	Co	Cr	Pb	Mn (ppm)	Ni	Cu	Zn	Fe	Cd (ppb)	Hg (ppb)
A	2,7	32	95	86	18	179	1707	8590	--	1500
V	3,5	121	246	214	13,2	143	662	9900	2906	919
L	5,0	163	117	239	42,7	192	1020	17400	1355	1446
Ar	1	19,3	9,6	21,8	7,2	65,3	154	925	5733	357
B	1,9	30,2	30,7	380	9,2	72,6	215	49700	< 300	570

Del análisis de estos datos se concluye que el contenido en metales pesados de todos los fangos está por debajo de lo que marca la legislación para el depósito de residuos en vertedero.

Cabe destacar el bajo contenido en metales traza del lodo Ar lo cual está en concordancia con su procedencia. A su vez el lodo B y L presentan un alto contenido en Fe debido a que están sometidos a un tratamiento físico-químico con adición de cloruro férrico.

Se puede observar que el contenido en metales traza del lodo L es ligeramente superior al del lodo V; dado que los dos fangos proceden de estaciones depuradoras de núcleos urbanos con actividades y densidad de población semejantes y que los tratamientos llevados a cabo en las EDARs son de la misma naturaleza, la diferencia en los contenidos pudiera ser debida a la digestión anaerobia del lodo L.

3.4.3. PODER CALORÍFICO DE LOS FANGOS SECOS

Debido a su elevado contenido en humedad, la determinación del poder calorífico de todos los fangos se realizó sobre la muestra seca. La Tabla 3.5 muestra los valores del poder calorífico superior de los cinco lodos objeto de estudio.

Tabla 3.5 *Poder calorífico de los fangos secos*

Muestra	Poder calorífico superior (kJ kg ⁻¹)
A	16.175
V	16.475
L	14.067
Ar	18.621
B	9.571

Como puede observarse en la Tabla 3.5, todos los fangos presentan poderes caloríficos que oscilan entre 9.500 y 18.500 kJ kg⁻¹, ligeramente superiores a los valores típicos para este tipo de residuos y semejantes a otros del tipo de embalajes o residuos industriales [FERNÁNDEZ-TRESGUERRES, 1999]. El poder calorífico guarda una estrecha relación con el porcentaje de materia orgánica de los lodos, siendo tanto mayor cuanto mayor es el contenido en carbono de las muestras.

3.4.4. pH DE LOS FANGOS

El pH de fangos procedentes de EDARs es uno de los parámetros recogidos en el RD 363/95, RD 1078/93 y Orden de Caracterización de 13/10/1989 que es necesario determinar a la hora de catalogar a los fangos como residuos tóxicos y peligrosos o a la hora de establecer los métodos más adecuados para su gestión. La medida se realizó conforme al procedimiento recogido en la norma. Los resultados se muestran en la Tabla 3.6. Cabe destacar que se realizaron medidas tanto de las muestras de fangos secas como de los fangos húmedos y no se encontraron diferencias significativas.

Tabla 3.6 pH de los fangos estudiados

Muestra	pH
A	6,6
V	5,8
L	8,0
Ar	7,5
B	12,3

En general presentan valores comprendidos entre 6 y 8, típicos de los lodos de EDARs urbanos [METCALF, 1989], excepto el lodo B, con un pH de 12 debido a la etapa de estabilización con cal.

3.4.5. ESTUDIO DE LOS GRUPOS FUNCIONALES

Con objeto de esclarecer los posibles tipos de compuestos que aparecen en los subproductos de la pirólisis se ha llevado a cabo un estudio de *espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier* de los fangos secos.

La Figura 3.1 muestra los espectros infrarrojos de los cuatro lodos secos objeto de estudio. La interpretación de las bandas está basada en estudios de materiales similares [MANSUY, 2001] y en bibliografía especializada [SÓCRATES, 1994].

Como puede observarse todos los espectros presentan las mismas bandas, diferenciándose únicamente en su altura. En ella se observa que todos los espectros presentan una banda ancha de absorción a 3.300 cm^{-1} , la cual se asigna al H del enlace O-H y a los grupos N-H. También se aprecia un pequeño hombro a 3.050 cm^{-1} atribuido a las vibraciones de tensión del enlace C-H aromático y bandas en la región comprendida entre 2.880-3.000

cm^{-1} , que corresponden a la vibración de tensión del enlace C-H alifático. Cabe destacar que en todos los casos aparecen dos bandas superpuestas a 1734 y 1660 cm^{-1} . La primera se asigna al enlace C=O de los ésteres, ácidos o cetonas y la segunda corresponde a la vibración de tensión del enlace C=C aromático y del enlace C=O de compuestos carbonilos insaturados y amidas.

La banda que aparece a 1.532 cm^{-1} podría ser debida a las amidas secundarias. Esta absorción se debe a una combinación entre la vibración de flexión del enlace N-H y las vibraciones de tensión del enlace C-N del grupo -CO-NH. También aparecen otras bandas características de las amidas secundarias a 1.241 cm^{-1} .

Se observa que todas las muestras presentan una banda entre 1.200 y 1000 cm^{-1} , atribuida a la vibración de tensión de los enlaces C-O y C-O-C. Las bandas entre 900 y 600 cm^{-1} corresponden principalmente a las vibraciones de deformación del enlace aromático C-H y dan información del número de átomos de hidrógeno adyacentes en el anillo. Así, la banda a 874 cm^{-1} se debe a la presencia de anillos aromáticos con un átomo de hidrógeno aislado (por ejemplo anillos aromáticos 1,3,5-tri, 1,2,3,5-tetra, 1,2,4,5-tetra- y pentasustituídos). Por debajo de 700 cm^{-1} , se producen vibraciones del esqueleto y son de difícil interpretación.

Aunque no existen diferencias cualitativas apreciables entre los cuatro fangos objeto de estudio en este trabajo, sí se pueden apreciar ciertas diferencias semi-cuantitativas entre los espectros de las distintas muestras, lo que ofrece una idea de la concentración de los principales grupos orgánicos presentes en ellas.

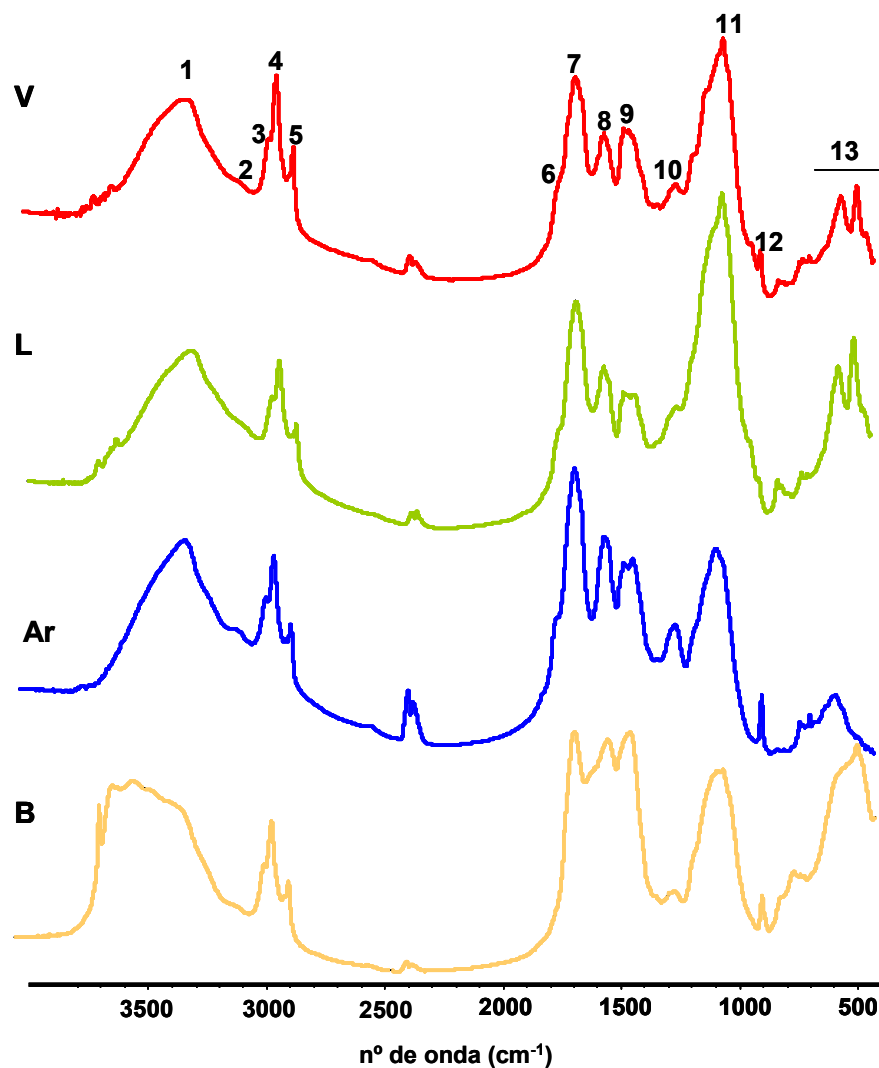


Figura 3.1 Espectros IRTF de los distintos fangos estudiados.

La Tabla 3.7 muestra los resultados del análisis semi-cuantitativo de las muestras estudiadas. Las bandas más grandes aparecen a 3.300 cm^{-1} y a 1.064 cm^{-1} . La primera corresponde a compuestos tipo alcohol y amidas y la segunda a compuestos con grupos C-O y C-O-C en su estructura, es decir alcoholes, ácidos carboxílicos y ésteres.

Tabla 3.7 Porcentaje en área (%A) de cada banda de los espectros IRTF de los fangos estudiados

Nº	Longitud de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	V	AR	B	L
1	3.300	O-H,N-H	19,67	20,44	32,53 ⁽¹⁾	20,14
2	3.050	C-H ar	-	-	-	-
3	2.958	CH ₃	1,18	1,11	0,97	0,95
4	2.925	CH ₂	3,12	2,51	2,50	2,21
5	2.853	CH ₂	1,03	0,77	0,83	0,67
6	1.734	C=O	4,39	6,16	0,00	3,68
7	1.660	C=O, C=C, amidas I	12,37	15,67	9,58	12,09
8	1532	-NH-(amida II)	7,88	10,40	11,40	7,27
9	1440		10,42	12,34	12,39	8,18
10	1.241	-NH-(amida III)	5,09	4,35	3,51	4,92
11	1.064	C-O, C-O-C	27,16	20,22	16,29	32,85
12	872	C-H ar	0,58	0,60	0,33	0,54
13	Región por debajo de 700		7,11	5,43	9,67	6,49
Hal (A _{2,958} +A _{2,925})+ Har (A ₈₇₂)			4,88	4,22	3,79	3,70
Hal / Har			7,42	6,00	10,55	5,85

(1) alrededor de 3.600 cm⁻¹ para el lodo B.

La presencia en el fango B de una banda intensa en torno a 3.600 cm⁻¹ que corresponde a MO-H (Siendo M Ca, Si, etc.), puede achacarse al tipo de materia mineral de este fango debido, fundamentalmente a la adición de cal para su estabilización. También se observa que el lodo Ar

muestra la mayor concentración de grupos carbonilo de ester ($\text{C}=\text{O}$, 1.734 cm^{-1}), mientras que ésta es prácticamente nula en el lodo B. El resto de compuestos del tipo $\text{C}=\text{O}$ (1.660 cm^{-1}) como cetonas insaturadas, ácidos o aldehídos y amidas siguen la misma tendencia que la observada para los ésteres, es decir $\text{Ar} > \text{V} > \text{L} > \text{B}$. Esta secuencia está relacionada con el contenido en carbono de los fangos (Tabla 3.2).

Además de las mencionadas anteriormente, en el espectro de la Figura 3.1 aparecen las bandas correspondientes al enlace C-H alifático y aromático. En la Tabla 3.7 se muestra además el sumatorio de los dos tipos de hidrógenos y la relación entre el hidrógeno alifático y el aromático. Así pues, los lodos Ar y V presentan una mayor concentración de ambos tipos de H (alifático+aromático) que los lodos L y B, lo cual concuerda con el dato del porcentaje de H orgánico del análisis elemental mostrado en la Tabla 3.2. Por otra parte, la relación ($\text{H}_{\text{al}}/\text{H}_{\text{ar}}$) presenta valores altos lo cual indica que los fangos tienen un marcado carácter alifático. Eso sugiere que los anillos aromáticos presentes en estas muestras estarán altamente sustituidos con grupos alifáticos. Esta conclusión está de acuerdo con el elevado valor de la relación H/C de todas las muestras (Tabla 3.2).

4. PIRÓLISIS DE FANGOS SECOS

4.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Como se ha descrito en el Apartado 1.2, la pirólisis de fangos se puede considerar como una alternativa a los métodos tradicionales de gestión del fango. Con objeto de abordar el estudio de las variables que influyen en el proceso de pirólisis, se comenzó con el fango A secado en estufa a 105°C hasta masa constante. Las características más importantes de este fango vienen descritas en el Apartado 3.4.

Para llevar a cabo la pirólisis se utilizó un horno eléctrico horizontal, descrito en el Apartado 2.1.1 (ver esquema Figura 2.1).

Las condiciones de pirólisis estudiadas fueron la temperatura final y la velocidad de calentamiento.

Muestras representativas de la fracción 1-3 mm del fango A fueron carbonizadas a tres temperaturas finales (450, 650 y 850°C) y a dos rampas de calentamiento distintas (60 y 5°C min⁻¹). La selección de estas temperaturas finales se hizo según los siguientes criterios:

- La temperatura de 850°C es lo suficientemente alta como para conseguir un material prácticamente exento de volátiles, permitiendo un buen control de la operación y la realización del proceso en un tiempo razonable; además, es lo suficientemente baja como para que no se produzcan efectos perjudiciales que afecten al desarrollo de la porosidad.

- La temperatura de 450°C, por su parte, representa un valor cercano al mínimo requerido para llevar a cabo la pirólisis.

Finalmente, se seleccionó una temperatura intermedia entre las dos anteriores (650°C).

4.2. RENDIMIENTO DE LAS FRACCIONES DE PIRÓLISIS

En la Figura 4.1 se muestra la evolución de las fracciones sólida, líquida y gaseosa, con la temperatura final de pirólisis y la velocidad de calentamiento.

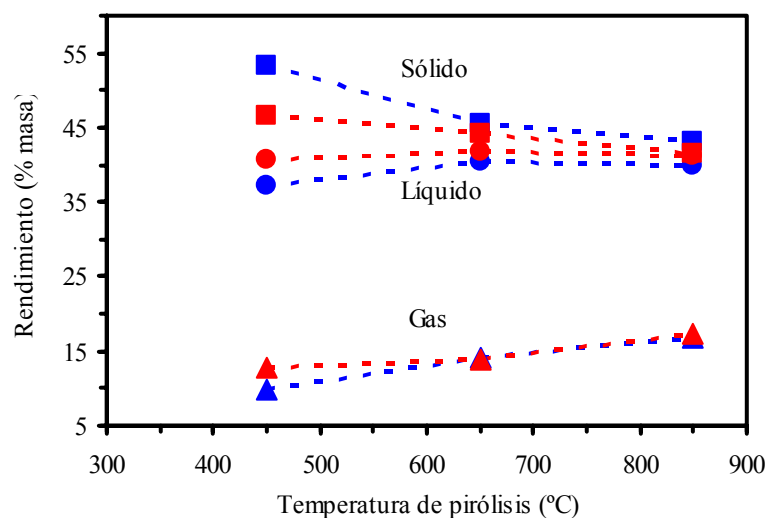


Figura 4.1 Evolución de los rendimientos de las fracciones sólida, líquida y gaseosa con las condiciones de pirólisis. Lodo A. ■ ● ▲ Sólido, líquido y gas a 60 °C min⁻¹. ■ ● ▲ Sólido, líquido y gas a 5 °C min⁻¹.

Al aumentar la temperatura final de pirólisis disminuye el rendimiento de la fracción sólida aumentando, por el contrario, el de la fracción gaseosa. La fracción líquida sólo aumenta ligeramente cuando la temperatura aumenta de 450°C a 650°C, manteniéndose prácticamente constante para temperaturas menores. Estos resultados concuerdan con los encontrados por otros autores [STORM, 1999]. Por otro lado, el efecto de la velocidad de calentamiento es más acentuado a bajas temperaturas, en las que un aumento de la velocidad de calentamiento da lugar a una pirólisis más eficiente, entendiéndose por eficiente el hecho de obtener una mayor producción de líquidos y gases y una disminución del residuo sólido.

Si se considera que la alternativa de evacuación de fangos más utilizada tanto en nuestro país como en la UE es el vertedero, la reducción del volumen final de producto sólido con respecto al lodo original es un factor importante a tener en cuenta a la hora de estudiar la viabilidad del proceso. Esta reducción de volumen puede calcularse a partir del rendimiento en fracción sólida (Figura 4.1) y la densidad aparente (Tabla 4.7). En la Figura 4.2 se muestra la variación de la reducción de volumen con las condiciones de pirólisis.

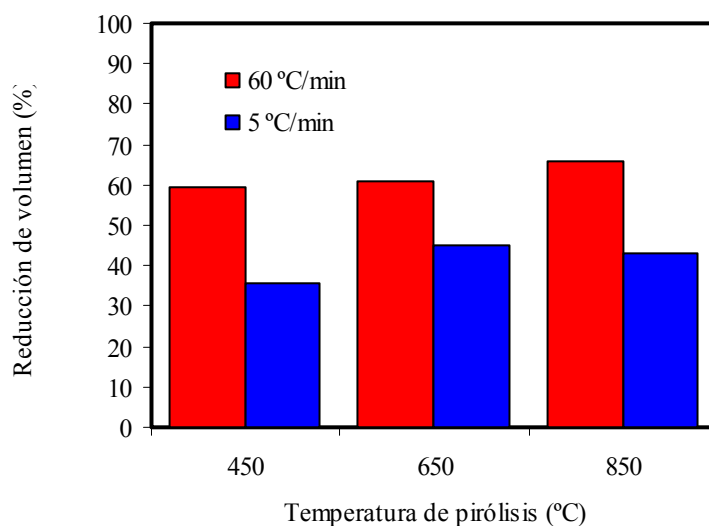


Figura 4.2 Reducción de volumen del residuo sólido resultante, con respecto al lodo seco.

La reducción de volumen aumenta con la temperatura de pirólisis y con la velocidad de calentamiento. Así, a 850°C se obtienen las mayores reducciones de volumen (65%).

4.3. GASES DE PIRÓLISIS

4.3.1. COMPOSICIÓN DE LOS GASES

La evolución de los distintos gases desprendidos durante el proceso de pirólisis se muestra en las Figuras 4.3 y 4.4. Todas las concentraciones se calcularon en base libre de gas inerte (He). La técnica utilizada tanto para el análisis como para la recogida de los gases viene detallada en el Apartado 2.1.1.

Debido a la heterogeneidad del material de partida, resulta difícil determinar todas las reacciones de craqueo, reformado, descomposición etc. que tienen lugar en el proceso. A 250°C, ya se observa la aparición de O₂, N₂, CO y CO₂, mientras que los hidrocarburos y el hidrógeno lo hacen a temperaturas superiores. La salida de estos compuestos a temperaturas tan bajas hace pensar que se trata de gases ocluidos o adsorbidos en la matriz sólida. Tanto el N₂ como el CO₂ evolucionan de forma similar. Ambos pasan por un máximo a temperaturas relativamente bajas (350°C), y disminuyen progresivamente hasta una alcanzar la temperatura de 600°C, a partir de la cual sufren un ligero ascenso. El CO presenta una tendencia opuesta, es decir, aumenta con la temperatura final de pirólisis, sobre todo al aumentar la temperatura de 650°C a 800°C. Esto concuerda con lo encontrado por otros autores [CABALLERO, 1997].

El porcentaje de oxígeno en la mezcla de gases disminuye paulatinamente al aumentar la temperatura final de pirólisis. El hidrógeno experimenta un fuerte ascenso a temperaturas por encima de 750°C, debido a las reacciones de craqueo, lo cual es comparable con otro tipo de combustibles.

Con respecto a los hidrocarburos, la evolución de la concentración de metano pasa por un máximo a temperaturas del orden de 600°C, mientras

que el resto, es decir, etano y eteno, tienen una concentración máxima a 500°C.

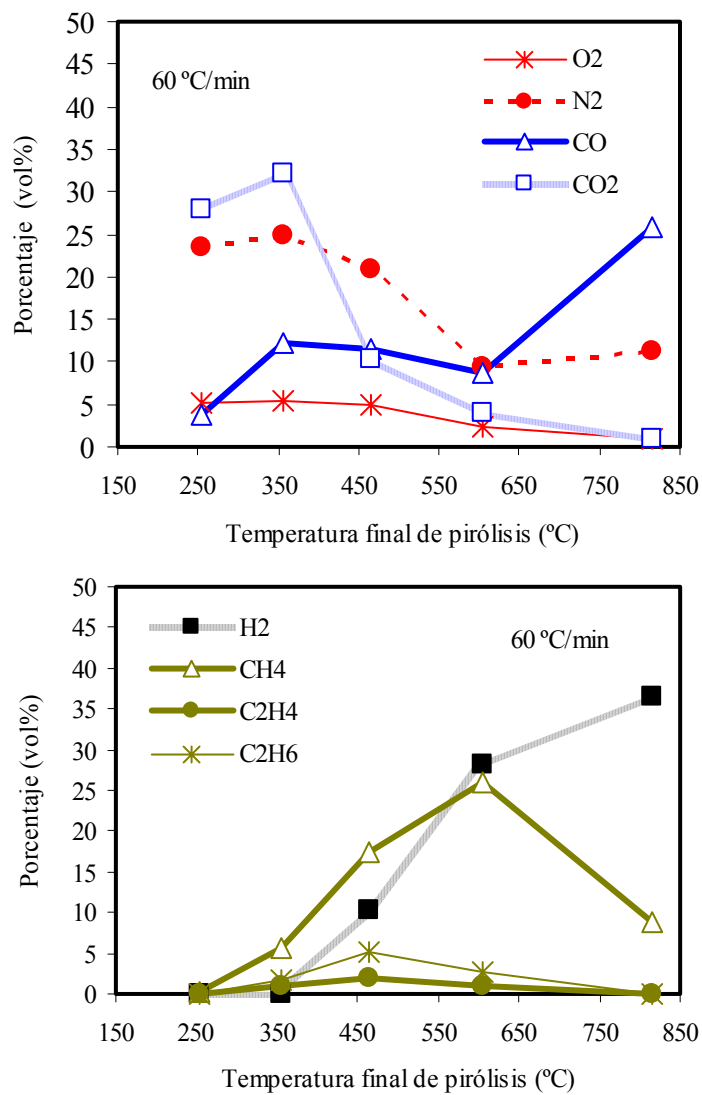


Figura 4.3 Evolución de la composición de la fracción gaseosa con la temperatura en la pirólisis a 60 °C min⁻¹ del lodo A.

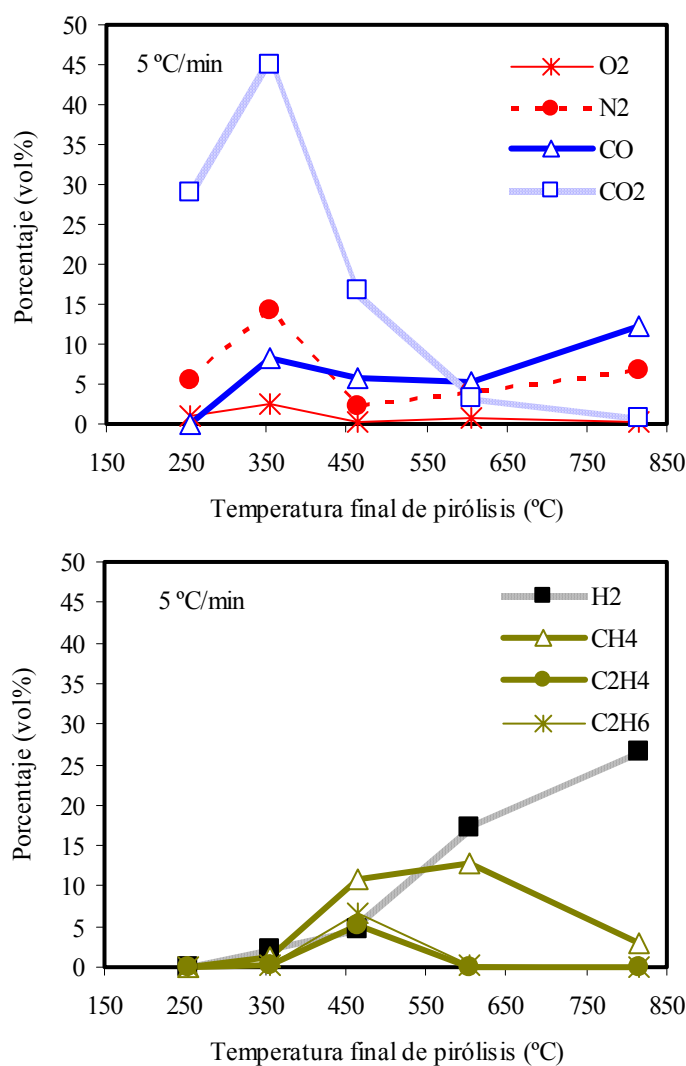


Figura 4.4 Evolución de la composición de la fracción gaseosa con la temperatura en la pirólisis a $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ del lodo A.

Esta evolución de los hidrocarburos con la temperatura es lógica, teniendo en cuenta que los hidrocarburos pesados se descomponen por craqueo a medida que aumenta la temperatura, en hidrocarburos más ligeros. A velocidades de calentamiento rápidas, no se da tiempo suficiente como para que los gases que se desprenden a cada temperatura se liberen

completamente, y por tanto a estas velocidades las variaciones en la concentración de los distintos compuestos gaseosos es más progresiva. Además, a altas velocidades de calentamiento el CO_2 presenta la máxima concentración del 45% vol a 350°C .

4.3.2. PODER CALORÍFICO DE LOS GASES

El poder calorífico medio de la mezcla de gases desprendidos a cada temperatura y en cada uno de los dos experimentos ha sido determinado a partir de las concentraciones de cada gas a cada temperatura y los valores de los poderes caloríficos de cada gas individual que aparecen en la bibliografía [PERRY, 1984].

La Figura 4.5 muestra la evolución del poder calorífico a las distintas temperaturas a las que fueron tomadas las muestras de gases. Los gases desprendidos en la pirólisis llevada a cabo a 5°C min^{-1} presentan un máximo en torno a 455°C , debido fundamentalmente al mayor desprendimiento de C_2H_4 y de C_2H_6 a esa temperatura.

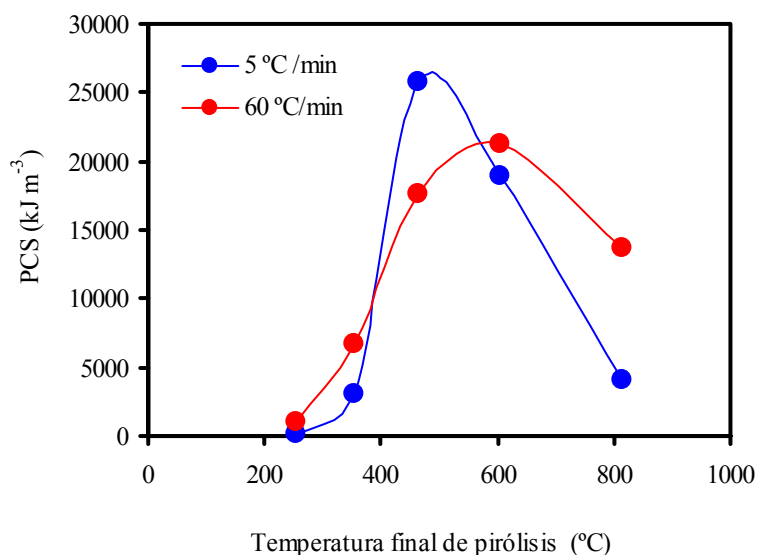


Figura 4.5 Evolución del poder calorífico de los gases desprendidos en la pirólisis a 5°C min^{-1} y a $60^\circ\text{C min}^{-1}$, con la temperatura.

Por el contrario, la pirólisis llevada a cabo a $60\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, presenta el máximo a temperaturas más elevadas, debido a que a altas velocidades de calentamiento no se da el tiempo suficiente para que los gases que más contribuyen al poder calorífico salgan desprendiéndose, por tanto, a temperaturas mayores.

La distribución de la curva es más ancha en el caso de la velocidad de calentamiento elevada. La Tabla 4.1 recoge los datos de poderes caloríficos de algunos combustibles gaseosos. Comparando estos valores con el poder calorífico medio de la mezcla de gases (12.000 y 13.000 kJ kg^{-1}), se observa que son superiores a gases tipo gas pobre (de la gasificación de carbón con aire) o gas de fundición y semejantes a otros como el gas sintético de carbón o el gas de agua, aunque ligeramente inferiores a otros como el gas de coquización

Tabla 4.1 *Poderes caloríficos superiores de algunos combustibles gaseosos más usuales [PERRY, 1984]*

Combustible	Poder calorífico superior
Gas natural (kJ m^{-3})	38.000
Butano (kJ m^{-3})	121.000
Gas de aceite (kJ m^{-3})	30.000-41.000
Gas pobre (kJ m^{-3})	4.400-5.600
Gas de agua (kJ m^{-3})	11.500
Gas sintético de carbón (kJ m^{-3})	10.800
Gas de hornos de fundición (kJ m^{-3})	4.400-5.300
Gas de horno de coquización (kJ m^{-3})	19.000-22.000

Sin embargo, si se optimiza el proceso desde el punto de vista energético de la fracción gaseosa, es decir, comparando los poderes caloríficos máximos (25.000 y 20.000 kJ m^{-3} , a 5 y a $60\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, respectivamente) se comprueba que son del orden del gas de coquización. La

producción de energía a partir de los gases desprendidos en la pirólisis de lodos sería una opción de gran interés desde el punto de vista energético del proceso.

4.4. LÍQUIDOS RESULTANTES DE LA PIRÓLISIS

Una vez recogidos los líquidos resultantes de cada una de las pirólisis, se separa la fase acuosa de la fase orgánica mediante centrifugación.

4.4.1. ANÁLISIS QUÍMICO DE LOS LÍQUIDOS RESULTANTES DE PIRÓLISIS

La Tabla 4.2 muestra el análisis elemental de los líquidos resultantes de la pirólisis a distintas temperaturas finales y rampas de calentamiento. En ella se observa que los contenidos en carbono son aproximadamente del doble que en los sólidos resultantes de la pirólisis en las mismas condiciones (ver Tabla 4.4). La diferencia es aún mayor en el contenido en heteroátomos, donde se alcanzan porcentajes que superan a los sólidos hasta 10 veces en el contenido en hidrógeno y en 5 veces en el de nitrógeno.

Tabla 4.2 *Análisis elemental de la fracción orgánica condensable procedente de la pirólisis del lodo A a distintas temperaturas y velocidades de calentamiento*

Muestra	C ¹ (%)	H ¹ (%)	N ¹ (%)	S ¹ (%)	O ^{1,2} (%)
A60-850	55,8	9,8	5,5	0,45	28,5
A5-850	56,7	10	5,1	0,44	27,8
A60-650	49,4	10,2	5,1	0,43	34,8
A5-650	56,1	10,2	5,1	0,44	28,2
A60-450	61,8	10,8	5,6	0,56	21,2
A5-450	62,6	11,5	5,1	0,44	20,3

¹ Datos expresados en base seca; ² Calculado por diferencia.

El contenido en carbono disminuye al aumentar la temperatura final de pirólisis, siendo esta tendencia más acusada a bajas temperaturas. Sin embargo no presentan diferencias apreciables en el contenido en heteroátomos entre las distintas muestras. Como también sucede en los sólidos, al aumentar la velocidad de calentamiento se obtienen líquidos con un menor contenido en carbono.

4.4.2 ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO DE LA FRACCIÓN LÍQUIDA

Siguiendo el procedimiento descrito en el Apartado 2.2.2, se ha llevado a cabo un análisis cromatográfico de los líquidos obtenidos en las pirólisis del lodo A seco, a distintas temperaturas finales y rampas de calentamiento. Aunque no se llevó a cabo una identificación de todas las señales, sin embargo, se realizó un análisis comparativo en función de las concentraciones de compuestos en determinadas regiones del cromatograma, ya que los cromatogramas son análogos para las distintas muestras y sólo varían en la altura de los picos. Para ello, se dividió la fracción cromatografiable en tres regiones.

La Figura 4.6 muestra el cromatograma de la fracción orgánica resultante de la pirólisis del fango A a $60\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta 650°C dividido en tres zonas R1, R2 y R3.

R1 está formada por los compuestos de peso molecular más bajo y que eluyen al principio del cromatograma; R2 la forman los compuestos de peso molecular intermedio, mientras que R3 está constituida por los compuestos de mayor peso molecular.

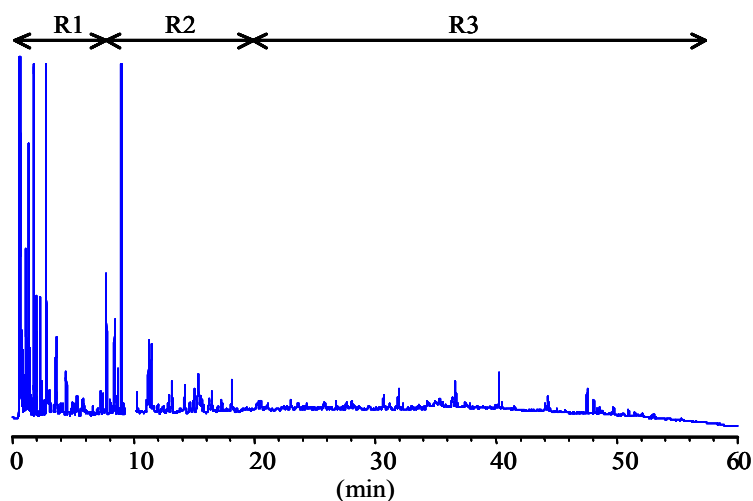


Figura 4.6 *Cromatograma de la fracción orgánica cromatografiable procedente del lodo A dividido en tres zonas R1, R2 y R3.*

En la Figura 4.7 se muestran los porcentajes de cada fracción cromatografiable que suponen las tres diferentes zonas.

Tal y como se observa, la proporción entre las tres fracciones sigue la misma tendencia a las dos velocidades de calentamiento utilizadas. Los porcentajes de las fracciones más ligeras (R1 y R2) son mayores a bajas velocidades de calentamiento, aunque tienden a igualarse a medida que aumenta la temperatura final. Este mismo efecto se manifestaba al evaluar los rendimientos de cada fracción, y también se verá al explicar el contenido en materia volátil de los distintos carbonizados.

Sin embargo, las muestras experimentan un comportamiento muy distinto con la temperatura. A bajas temperaturas, la proporción de R1 y R2 es semejante; a temperaturas intermedias, se produce un aumento de las fracciones ligeras siendo más acusado en la fracción R1. A altas temperaturas, por el contrario, disminuye la fracción R1 en favor de la fracción R2.

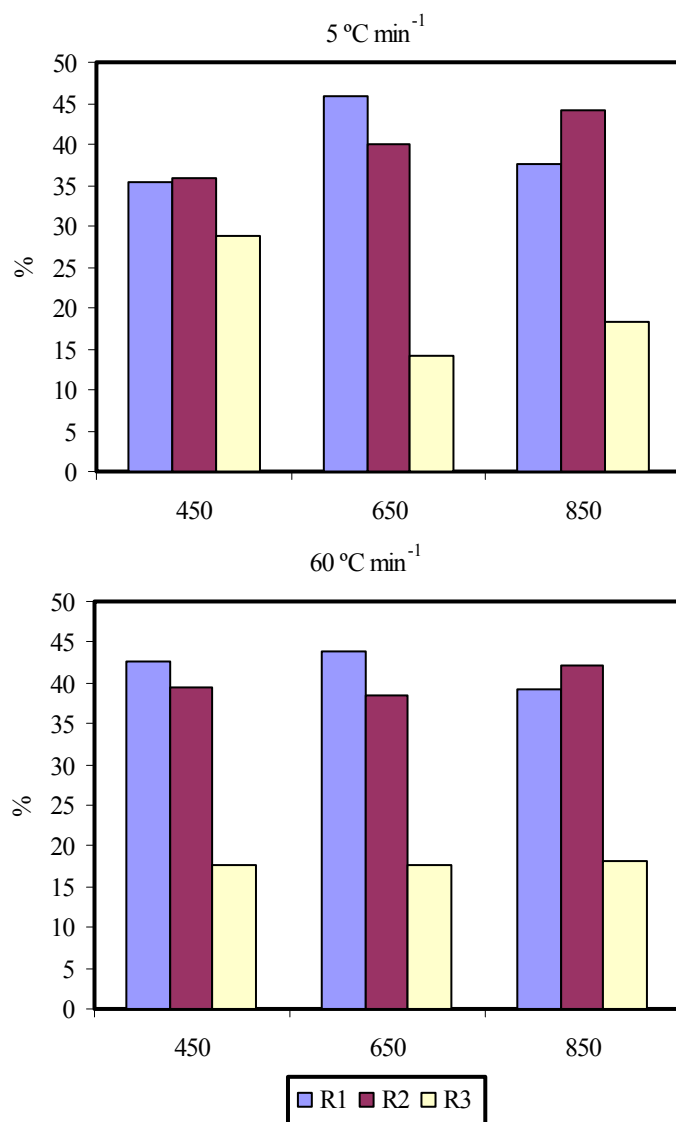


Figura 4.7 *Proporción entre las fracciones R1, R2 y R3 de las fracciones orgánicas cromatografiables obtenidas por pirólisis del lodo A a distinta temperatura final y velocidad de calentamiento.*

4.4.3. PODER CALORÍFICO DE LOS LÍQUIDOS

El poder calorífico superior de la fracción orgánica de los líquidos obtenidos en las distintas pirólisis del lodo A, oscila entre los 25.000 y 30.000 kJ kg⁻¹. Estos valores son inferiores a los encontrados por otros

autores, que obtienen aceites con un poder calorífico cercano a $40.000 \text{ kJ kg}^{-1}$, [CAMPBELL, 2000], si bien es cierto que estos autores optimizan el proceso para mejorar las características de esta fracción. La Figura 4.8 muestra el poder calorífico de la fracción orgánica condensable resultante de la pirólisis a distintas condiciones. Con respecto a la influencia de las condiciones de pirólisis en el poder calorífico de la fracción orgánica, se observa que no se puede establecer ninguna tendencia clara con la velocidad de calentamiento, al contrario de lo que sucede con el poder calorífico de los carbonizados, como se verá más adelante. Con respecto a la temperatura, se observa que a medida que ésta aumenta, las diferencias entre las fracciones obtenidas a 5 y a 60 °C min^{-1} se atenúan, llegando a igualar a 850°C . Es decir, a 450°C la muestra obtenida a 60 °C min^{-1} presenta un poder calorífico más elevado debido, probablemente, a que a bajas temperaturas se desprenden más compuestos de menor peso molecular y con un mayor poder calorífico a velocidades de calentamiento elevadas como se vio en el Apartado anterior.

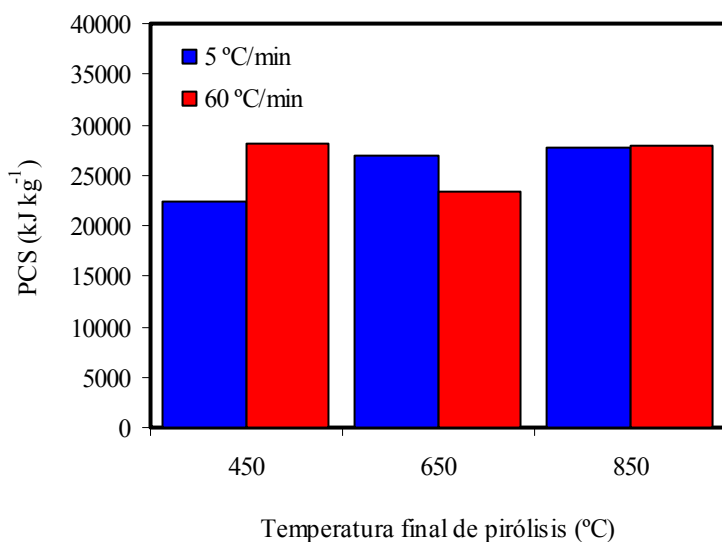


Figura 4.8 Poder calorífico de la fracción orgánica resultante de la pirólisis del lodo A a distintas temperaturas finales y velocidades de calentamiento.

Sin embargo, a temperaturas intermedias, es la fracción obtenida a $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ la que presenta un poder calorífico mayor, lo cual también concuerda con la mayor concentración compuestos ligeros, según se ponía de manifiesto en la Figura 4.6.

En la Tabla 4.3 se presenta el poder calorífico de algunos productos que pueden ser usados como combustible. Los líquidos obtenidos en la pirólisis no alcanzan la capacidad energética de combustibles típicos como el gas-oil. Sin embargo, sí son comparables con combustibles del tipo carbón bituminoso, y muy superior a la mayoría de los residuos urbanos e industriales (ver Tabla 4.5). Por tanto, también los líquidos de pirólisis poseen bastante interés desde un punto de vista energético.

Tabla 4.3 *Poderes caloríficos superiores de algunos combustibles más usuales [PERRY, 1984]*

Combustibles	Poder calorífico superior (kJ kg^{-1})
Madera	20.000
Carbón bituminoso	26.700-32.500
Carbón sub-bituminoso	19.300-26.700
Lignito	14.600-19.300
Mezclas carbón-alquitrán	36.000-40.000
Lejías negras de fabricación de papel	12.500-15.500
Gas-oil	45.500

4.5. RESIDUO SÓLIDO CARBONOSO

4.5.1. ANÁLISIS QUÍMICO DE LOS CARBONIZADOS

La Tabla 4.4 muestra el análisis elemental e inmediato del lodo seco A y de los carbonizados obtenidos a distinta temperatura final y rampa de calentamiento.

Tabla 4.4 *Análisis elemental e inmediato de los carbonizados obtenidos a partir de la pirólisis del fango A a distintas temperaturas finales y velocidades de calentamiento*

Muestra	Hum. ¹	Cenizas ¹	M.V. ¹	C ¹	H ¹	N ¹	S ¹	O ^{1,2}
A	5,2	29,5	60,7	35,7	5,2	3,5	0,72	25,4
A60-850	1,0	65,2	4,1	29,6	0,7	1,4	0,52	1,5
A5-850	1,4	62,3	4,6	33,0	0,7	1,7	0,58	1,7
A60-650	1,1	62,2	11,0	29,2	1,2	2,7	0,54	4,1
A5-650	0,8	60,3	11,9	30,8	1,2	3,0	0,55	4,2
A60-450	0,4	58,0	18,4	29,9	1,8	3,2	0,56	6,5
A5-450	0,9	50,7	23,1	36,0	2,6	3,8	0,55	6,4

¹ Datos expresados en base seca. ² Calculado por diferencia.

La pirólisis del lodo A da lugar a un material carbonoso con un elevado contenido en cenizas, que oscila entre el 51% cuando la pirólisis se lleva a cabo a 450°C, hasta el 66% cuando se realiza a 850°C. Por otro lado, a 850°C no se alcanza la carbonización completa, dado que el residuo carbonoso presenta un contenido de volátiles de aproximadamente el 5%. Esto es debido a que a altas temperaturas la desvolatilización se hace más lenta, al igual que sucede en las pirólisis de carbón y biomasa [LU, 1995, 1991]. El contenido en carbono de las muestras presenta clara dependencia con la velocidad de calentamiento pero no así con la temperatura. En este sentido, para una misma temperatura final de pirólisis, cuanto mayor es la velocidad de calentamiento la carbonización es más eficaz. Sin embargo a altas temperaturas este efecto es menos acusado.

4.5.2. PODER CALORÍFICO DE LOS CARBONIZADOS

La evolución del poder calorífico superior de los carbonizados obtenidos a distinta velocidad de calentamiento y temperatura final de pirólisis viene reflejado en la Figura 4.9.

El poder calorífico de las muestras decrece al aumentar la temperatura final de pirólisis y la velocidad de calentamiento, y oscila entre 11.000 y 12.500 kJ kg⁻¹.

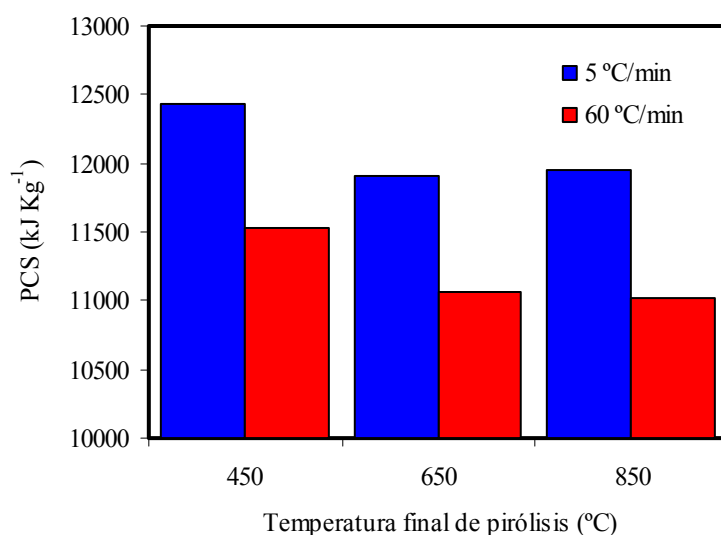


Figura 4.9 Evolución del poder calorífico con las condiciones de pirólisis para los carbonizados obtenidos a partir del lodo A.

Tabla 4.5 Poder calorífico de distintos tipos de residuos [FERNÁNDEZ-TRESGUERRES, 1999]

Residuos no peligrosos	Poder calorífico (kJ kg ⁻¹)
Embalajes (plásticos, madera, papel)	10.000-15.000
Residuos industriales (goma, plástico, tela)	12.000-25.000
Manufacturas rechazadas (alfombras, accesorios coches)	12.000-25.000
Neumáticos, cintas transportadoras	25.000
Lodos húmedos de EDARs	1.000-3.000
Lodos secos de EDARs	12.000
Porción seca de residuos municipales	3.000-5.000
Residuos de fabricación de vehículos	15.000

Estos valores son comparables a los de otros residuos como embalajes o rechazos industriales y considerablemente superiores a los residuos sólidos urbanos (Tabla 4.5).

4.5.3. PH DE LOS CARBONIZADOS

La determinación de las propiedades químicas que presentan los carbonizados es difícil, dada la compleja composición de este tipo de materiales. No obstante, la determinación del pH de los carbonizados ofrece una cierta idea de la química superficial de los mismos y es de utilidad. Además, los resultados son útiles para determinar el tipo de compuestos susceptibles de ser adsorbidos en ellos.

En la Figura 4.10 se muestra la evolución del pH de las muestras en función de las variables del proceso de pirólisis.

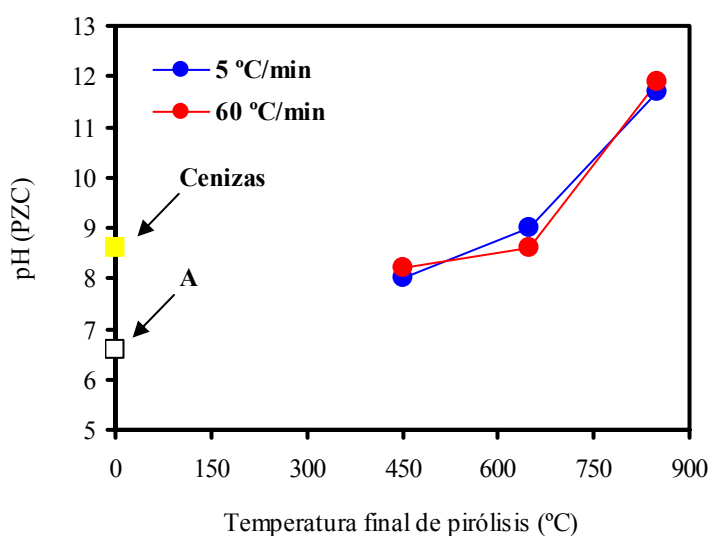


Figura 4.10 *pH del lodo A original, de las cenizas de combustión y de los distintos carbonizados obtenidos.*

Todos los carbonizados son de tipo básico, por lo que, desde el punto de vista de la química superficial, los compuestos más susceptibles de

ser adsorbidos serán aquellos de naturaleza ácida tales como H_2S SO_2 etc. Por otro lado, diversos estudios muestran que la adsorción de fenol y sus derivados se ve favorecida en carbones activos básicos [MENÉNDEZ, 1995]. La basicidad de las muestras crece a medida que lo hace la temperatura final de pirólisis, debido a la mayor concentración en cenizas de naturaleza básica y a la reducción de los grupos ácidos oxigenados superficiales en la fracción orgánica, como denota el descenso en el contenido de oxígeno a medida que aumenta la temperatura (Tabla 4.4).

4.5.4. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL DE LOS CARBONIZADOS

4.5.4.1. Densidades y porosimetría

El lodo original seco presenta una densidad real de He de $0,88 \text{ g cm}^{-3}$. La Tabla 4.6 muestra los valores de densidad real de los carbonizados obtenidos a distinta velocidad de calentamiento. Se observa un aumento considerable de la densidad real en los carbonizados respecto del lodo original. Esto es debido a la pérdida de volátiles y por tanto de materia orgánica menos densa que la materia mineral [GUO, 1998].

Tabla 4.6 *Densidad real (g cm^{-3}) del lodo seco y de los carbonizados a distinta velocidad de calentamiento y temperatura final de pirólisis*

Muestra	A	A60-850	A5-850	A60-650	A5-650	A60-450	A5-450
<i>D.real</i> (g cm^{-3})	0,88	2,3	2,26	2,12	2,09	1,95	1,79

Si se comparan los distintos carbonizados, se observa un aumento paulatino de la densidad real con la velocidad de calentamiento. Esto se debe a que a mayor velocidad, la carbonización parece ser más completa, ya que aumenta, por un lado, el contenido en cenizas (más densas que la materia carbonosa), y por otro lado el número de estructuras carbonosas más

compactas [INGUANZO, 2000]. Este mismo razonamiento explica la densificación creciente a medida que aumenta la temperatura. Es decir, a medida que la temperatura aumenta, la carbonización es más completa al obtenerse menores porcentajes materia carbonosa y en volátiles [LU, 1995].

La influencia en el desarrollo de porosidad de las condiciones de operación durante el proceso de carbonización, y concretamente la velocidad de calentamiento, se ve reflejada en la Tabla 4.7, donde se presentan los valores de densidad aparente, volumen total de poros y la porosidad de los distintos carbonizados.

Se observa que a velocidades de calentamiento y temperaturas altas la porosidad total es mayor, es decir, estas condiciones favorecen el desarrollo de poros más grandes o bien de un mayor número de poros en los carbonizados.

Tabla 4.7 *Densidad aparente, volumen total de poros y porosidad del lodo original y de los carbonizados obtenidos a distinta velocidad de calentamiento y temperatura final de pirólisis del lodo A*

Muestra	$D. \text{ aparente}$ ($g \text{ cm}^{-3}$)	V_T ($cm^3 \text{ g}^{-1}$)	ε (%)
A60-850	1,07	0,501	53,6
A5-850	1,12	0,453	50,7
A60-650	1,01	0,514	52,1
A5-650	1,06	0,462	49,1
A60-450	1,03	0,463	47,5
A5-450	1,06	0,381	40,5

La distribución de tamaños de poro, fundamentalmente macroporos (comprendidos entre 12 μm y 0,05 μm de diámetro) y parte de los mesoporos (comprendidos entre 7 y 50 nm de diámetro), se ha obtenido mediante intrusión de mercurio. El efecto de la velocidad de calentamiento y

de la temperatura final, sobre la distribución de poros se refleja claramente en la Figura 4.11, donde se muestran los porogramas de intrusión de mercurio.

La Figura 4.11 muestra cómo aumenta el volumen acumulado de poros a medida que la velocidad utilizada durante la pirólisis es mayor. Esto concuerda con los datos del volumen total de poros presentados en la Tabla 3.6, obtenidos a partir de la densidad real y aparente de las muestras estudiadas.

Además, se observa que la muestra obtenida a $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ y a 850°C presenta un volumen acumulado un 20% inferior al de la obtenida a $60\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ y 650°C ; la causa de esta disminución se achaca, como se verá más adelante, a la sinterización de los óxidos metálicos a altas temperaturas y velocidades de calentamiento lentas, que provocan una disminución tanto del tamaño como del número total de poros.

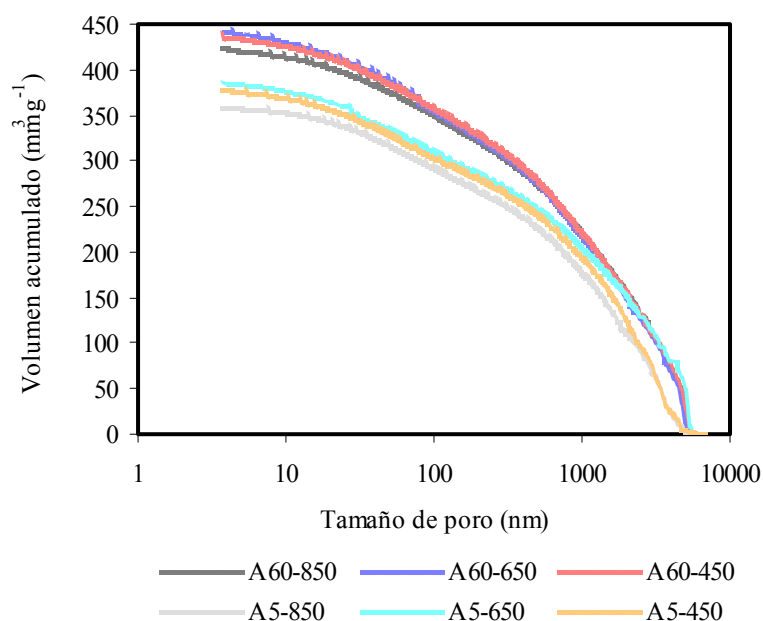


Figura 4.11 Porogramas de intrusión de mercurio para las muestras obtenidos a distintas velocidades de calentamiento y temperaturas finales a partir del fango A.

Por otro lado, no existen diferencias acusadas entre las muestras obtenidas a distinta temperatura, es decir, la temperatura final de pirólisis no parece ser un factor de importancia a la hora de evaluar la macroporosidad de las muestras.

Con objeto de distinguir los valores de mesoporosidad obtenidos mediante porosimetría de mercurio, de los que se obtendrán a partir de adsorción física de gases, se distinguirá a los primeros con un asterisco (*)

La Figura 4.12 muestra la distribución de macro y mesoporos* de los carbonizados.

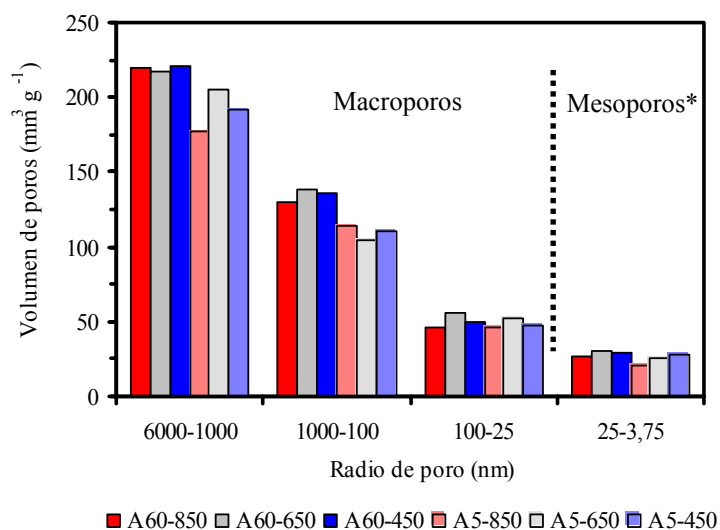


Figura 4.12 *Porcentaje de macro y mesoporos* en los carbonizados obtenidos a distinta rampa de calentamiento y temperatura final de pirólisis del lodo A. * Obtenidos por porosimetría de mercurio.*

Se puede observar cómo el volumen, tanto de macroporos como de mesoporos, es mayor a altas velocidades de calentamiento. El efecto de la temperatura no es tan marcado y no sigue la misma tendencia para las muestras obtenidas a las dos velocidades de calentamiento.

4.5.4.2. Adsorción física de gases

Las isothermas de adsorción de nitrógeno determinada a 77 K, de los carbonizados obtenidos a distinta velocidad de calentamiento y temperatura final de pirólisis se presentan en la Figura 4.13.

La primera información sobre las características superficiales de las muestras se deduce observando cualitativamente las isothermas; se trata básicamente de isothermas tipo II, lo cual indica la presencia de estructuras fundamentalmente mesoporosas [BRUNAUER, 1940].

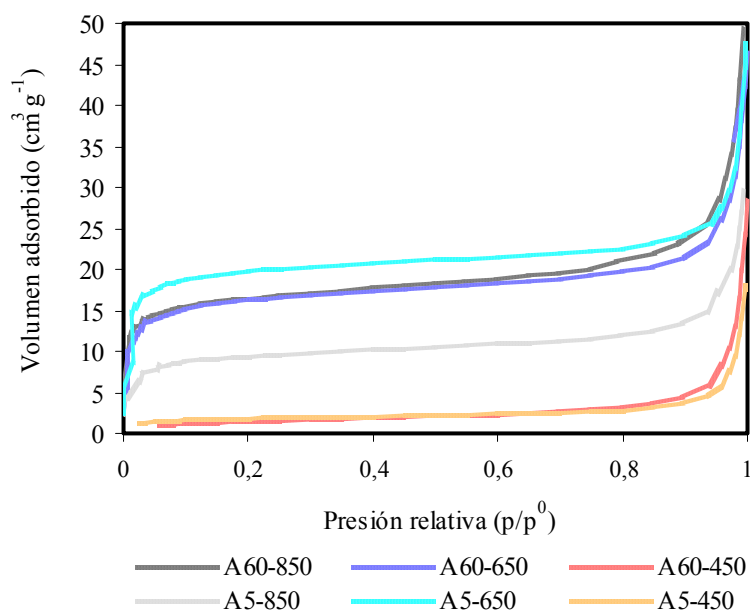


Figura 4.13 *Isothermas de adsorción de N₂ a 77 K, de los carbonizados obtenidos a distintas velocidades de calentamiento y temperatura final de pirólisis, a partir del lodo A.*

Para poder interpretar los resultados de adsorción de isothermas de N_2 es necesario analizar conjuntamente los efectos de la velocidad de calentamiento y de la temperatura final de pirólisis.

A bajas temperaturas de pirólisis se observa que las muestras apenas presentan adsorción, independientemente de la rampa de calentamiento utilizada; a temperaturas intermedias, las velocidades de calentamiento lentas favorecen el desarrollo de la mesoporosidad debido, probablemente, a que una salida escalonada de volátiles favorece este efecto. Por el contrario, a altas temperaturas y velocidades de calentamiento lentas se produce un descenso del volumen adsorbido. Esto podría ser debido a la sinterización de los óxidos metálicos presentes en las cenizas, proceso que se ve favorecido por tiempos de pirólisis elevados. Sin embargo, a velocidades de calentamiento altas no se da tiempo a que esta sinterización se complete y el volumen adsorbido no presenta variación al pasar de temperaturas intermedias a temperaturas elevadas. Es decir, se producen dos efectos contrapuestos; por un lado el desarrollo de la porosidad de la materia carbonosa que se ve favorecido a altas temperaturas y velocidades de calentamiento lentas, y por otro lado los cambios en la matriz inorgánica, que a temperaturas elevadas y velocidades de calentamiento lentas inhiben el desarrollo de porosidad al tener lugar la sinterización de los óxidos metálicos.

Con objeto de calcular la superficie específica y caracterizar el tipo de porosidad presente en el material carbonoso, se aplicaron distintos métodos a los datos de adsorción de N_2 . Uno de ellos es el método BET [BRUNAUER, 1938]. La Tabla 4.8 presenta los valores de distintos parámetros calculados según este método.

Tabla 4.8 Área equivalente BET y parámetro C para los carbonizados obtenidos a distintas velocidades de calentamiento y temperatura final de pirólisis del lodo A

Muestra	$A_{BET} (m^2 g^{-1})$	C
A60-850	63,5	305
A5-850	35,2	308
A60-650	63	210
A5-650	76,9	336
A60-450	5,4	45
A5-450	6,7	116

Los valores del parámetro C son indicativos del grado de interacción adsorbato-adsorbente; cuanto mayor sea la microporosidad en una muestra, mayor será la interacción, y como consecuencia el parámetro C toma valores superiores. Según los datos del parámetro C, el aumento de la temperatura favorece las interacciones adsorbato-adsorbente aunque sigue siendo la muestra obtenida a $5^{\circ}C \text{ min}^{-1}$ y a $650^{\circ}C$ la que presenta un valor de C más elevado.

Aplicando el “método t” se puede obtener una distribución de tamaños de meso y microporos. Se denomina supermicroporos a los poros de tamaño menor a 0,7 nm y microporos medios a los poros comprendidos entre 0,7 y 2 nm [PARRA, 1995; ROUQUEROL, 1999]. La suma de ambos serán los microporos que considera el método de Dubinin.

En la Figura 4.14 se presentan las curvas del método t, correspondientes a los carbonizados obtenidos a distinta velocidad de calentamiento.

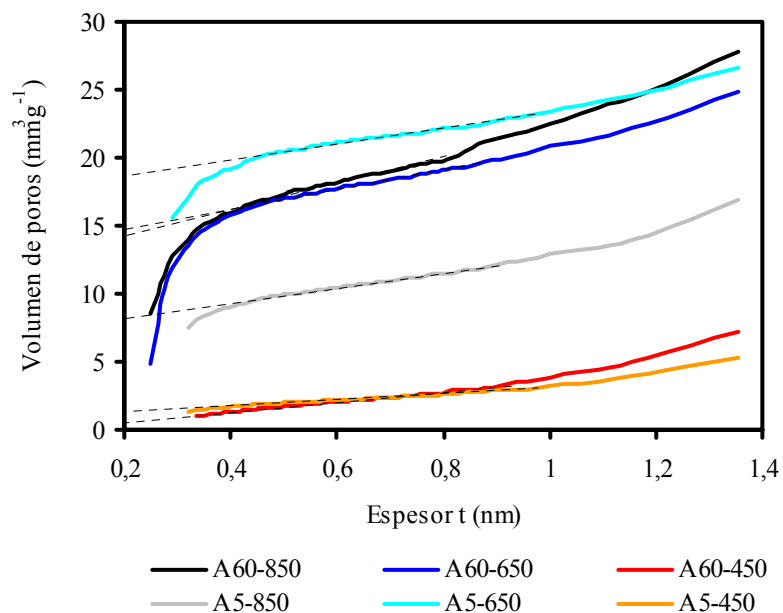


Figura 4.14 *Curvas características del método t correspondientes a los carbonizados obtenidos a distinta velocidad de calentamiento y temperatura final de pirólisis.*

El corte con el eje de ordenadas de la zona lineal de espesores t bajos indica el volumen de supermicroporos ($L < 0,7$ nm); el corte con el eje de ordenadas de la zona lineal de espesores t altos proporciona el volumen de microporos totales ($L < 2$ nm). La diferencia entre ambos volúmenes corresponde a los microporos medios ($0,7 < L < 2$ nm) y finalmente la diferencia entre el volumen adsorbido a la presión relativa de 0,95 y el volumen obtenido de microporos totales da el volumen de mesoporos. En primer lugar, se puede observar cómo en todos los carbonizados la zona lineal de espesores t bajos corta al eje de ordenadas en su parte negativa lo cual indica que, efectivamente, estas muestras carecen de supermicroporos.

La Figura 4.15 muestra la distribución de microporos medios y mesoporos correspondientes a los carbonizados a distinta velocidad de calentamiento y temperatura final de pirólisis. Los volúmenes de microporos medios no aparecen a temperaturas bajas y experimentan un máximo a temperaturas intermedias, disminuyendo a altas temperaturas debido al efecto de sinterización mencionado anteriormente. En cuanto a la velocidad de calentamiento, se observa que velocidades de calentamiento lentas favorecen el desarrollo de esta microporosidad, excepto a altas temperaturas por el efecto de sinterización expuesto anteriormente.

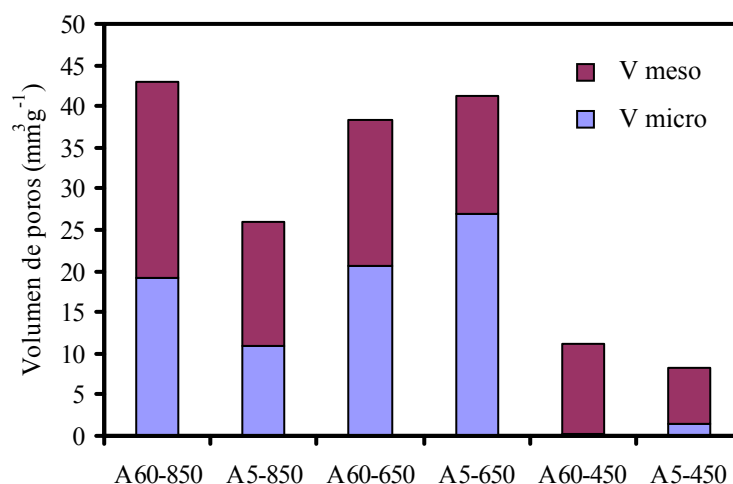


Figura 4.15 *Distribución de microporos medios y mesoporos de los carbonizados obtenidos a distinta temperatura final y velocidad de calentamiento, a partir del lodo A.*

Asimismo, los volúmenes de mesoporos también experimentan un máximo a temperaturas intermedias; sin embargo, no presentan la misma tendencia en la serie de muestras obtenidas a distinta velocidad de calentamiento, ya que en este caso las velocidades de calentamiento elevadas favorecen el desarrollo de mesoporosidad.

Las isothermas de CO_2 a 273 K de los carbonizados a distinta velocidad de calentamiento se presentan la Figura 4.16. Como ya se mencionó en el Apartado 2.5.3.3 la adsorción de CO_2 se utiliza para evaluar los microporos estrechos. Si comparamos la Figura 4.13, (isothermas de N_2) con la 4.16, (isothermas de CO_2), se observa que el volumen adsorbido de CO_2 es semejante al de N_2 , esto indica que no existe gran cantidad de microporos estrechos.

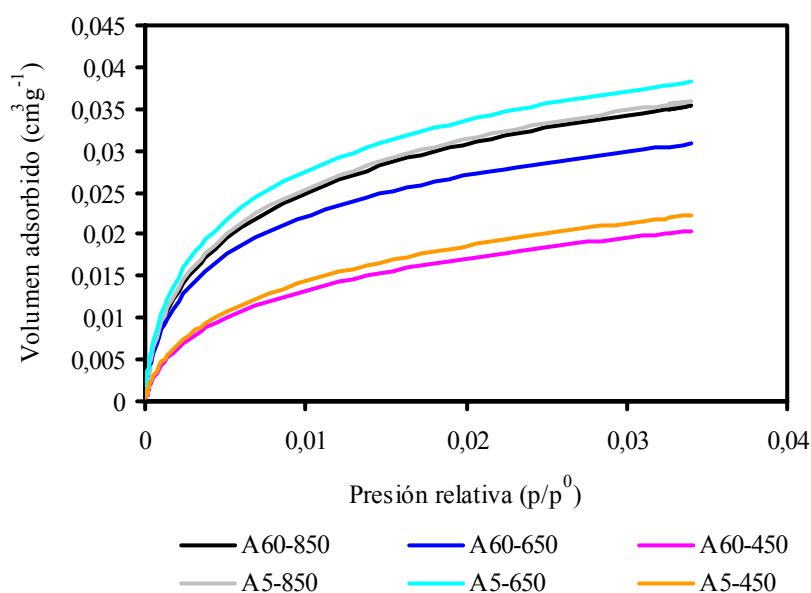


Figura 4.16 *Isotermas de adsorción de CO_2 a 273 K de los carbonizados obtenidos a distintas temperaturas finales de pirólisis y velocidades de calentamiento.*

La Tabla 4.9 presenta los resultados obtenidos de la adsorción de CO_2 empleando el método de Dubinin-Radushkevich, que proporciona los parámetros característicos (área superficial, volumen de microporos, tamaño medio de microporos, etc.) de los carbonizados estudiados.

El aumento de la temperatura utilizada durante la obtención de los carbonizados provoca un aumento considerable en la superficie específica al pasar de 450°C a 650°C, al igual que ocurría con las áreas BET. En cuanto a la velocidad de calentamiento, a velocidades lentas se obtienen áreas superficiales mayores, excepto en el caso ya mencionado de temperaturas finales altas a la cual, la velocidad de calentamiento más rápida produce un mayor número de microporos y una mayor área superficial.

Tabla 4.9 *Parámetros texturales de los carbonizados obtenidos a distintas velocidades de calentamiento, aplicando el método DR a las isothermas de adsorción de CO₂ a 273 K*

Muestra	S_{DR} (m ² g ⁻¹)	W_0 (cm ³ g ⁻¹)	E_0 (kJ mol ⁻¹)	L (nm)
A60-850	127,0	55,8	24,7	0,81
A5-850	125,8	55,2	25,2	0,79
A60-650	107,8	47,3	25,3	0,77
A5-650	134,2	59,0	25,3	0,78
A60-450	75,7	33,4	23,3	0,91
A5-450	94,5	36,1	23,2	0,91

Los valores del tamaño medio de poro L , no presentan ninguna tendencia significativa con la velocidad de calentamiento, aunque aumentan ligeramente con la temperatura final de pirólisis.

4.5.5. ESTUDIO TERMOGRAVIMÉTRICO

En la Figura 4.17 se muestra la pérdida de masa de los carbonizados original durante el proceso de desvolatilización estudiado en termobalanza.

Como ya se había señalado en el Apartado 3.1, a mayor temperatura final de pirólisis los carbonizados presentan un contenido en materia volátil menor debido a que el proceso de carbonización es más completo. Además, a altas velocidades de calentamiento el contenido en materia volátil es

mayor, debido probablemente a que no se da tiempo a que la salida de volátiles se complete.

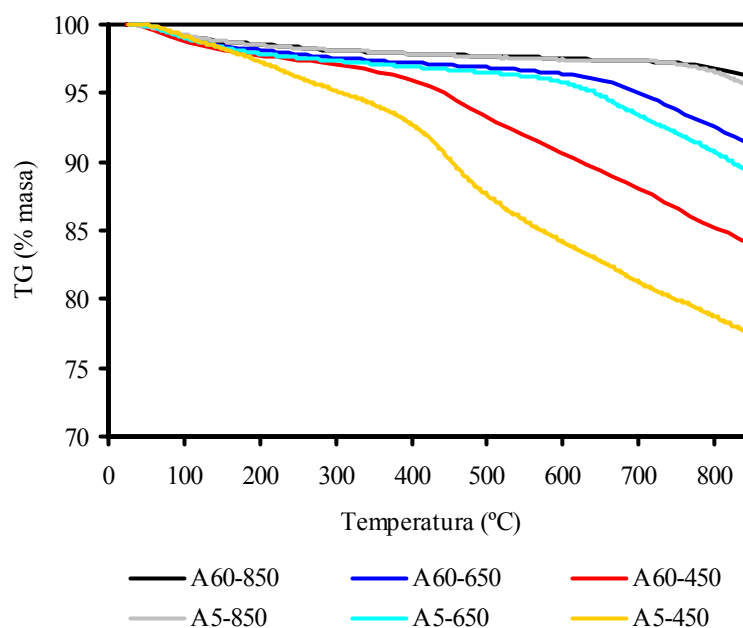


Figura 4.17 Pérdida en masa de los carbonizados pirolizados en termobalanza a distintas velocidades de calentamiento.

También se observa que el contenido en materia volátil obtenido en termobalanza es muy similar al obtenido por análisis y que se presentó en la Tabla 4.3.

4.5.5.1. Reactividad isotérmica en aire

Los experimentos de reactividad se llevaron a cabo una vez finalizada la etapa de desvolatilización, evaluándose los distintos parámetros característicos de la reactividad, mencionados en el Apartado 2.5.1.2. Para ello, se calentaron las muestras en atmósfera inerte a $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta 500°C y una vez alcanzada esa temperatura, se cambia la atmósfera inerte a

oxidante (aire) continuando el experimento hasta alcanzar masa constante. A partir del registro de la variación de la masa con el tiempo, se realizan los cálculos necesarios para la obtención de los distintos parámetros.

La Tabla 4.10 muestra la reactividad a distinto grado de conversión de los distintos carbonizados; en ella se observa que para cualquier carbonizado la reactividad disminuye al aumentar el grado de conversión de la muestra a partir de una conversión del 0,3%. Esto es debido al consumo de los centros activos a medida que transcurre la reacción con el oxígeno, lo cual implica una menor facilidad de la muestra para reaccionar y por lo tanto una menor reactividad. Sin embargo, si se compara un mismo grado de conversión para la serie de carbonizados, se puede observar que la reactividad aumenta con la velocidad de calentamiento en las series obtenidas a la misma temperatura final.

No es posible establecer una relación directa entre el desarrollo textural y la reactividad, ya que el carbonizado con mayor superficie específica A5-650, no es el que posee los valores de reactividad más elevados.

Tabla 4.10 *Reactividades isotérmicas en aire a distintos grados de conversión de los carbonizados estudiados, obtenidos en la propia termobalanza*

Muestra	R _{máx}	R _{0.2}	R _{0.3}	R _{0.4}	R _{0.5}	R _{0.6}	R _{0.7}	R _{0.8}	t _{0.5}	t _{0.9}
	(10 ⁻³) (mg mg ⁻¹ s ⁻¹)								(s)	
A60-850	3,39	3,31	3,39	3,35	3,27	3,12	2,84	2,06	186	390
A5-850	2,96	2,91	2,96	2,93	2,80	2,80	2,64	2,37	196	405
A60-650	3,49	3,48	3,46	3,40	3,31	3,23	3,05	2,64	161	315
A5-650	3,39	3,37	3,37	3,31	3,20	3,05	2,85	2,42	171	337
A60-450	3,50	3,35	3,42	3,51	3,35	3,03	2,71	1,91	180	419
A5-450	3,40	3,26	3,39	3,39	3,32	3,22	3,04	2,66	169	317

A su vez, y dado que en los carbonizados no se ha eliminado la materia volátil residual antes de ser sometidos al tratamiento con aire, los valores de la reactividad obtenidos para las muestras pirolizadas a 450°C son superiores a los del resto, debido probablemente a que además de la pérdida de masa debida a la reactividad con oxígeno se produce el desprendimiento de dicha materia volátil.

4.5.5.2. Reactividad isotérmica en CO₂

En este caso se han utilizado los mismos parámetros definidos para el seguimiento de la reactividad a lo largo de la gasificación en aire.

Para la evaluación de la reactividad en CO₂ se calentaron los carbonizados en atmósfera inerte de N₂ a 15 °C min⁻¹ hasta 850 C, y una vez alcanzada esa temperatura, se cambia la atmósfera de inerte a oxidante (CO₂) continuando el experimento hasta masa constante. A partir de los datos de la variación de masa con el tiempo, se realizan los cálculos necesarios para la obtención de los distintos parámetros.

Cabe destacar que durante el calentamiento en atmósfera de N₂ para alcanzar la temperatura a la que se realiza la reactividad, se produce una notable pérdida en masa, siendo ésta más acusada cuanto menor es la temperatura final de pirólisis a la que fueron obtenidas. Además, comparando las muestras obtenidas a la misma temperatura final, se observa que los carbonizados a menor velocidad presentan una mayor pérdida de masa, como era de esperar dado su mayor contenido en volátiles.

Debido a esta etapa de eliminación de la materia volátil residual inherente al método empleado, el carbonizado se modifica, y, por tanto, los parámetros de reactividad resultantes no corresponden a los obtenidos en el reactor como tales, sino a éstos modificados parcialmente.

La Tabla 4.11 muestra los parámetros característicos más importantes que se desprenden de la reactividad en CO₂ de los distintos carbonizados.

Tabla 4.11 *Reactividades isotérmicas en CO₂ a distintos grados de conversión de los carbonizados estudiados, obtenidos en la propia termobalanza*

Muestra	R _{máx}	R _{0.2}	R _{0.3}	R _{0.4}	R _{0.5}	R _{0.6}	R _{0.7}	R _{0.8}	t _{0.5}	t _{0.9}
	(10 ⁻⁴) (mg mg ⁻¹ s ⁻¹)								(s)	
A60-850	5,98	4,57	3,97	3,63	3,05	2,56	2,10	1,28	1190	3380
A5-850	4,77	3,91	3,58	3,25	2,88	2,54	2,08	1,70	1410	3530
A60-650	6,79	5,25	4,8	4,28	3,77	3,06	2,51	1,86	1030	2840
A5-650	6,01	5,11	4,69	4,21	3,67	3,07	2,47	1,89	1050	2860
A60-450	6,66	5,24	4,65	4,22	3,62	2,96	2,55	1,85	1060	2860
A5-450	5,63	4,81	4,44	4,05	3,61	3,12	2,56	1,98	1180	2910

Al igual que en la reactividad en aire, al comparar los carbonizados obtenidos a la misma temperatura final de pirólisis, se observa que los obtenidos a una velocidad de calentamiento mayor presentan una reactividad máxima más alta que aquellos obtenidos a velocidades de calentamiento menores. Del mismo modo, la reactividad a distintos grados de conversión presenta esta tendencia hasta alcanzar una conversión del 50%; a partir de esta conversión, las diferencias se hacen cada vez menores y la tendencia se invierte. De nuevo en este caso los resultados concuerdan con los de la reactividad en aire.

En cuanto al tiempo, se denota que los carbonizados a 650°C emplean el menor tiempo para alcanzar tanto una conversión del 50% como del 90%.

Es de destacar que el tiempo empleado por el carbonizado A5-850 en reaccionar completamente es mayor que el empleado por el carbonizado

A60-850. Esto podría estar relacionado con las características texturales de esta muestra, ya que presenta una superficie BET de $35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, aproximadamente la mitad del área obtenida para la muestra pirolizada a $60^\circ\text{C min}^{-1}$.

4.5.5.3. Reactividad no isotérmica en aire

A diferencia de la reactividad isotérmica descrita en el apartado anterior, la reactividad no isotérmica es un experimento de combustión a temperatura programada; sin embargo, la reacción del oxígeno con el material carbonoso transcurre a través de los mismos mecanismos. La Figura 4.18 representa la pérdida de masa y la velocidad de pérdida de masa frente a la temperatura, de los distintos carbonizados, así como del lodo original y de las cenizas obtenidas a baja temperatura.

La gráfica de la pérdida de masa del lodo original parece desplazada a temperaturas más bajas, debido a la presencia de más cantidad de materia volátil, que favorece el comienzo de la combustión; por lo tanto las temperaturas T_v , T_f , T_{m1} y T_{m2} (ver Apartado 2.5.1.4.) serán menores que la de los carbonizados correspondientes.

En todas las muestras aparece un pico en la gráfica TGD entre 30 y 200°C con un máximo en torno a 65°C . Se debe, como ya se había descrito en el apartado anterior, a la pérdida de humedad.

Con respecto a los carbonizados se aprecia que en todas las muestras la pérdida de masa de las obtenidas a baja velocidad de calentamiento (5°C min^{-1}) es siempre mayor que la de las obtenidas a altas velocidades ($60^\circ\text{C min}^{-1}$).

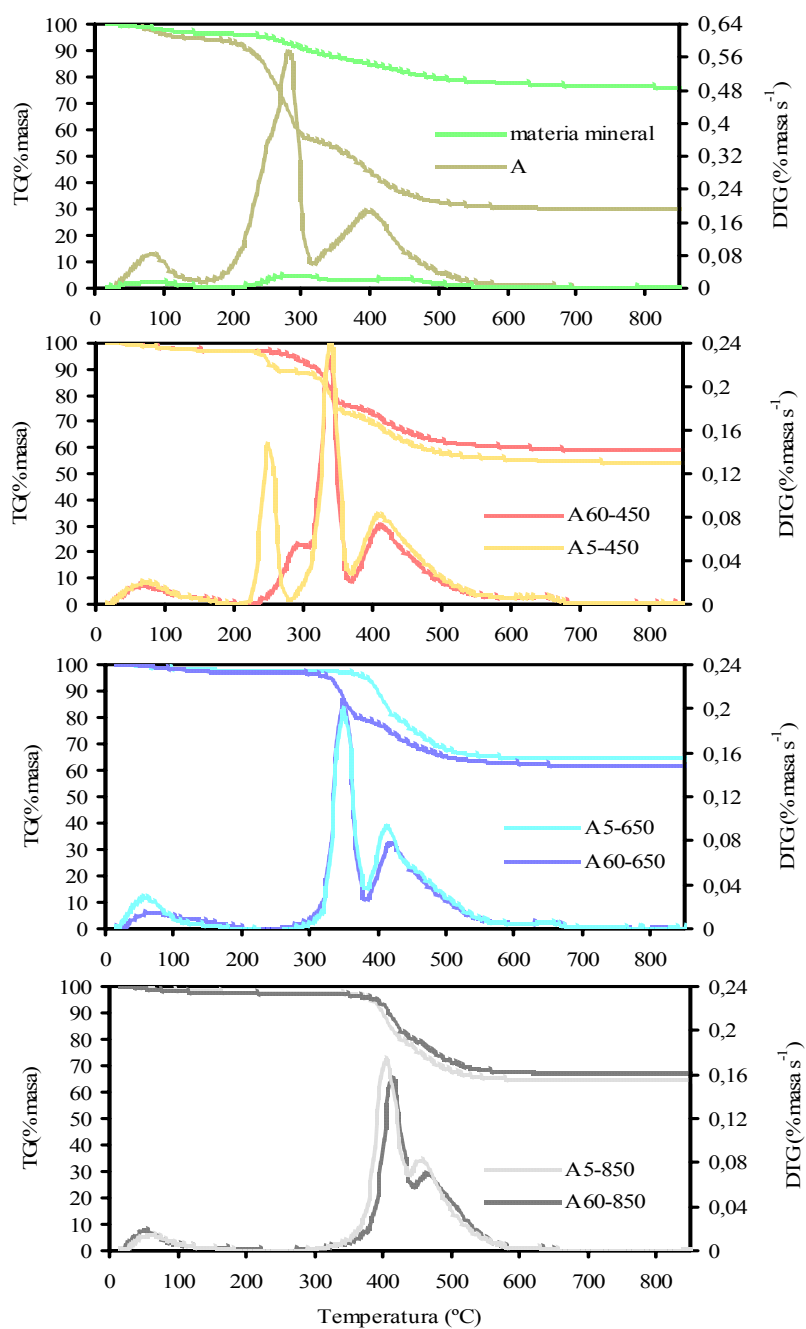


Figura 4.18 Reactividad no isotérmica en aire de los carbonizados obtenidos en la propia termobalanza, a distintas velocidades de calentamiento y temperatura final de pirólisis. Lodo A.

Esto concuerda con los datos del análisis inmediato y por lo tanto se puede concluir que cuanto mayor es el contenido en materia orgánica, mayor es la pérdida de masa que sufren estas muestras [INGUANZO, 2000].

Por otro lado, también se puede apreciar que las gráficas TGD de las muestras obtenidas a 450°C difieren del resto, ya que la muestra obtenida a 5 °C min⁻¹ presenta un máximo a temperaturas del orden de 200-300°C mientras que la muestra calentada a 60 °C min⁻¹ muestra un hombro en ese mismo intervalo de temperaturas.

Para poder ofrecer una explicación plausible a este comportamiento y en función de los datos del análisis inmediato, donde se pone de manifiesto que estas muestras todavía poseen un alto contenido en materia volátil, se realizó un segundo experimento de pirólisis de la muestra A5-450 para comprobar que dicho máximo en la velocidad de pérdida de masa no se debía simplemente al desprendimiento del material volátil residual a temperaturas superiores a aquellas a las que había tenido lugar la carbonización de la muestra.

La Figura 4.19 muestra el comportamiento de la muestra A5-450 sometida a un calentamiento en atmósfera inerte de N₂.

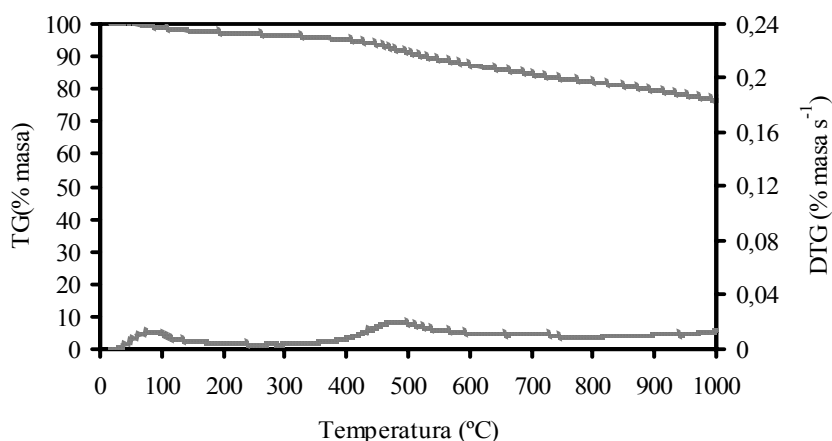


Figura 4.19 Tratamiento térmico de la muestra A5-450 en atmósfera inerte.

Se comprueba que, efectivamente, la muestra experimenta una pérdida continua de masa que supone el 0,88% del total, mientras que en atmósfera oxidante superaba el 8%. Por lo tanto, esta pérdida de masa podría ser debida a la reacción del oxígeno con ciertas estructuras reactivas presentes en la muestra.

El resto de carbonizados presentan una curva de velocidad de pérdida de masa con dos máximos, lo cual concuerda con lo encontrado por algunos autores que atribuyen este resultado al efecto del tamaño de partícula [RUBIERA, 1999; NORTON, 1993]. En nuestro caso este efecto no ha sido analizado, sin embargo, la presencia de dos máximos refleja la existencia de dos tipos de estructuras con diferente reactividad en aire; el primer máximo debido a la reacción de estructuras más condensadas con oxígeno y el segundo a la reactividad de material volátil.

El estudio de la reactividad no isotérmica tanto en aire como en CO_2 ofrece una valiosa información, ya que la temperatura de los máximos de velocidad de pérdida de masa se toman como una medida de la reactividad o combustibilidad de las muestras; así pues, cuanto más bajas son las temperaturas a las que se producen los máximos de reacción, más reactivo es el material [RUBIERA, 1999; SENTORUM, 1996; KNELLER, 1986; CUMMING, 1982]. La Tabla 4.12 refleja los valores de los parámetros característicos de reactividad isotérmica en aire de los distintos carbonizados. En ella se observa que a medida que la temperatura de pirólisis aumenta, la temperatura de comienzo de la reacción (T_v) toma valores mayores y la temperatura de fin de la combustión (T_f) valores más bajos, disminuyendo, por tanto, el tiempo de quemado (t_q).

Tabla 4.12 *Parámetros característicos de la reactividad no isotérmica en aire de los distintos carbonizados estudiados*

Muestra	Tv (°C)	Tm1 (°C)	Tm2 (°C)	Tm3 (°C)	Tf (°C)	tq (s)
A60-850	338	--	415	464	573	926
A5-850	333	--	404	455	573	946
A60-650	292	--	351	421	587	1.160
A5-650	302	--	351	415	585	1.120
A60-450	245	296	337	414	662	1.640
A5-450	225	249	341	411	663	1.730

La Figura 4.20 muestra las variaciones de dichas temperaturas, y de las reactividades del segundo y tercer máximo, con la temperatura de pirólisis y la velocidad de calentamiento. La reactividad se ve afectada por la temperatura final de pirólisis en las primeras etapas de la combustión, que es cuando tiene lugar la reacción del oxígeno con la materia volátil y con las estructuras más reactivas.

Sin embargo, la velocidad de calentamiento no parece tener influencia a estas temperaturas. Por otro lado, a medida que transcurre la reacción y el oxígeno reacciona con estructuras más condensadas, la influencia de las temperaturas de pirólisis es menor, produciéndose diferencias mayores entre las muestras obtenidas a distintas velocidades de calentamiento.

Sin embargo y a pesar de lo que sucede en otros trabajos donde se relacionan las características texturales con la reactividad de los carbonizados de materiales como carbones [ARENILLAS, 1998], en el presente trabajo no es posible establecer una tendencia clara entre los parámetros que se derivan del análisis de las curvas TGD y las propiedades texturales de estos materiales.

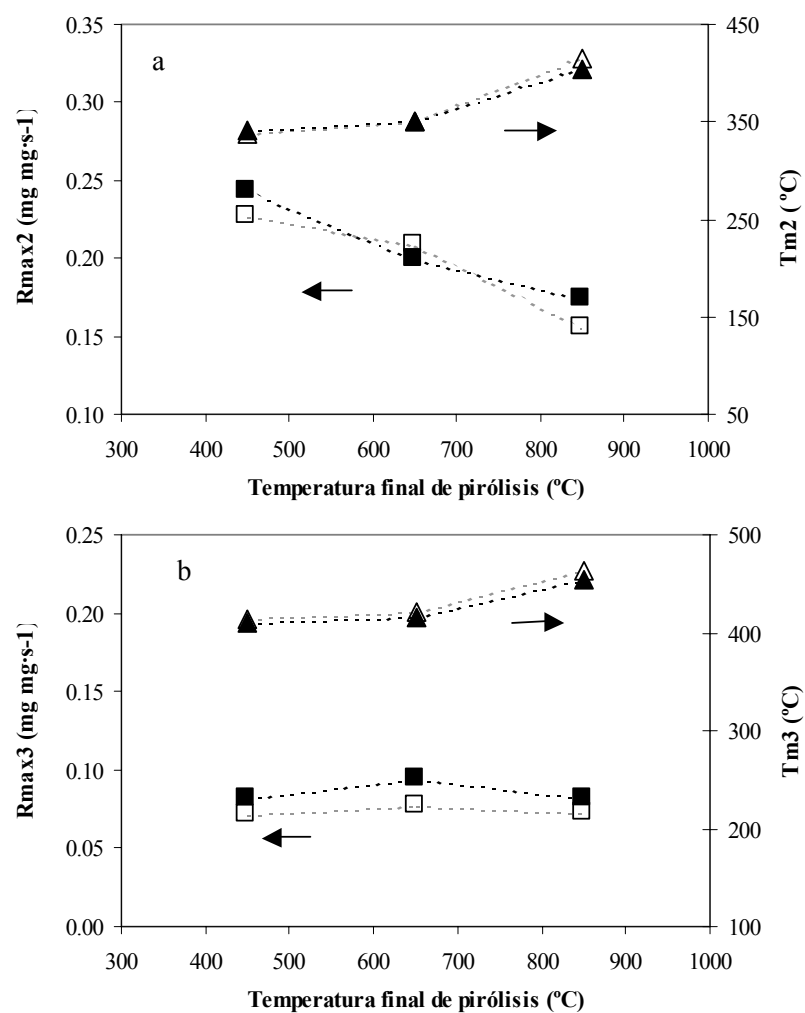


Figura 4.20 Reactividades del 2º y 3º máximo y temperaturas a las que tienen lugar de los distintos carbonizados estudiados. ■ Rmáx a 5 °C min⁻¹; □ Rmáx a 60 °C min⁻¹; ▲ Tm a 5 °C min⁻¹; △ Tm a 60 °C min⁻¹.

En general, las muestras obtenidas a 650°C presentan los valores de áreas superficiales y volumen de poros más altos y como ya se ha mencionado anteriormente, estas muestras presentan una reactividad intermedia en comparación con el resto.

Cabe destacar que la reactividad de estos materiales se ve afectada en cierta medida por el alto contenido en cenizas que presentan. Sin embargo, el efecto catalítico que potencialmente tienen las cenizas afectaría por igual a todas las muestras ya que supone más del 50% en todos los casos. Además las muestras obtenidas a altas temperaturas presentan un alto contenido en cenizas lo que contribuye a que el tiempo de quemado disminuya.

En general, la reactividad de estos carbonizados depende más de la temperatura a la cual fueron obtenidos que de las características texturales de los mismos al comienzo de la reacción. Así pues, de acuerdo con lo encontrado por otros autores en estudios de reactividades de materiales carbonosos desordenados [JENKINS, 1973; DE LA PUENTE, 2000], a medida que la temperatura final de pirólisis es más elevada, los carbonizados son menos reactivos.

Analizando la influencia de la velocidad de calentamiento sobre la reactividad de los carbonizados, las gráficas no muestran una tendencia clara entre la velocidad de calentamiento y los parámetros derivados de la curva de la velocidad de pérdida de masa a excepción del la temperatura del tercer máximo (Tm3) que parece aumentar con la velocidad de calentamiento.

4.5.5.4. Reactividad no isotérmica en CO₂

La Figura 4.21 muestra la evolución de la pérdida de masa y de la velocidad de pérdida de masa con la temperatura.

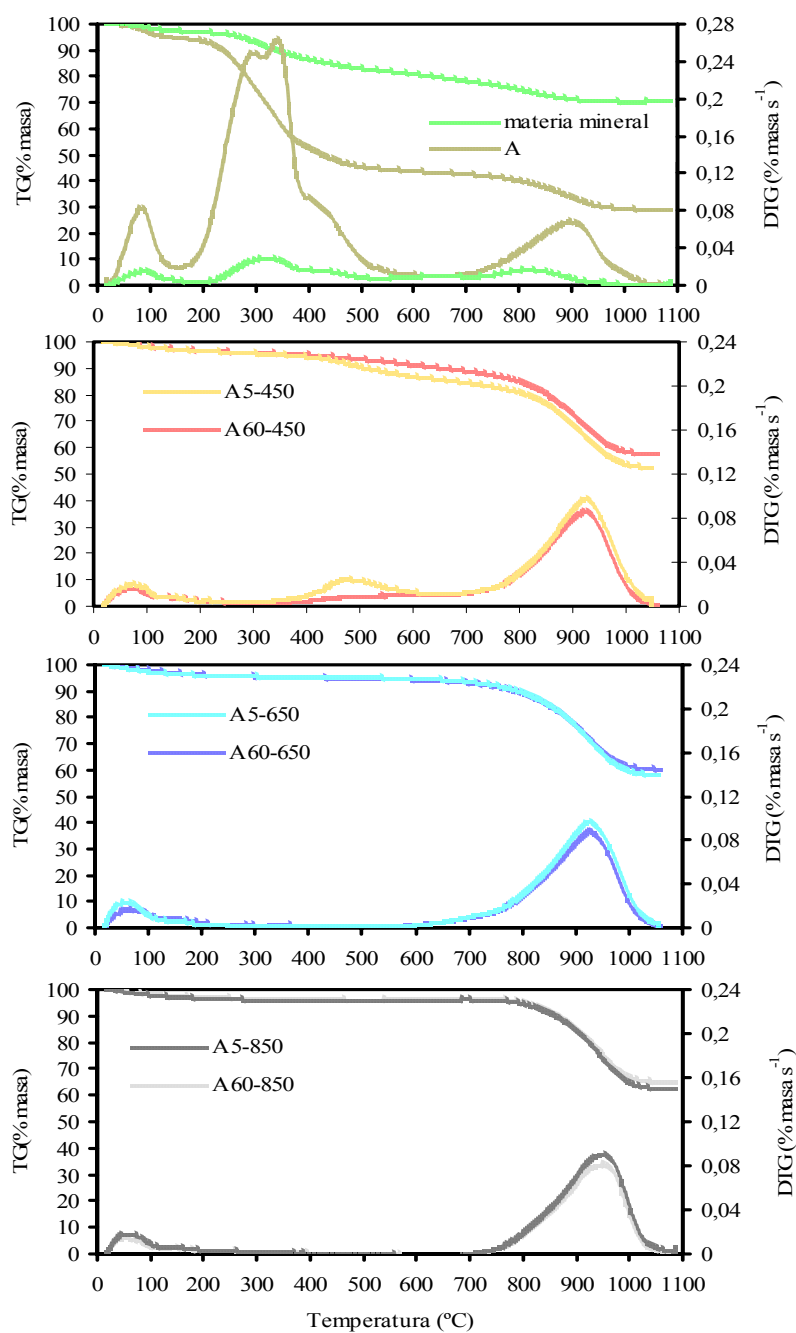


Figura 4.21 Reactividad no isotérmica en CO_2 de los carbonizados obtenidos en la propia termobalanza, a distintas velocidades de calentamiento y temperatura final de pirólisis. Lodo A.

Con la excepción de las muestras obtenidas a 450°C, las gráficas de la velocidad de pérdida de masa presentan sólo un máximo en torno a 930°C; esto supone un incremento de unos 500°C con respecto al mismo máximo en aire, por tanto, las muestras presentan claramente menor reactividad en CO₂ que en aire.

Por contra, las muestras obtenidas a 450°C comienzan a perder masa a temperaturas considerablemente menores que el resto de los carbonizados (aprox. 193°C), siendo esta pérdida constante a lo largo de toda la reacción; este comportamiento se achaca, como en el caso de la reactividad en aire, a la existencia en estos carbonizados de estructuras muy reactivas que no aparecen en el resto de las muestras obtenidas a temperaturas mayores.

En relación a la gráfica de la velocidad de pérdida de masa, cabe destacar que la existencia de un único máximo indica que la reacción con CO₂ transcurre en un único paso, no existiendo diferencia entre la reacción de la materia volátil y la de estructuras más condensadas como ocurría en el caso del aire.

Los parámetros característicos que se desprenden de la reactividad no isotérmica en CO₂ de los distintos carbonizados vienen reflejados en la Tabla 4.13; como ya se ha indicado en el caso de la reactividad en aire, estos parámetros ofrecen una idea de la temperatura más adecuada para llevar a cabo al activación física con CO₂.

Se observa que los resultados siguen una evolución con la temperatura de calentamiento similar a la registrada en la reactividad isotérmica con aire, aunque las diferencias no son tan acusadas; es decir a medida que aumenta la temperatura final de pirólisis el tiempo de reacción disminuye, la temperatura a la que se produce el máximo de velocidad de pérdida de masa aumenta, y el valor de reactividad en el máximo de velocidad de pérdida de masa sufre un ligero descenso. En cuanto a la

velocidad de calentamiento, las muestras obtenidas a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ presentan valores de reactividad en el máximo de velocidad de pérdida de masa superiores a los de los carbonizados obtenidos a $60^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Tabla 4.13 *Parámetros característicos de la reactividad no isotérmica en CO_2 de los distintos carbonizados estudiados*

Muestra	Tv ($^{\circ}\text{C}$)	Tm ($^{\circ}\text{C}$)	Tf ($^{\circ}\text{C}$)	tq (s)
A5-450	193	925	1.049	3.390
A60-450	192	925	1.029	3.310
A5-650	653	925	1.042	1.560
A60-650	652	928	1.037	1.540
A5-850	755	948	1.052	1.190
A60-850	755	949	1.040	1.140

Por otro lado, al igual que ocurría en la reactividad no isotérmica en aire, no se observa ninguna relación entre las características texturales de los carbonizados y los parámetros de reactividad de las muestras, y por tanto, para explicar este comportamiento es necesario considerar los distintos tipos de estructuras orgánicas reactivas presentes en este tipo de muestras; así pues, al aumentar la temperatura final de pirólisis se obtienen carbonizados con un menor contenido en materia orgánica, lo cual conduce a que los tiempos de reacción sean menores. La reactividad en CO_2 también disminuye a medida que la temperatura final de pirólisis y la velocidad de calentamiento aumentan. Esto está de acuerdo con los valores crecientes de densidad real al aumentar dichas variables de pirólisis.

4.6. ACTIVACIÓN

Las características de los carbones activos están condicionadas por las propiedades de los materiales precursores [MAHAJAN, 1991; WIGMANS, 1989] que les han dado origen, y por las variables de operación del proceso

de activación [WIGMANS, 1989]. Estudios previos de nuestro grupo de trabajo con carbones bituminosos han indicado que el empleo de diferentes flujos en la etapa de activación con CO₂, permite obtener carbones activos con diferente estructura porosa [MAHAMUD, 1992; PAJARES, 1991; PÉREZ-ALONSO, 1990].

Sin embargo en nuestro caso y dado que no existen muchos estudios sobre el material de partida, se evaluó el grado de quemado óptimo para el desarrollo de la estructura porosa, activándose a continuación el resto de los carbonizados a ese grado de quemado.

Por ello se eligió el carbonizado A60-850 y se sometió a un proceso de activación física mediante gasificación con CO₂, a una temperatura de 850°C, usando un flujo de gas activante de 55 cm³min⁻¹. y hasta una conversión de la materia carbonosa del 20%, 27%, 50%, 65% y 75%.

4.6.1. ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS MUESTRAS ACTIVADAS

Con objeto de evaluar las diferencias en la composición consecuencia del proceso de activación, se ha llevado a cabo el análisis elemental e inmediato de las muestras activadas a distinto grado de conversión procedentes del carbonizado A60-850. Los resultados obtenidos se reflejan en la Tabla 4.14.

Tabla 4.14 *Análisis elemental e inmediato del carbonizado A60-850 y de las muestras activadas a distintos grados de quemado*

Muestra	Hum. (%)	M.V. ¹ (%)	Cenizas ¹ (%)	C ¹ (%)	H ¹ (%)	N ¹ (%)	S ¹ (%)	O ^{1,2} (%)
A60-850	1,3	5,7	66,3	29,6	0,7	1,4	0,52	1,5
A60-850(20%)	0,22	6,1	26,2	26,3	0,8	1,1	0,6	1,4
A60-850(50%)	0,13	4,6	77,2	19,8	0,4	0,7	0,66	1,2
A60-850(75%)	0,08	2,6	85,3	12,9	0,4	0,4	0,74	0,2

¹ Datos expresados en base seca. ² Calculado por diferencia.

Se observa que a medida que aumenta el grado de quemado, las muestras activadas presentan un mayor contenido en cenizas y por consiguiente una disminución del contenido en carbono, así como de todos los heteroátomos excepto de azufre, que queda fijado en su mayor parte en la matriz sólida.

4.6.2. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL DE LAS MUESTRAS ACTIVADAS

4.6.2.1. Densidad real y aparente

La Tabla 4.15 muestra los valores de densidad real, densidad aparente, volumen total de poros y porosidad del carbonizado A60-850 y de las muestras activadas a distintos grados de quemado.

Tabla 4.15 *Densidad real, densidad aparente, volumen total de poros y porosidad del carbonizado A60-850 y de las muestras activadas con CO₂ a distintos grados de quemado*

Muestra	<i>D. real</i> (g cm ⁻³)	<i>D. aparente</i> (g cm ⁻³)	<i>V. poros</i> (cm ³ g ⁻¹)	<i>Porosidad</i> (cm ³ g ⁻¹)
A60-850	2,31	1,07	0,501	53,6
A60-850(20%)	2,41	1,11	0,482	53,7
A60-850 (27%)	2,45	1,06	0,535	56,7
A60-850 (50%)	2,52	1,00	0,603	60,3
A60-850 (65%)	2,58	0,94	0,676	63,5
A60-850 (75%)	2,61	0,97	0,644	62,8

Todas las muestras activadas presentan un aumento en la densidad real con respecto al carbonizado de partida. Esto se debe al mayor contenido en cenizas y a que en el proceso de activación comienza a reaccionar la materia más desordenada y por tanto menos densa. A medida que el grado de conversión es más elevado, reaccionan las estructuras más compactas.

Asimismo, la densidad aparente de las muestras activadas disminuye y la porosidad aumenta hasta una conversión del 65%, a partir de la cual esta tendencia se invierte. Esto es debido a que parte de los poros superan los 7,5 μm de diámetro y el mercurio penetra en ellos y no pudiéndose evaluar esta porosidad por esta técnica.

Al igual que con los carbonizados del lodo obtenidos a distinta velocidad de calentamiento y temperatura final de pirólisis, se ha evaluado en este caso la distribución de tamaños de poro mediante porosimetría de mercurio. La Figura 4.22 muestra la evolución del volumen acumulado de poros con el grado de conversión de la materia carbonosa.

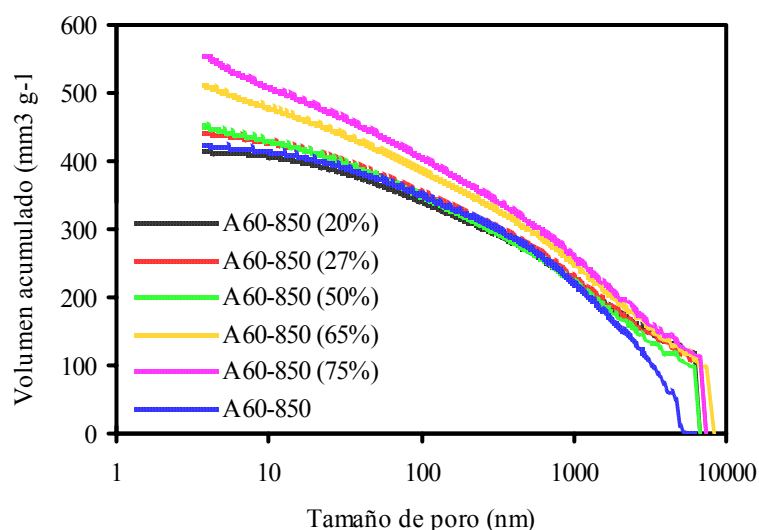


Figura 4.22 Porogramas de intrusión de mercurio del carbonizado A60-850 y de las muestras activadas a distintos grados de quemado.

Se comprueba que para grados de conversión pequeños el volumen acumulado no varía con respecto al carbonizado original, aumentando progresivamente con el grado de conversión y siendo este aumento más brusco a partir del 65% [DUBININ, 1949].

Mediante esta técnica se puede obtener una distribución de tamaños de poro de las muestras procedentes de A60-850 activadas a distintos grados de quemado. En la Figura 4.23 se observa que, excepto en el caso de los poros comprendidos entre 1000 y 100 nm, todas las muestras activadas presentan contenidos en todas las fracciones superiores al carbonizado de partida; siendo este aumento más acusado en el caso de los mesoporos.

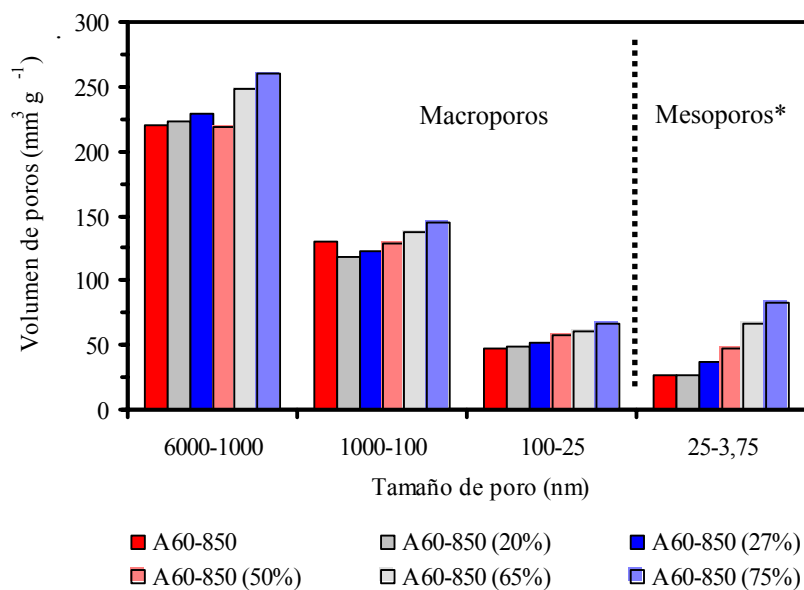


Figura 4.23 Distribución de tamaños de poro del carbonizado A60-850 y de las muestras activadas a distintos grados de quemado.

Si se compara las muestras activadas a distintos grados de quemado se comprueba (tal y como se había dicho en el Apartado 2.6) que la macroporosidad y mesoporosidad aumentan a medida que aumenta el grado de quemado.

4.6.2.2. Adsorción física de gases

A partir de los datos obtenidos de las isothermas de adsorción de N_2 y CO_2 se ha evaluado el volumen de mesoporos, microporos y área BET del carbonizado A60-850 activado a distintos grados de quemado (Figura 4.24).

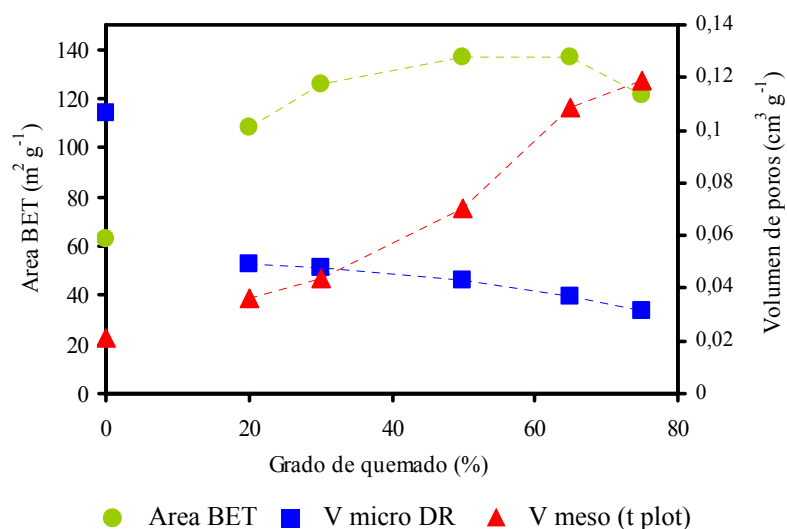


Figura 4.24 Evolución del área BET, del volumen de microporos Dubinin-Raduskevich y del volumen de mesoporos t-plot del carbonizado A60-850 y de los activados obtenidos a distintos grados de quemado del carbonizado A60-850.

A medida que aumenta el grado de quemado, se produce un aumento de la superficie específica, pasando por un máximo en el intervalo de 50 a 65%. Un mayor grado de quemado produce también una ligera disminución en el volumen de microporos y un aumento en el volumen de mesoporos. Por otro lado, comparando las características texturales de estos carbones activados con las del carbonizado de partida (A60-850), la activación con CO_2 parece provocar un aumento en el área total, debido más bien al ensanchamiento de los microporos existentes que no al desarrollo de nueva microporosidad.

Con todo lo expuesto anteriormente, se observa que los grados de quemado más adecuados para llevar a cabo la activación oscilan entre el 50 y el 65%, al obtenerse activados con un área más elevada.

Una vez optimizado el grado de quemado, se procedió a activar el resto de los carbonizados a un $51\pm 1\%$, excepto los pirolizados a 450°C debido a que a esa temperatura no se consigue la formación de porosidad susceptible de ser desarrollada por activación.

La Tabla 4.16 muestra el análisis elemental e inmediato de las muestras obtenidas a partir de los carbonizados A5-850, A60-650 y A5-650, activadas al $51\pm 1\%$, así como el de los carbonizados de partida. Cabe destacar la disminución en el contenido en humedad de los activados con respecto al carbonizado de partida. Si tenemos en cuenta que dicha humedad es adquirida durante la manipulación de la muestra, se puede concluir que el proceso de activación da lugar a unos materiales más hidrófobos que el carbonizado original como consecuencia de la disminución drástica del contenido de oxígeno que experimentan las muestras activadas, ya que la molécula de agua se fija en los átomos de oxígeno de los grupos superficiales oxigenados.

Tabla 4.16 *Análisis elemental e inmediato de los carbonizados precursores y de los activados al 50%*

Muestra	Hum. ¹ (%)	M.V. ¹ (%)	Cenizas ¹ (%)	C ¹ (%)	H ¹ (%)	N ¹ (%)	S ¹ (%)	O ^{1,2} (%)
A5-850	1,4	4,6	62,3	33,0	0,7	1,7	0,58	1,7
A5-850(50%)	0,2	3,4	77,1	20,4	0,3	0,7	0,75	0,75
A60-650	1,1	11,0	62,2	29,2	1,2	2,7	0,54	4,1
A60-650-850(50%)	0,1	4,3	78,1	19,2	0,3	0,7	0,71	0,99
A5-650	0,8	11,9	60,3	30,8	1,2	3,0	0,55	4,2
A5-650-850(50%)	0,2	4,6	76,4	20,9	0,34	0,84	0,73	0,82

¹ Datos expresados en base seca. ² Calculado por diferencia.

5. SECADO DE FANGOS

5.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Con objeto de estudiar la viabilidad de la operación de secado de fangos como una alternativa a los métodos tradicionales de gestión, se realizaron distintos ensayos en tres dispositivos experimentales distintos, en microondas resonante monomodo (U), en microondas resonante multimodo (M) y en una estufa eléctrica convencional (es) (ver Apartado 2.1).

En un primer momento se intentó determinar el tiempo requerido para secar una cantidad determinada de fango (fijada en 20 g) en cada uno de los tres dispositivos. Para ello se depositaron muestras de aproximadamente 20 g de cada uno de los fangos en vasos de 250 mL o en placas Petri, dependiendo del equipo a utilizar. A continuación se introdujeron en los equipos y se calentaron durante tiempos crecientes hasta que la humedad residual de cada muestra fuera inferior al 1%.

La Figura 5.1 muestra la evolución de la temperatura de los fangos con el tiempo de tratamiento cuando son sometidos a la acción de la energía microondas en el horno microondas monomodo operando a una potencia de 1000 W. En ella se puede observar que el comportamiento de los fangos estudiados en el seno de campos microondas es similar en todos los casos. Las temperaturas obtenidas oscilan entre los 125 y 150°C, alcanzando el máximo en tiempos relativamente cortos, aproximadamente en 1 minuto después del comienzo del experimento, y que ésta es aproximadamente constante durante el tiempo total del calentamiento.

Basándose en estas medidas de temperatura, se fijó el calentamiento en estufa a 150°C. No obstante, cabe mencionar que la medida de temperatura en horno microondas es compleja ya que el uso de termopares sólo es posible en el caso de muestras que bajo la acción de energía microondas alcancen temperaturas elevadas. Además, el pirómetro óptico

sólo registra la temperatura externa, siendo ésta posiblemente más baja que la interna debido a la disipación del calor [MENÉNDEZ, 1999a].

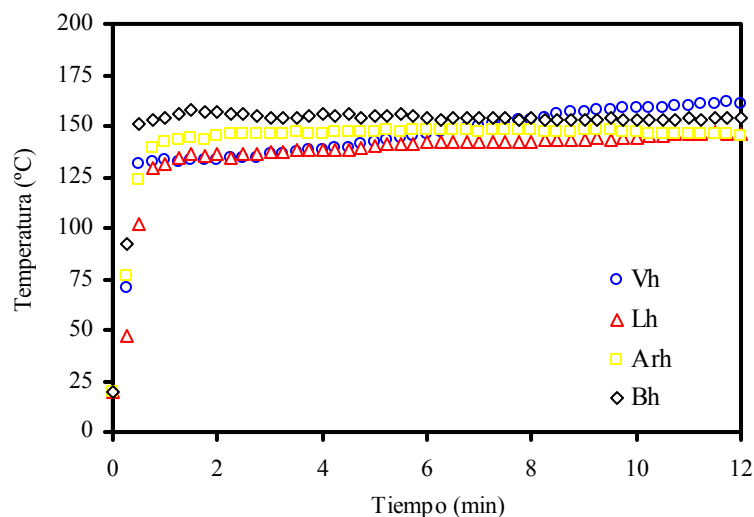


Figura 5.1 Perfil de temperaturas de secado de los fangos estudiados en el microondas unimodo.

En la Figura 5.2 se muestra el porcentaje de humedad perdida frente al tiempo de secado en los tres equipos empleados. Se observa que todos los fangos muestran cinéticas de secado similares cuando se calientan en el mismo equipo; sin embargo la velocidad de secado es muy distinta en cada uno de los tres dispositivos.

De este modo el fango V emplea 55 minutos en alcanzar una humedad inferior al 1% en la estufa eléctrica, 8 minutos en el microondas monomodo y sólo 4 minutos en el microondas multimodo, confirmándose así que el uso de la energía microondas aplicada al secado de materiales disminuye considerablemente los tiempos de tratamiento.

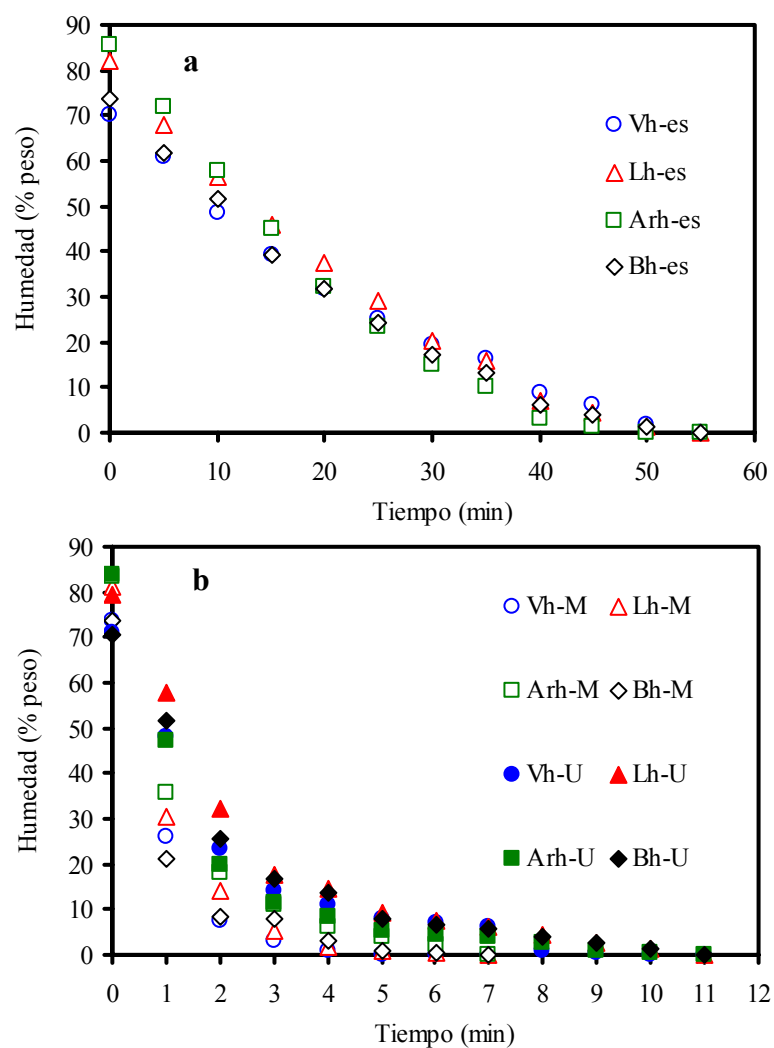


Figura 5.2 Variación del contenido en humedad de la muestra con el tiempo de secado de los fangos estudiados. (a) en estufa eléctrica; (b) en microondas unimodo (U) y en microondas multimodo (M).

Además, el tiempo empleado en el microondas multimodo es inferior al del microondas monomodo. Esto es debido a que en los aplicadores monomodo las ondas sólo resuenan en una frecuencia, por lo que al pasar a través de la muestra la energía no absorbida se recoge en una carga de agua. Sin embargo en los aplicadores multimodo, las ondas a la salida del

magnetron se dispersan y la parte no absorbida por la muestra es reflejada por las paredes de la cavidad, pudiendo incidir de nuevo sobre el material a tratar. Este tipo de dispositivos son más eficaces para volúmenes grandes de muestra y para muestras con baja capacidad de absorción de energía microondas.

Todos los experimentos se realizaron a 1000 W en los dos tipos de hornos microondas. Sin embargo es importante determinar la influencia de la potencia en la cinética del secado de fangos, para poder determinar las condiciones óptimas de operación en cada equipo y realizar una estimación del consumo energético en cada uno de ellos.

Con este objeto se prepararon muestras del fango Vh y se introdujeron en el microondas monomodo durante tiempos crecientes y a distintas potencias determinándose así el tiempo necesario para secar 20 g de fango a cada potencia de trabajo. En la Figura 5.3 se pone de manifiesto que el tiempo de secado disminuye exponencialmente al aumentar la potencia utilizada, sin embargo el consumo de energía por unidad de tiempo es mayor.

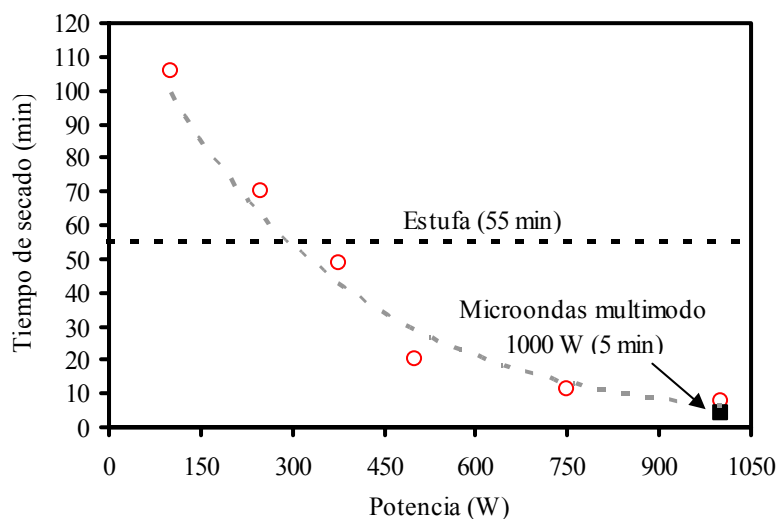


Figura 5.3 Evolución del tiempo de secado con la potencia en el microondas monomodo para 20 g del fango V.

Para poder determinar las condiciones de operación energéticamente más favorables, se calculó la cantidad de agua evaporada por unidad de energía empleada en cada experimento a distintas potencias en el microondas unimodo, que es el único que permite variar la potencia de trabajo. En la Figura 5.4 se observa que el rendimiento energético disminuye en el rango de potencias comprendido entre 150 y 400 W, potencia a partir de la cual aumenta el rendimiento. Por tanto el secado del fango Vh llevado a cabo a potencias elevadas en el microondas unimodo, no sólo disminuye el tiempo de tratamiento sino que también da lugar a un rendimiento energético mayor.

Por otra parte, se comprobó que el uso del microondas multimodo aplicado al secado de materiales es más eficaz desde el punto de vista energético que el microondas unimodo. Por eso se descartó el empleo del microondas unimodo para los estudios posteriores.

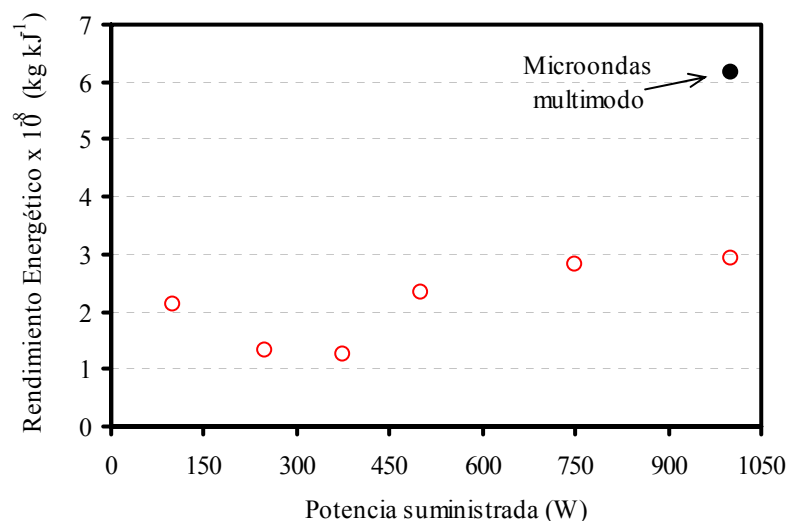


Figura 5.4 Variación del rendimiento energético (expresado en kg de agua evaporada por unidad de energía) con la potencia para el fango Vh en el microondas unimodo. Se incluye también la eficacia del microondas unimodo a 1000 W.

Debido a que el volumen de muestra utilizada en los experimentos anteriores es muy pequeño, la eficacia energética del proceso es muy baja. Definiendo la eficacia energética como:

$$E_e = \frac{E_T}{E} \cdot 100 \quad (5.1)$$

donde E, es la energía consumida por cada equipo en evaporar una cierta cantidad de agua y viene definida como el producto de la intensidad eléctrica (I), el voltaje (V) y el tiempo (t).

E_T , es la energía mínima que sería necesario suministrar para evaporar la misma cantidad de agua y viene expresada por la siguiente ecuación:

$$E_T = m \cdot c \cdot \Delta T + \Delta H_{vap} \cdot m \quad (5.2)$$

donde

m, es la masa de agua evaporada (g)

c, es el calor específico (para el agua es $1 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

ΔT , es el incremento de temperatura experimentado durante el proceso (K)

ΔH_{vap} , es la entalpía de vaporización ($40,66 \text{ kJ mol}^{-1}$)

Aplicando estas ecuaciones para los casos estudiados en el microondas multimodo y en la estufa eléctrica la eficacia energética es del 5 y del 1%, respectivamente. Estos valores son excesivamente bajos, por lo que se hace necesario el estudio de otras variables de operación que puedan influir significativamente en el proceso. Con este objetivo, y una vez realizado el estudio tanto de los tiempos de secado en los tres tipos de dispositivos, como de la potencia suministrada, se evaluó la cantidad máxima de fango susceptible de poder secarse completamente en el tiempo

determinado como mínimo para cada equipo, es decir, 55 minutos para la estufa eléctrica y 5 minutos para el microondas multimodo.

Así pues, se introdujeron cantidades crecientes de lodo, dispuestas de forma que el intercambio de calor fuera el mayor posible y se calentaron en los dos equipos durante el tiempo establecido. La Figura 5.5 muestra la variación del contenido en humedad expresado en porcentaje de humedad residual con respecto a la masa del fango.

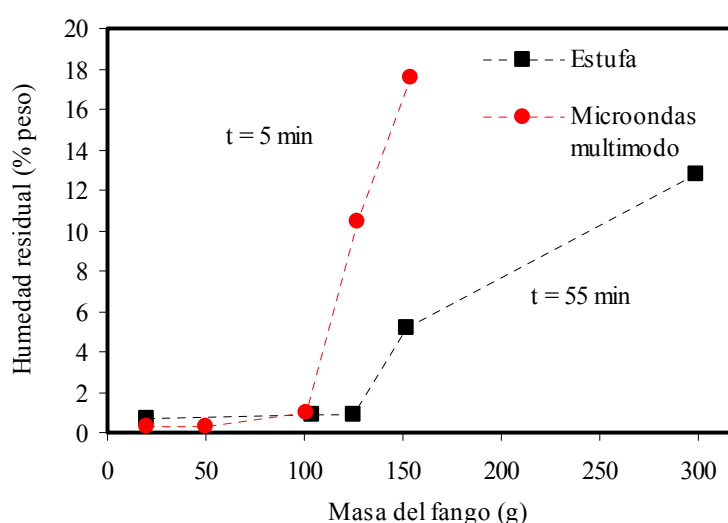


Figura 5.5 Variación del contenido en humedad final de fango Vh con la masa del fango tratado.

En el caso de los experimentos llevados a cabo en la estufa eléctrica se observa que la humedad residual final de las muestras es inferior al 1% cuando se tratan cantidades iniciales de fango menores de 125 g. Por otro lado el microondas multimodo es capaz de secar hasta 100 g de fango. Es decir, que para los tiempos de tratamiento establecidos, tanto el microondas multimodo como la estufa eléctrica son capaces de secar eficazmente hasta 100 y 125 g de fango, respectivamente. Con este dato se puede establecer una aproximación más precisa sobre la eficacia energética del secado de

fangos utilizando los dos tipos de calentamiento. En la Figura 5.6 se presenta la evolución de la eficacia energética con la cantidad de fango introducida.

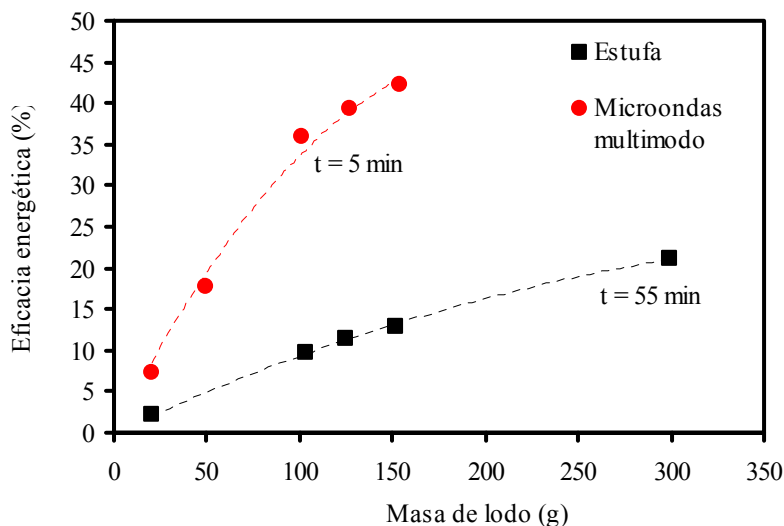


Figura 5.6 Variación de la eficacia energética con la masa de fango inicial para el fango Vh.

Los resultados indican que el microondas multimodo ofrece una mayor eficacia energética en todo el rango de masas estudiadas que la estufa eléctrica. Además para el caso más favorable, es decir, cuando se introducen 100 g en el microondas multimodo y 125 g en la estufa, la eficacia energética E_e es tres veces mayor en el microondas multimodo que en la estufa convencional. En concreto el valor de E_e en estos casos es de 36% en el horno microondas frente al 11% en la estufa.

5.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS FANGOS SECOS

Se llevó a cabo el análisis elemental e inmediato de los fangos secados en la estufa eléctrica y en el horno microondas multimodo. No se obtuvieron diferencias en cuanto al dispositivo utilizado en el secado.

Otro aspecto interesante a la hora de estudiar el secado como una alternativa a los métodos tradicionales de gestión es la reducción de volumen que se consigue al eliminar el agua. Esta reducción de volumen se calcula por medio de la siguiente expresión:

$$\text{reducción de volumen (\%)} = \left(1 - \frac{m_s \cdot \rho_{real}}{m_h \cdot \rho_{aparente}} \right) \cdot 100 \quad (5.3)$$

donde

m_h es la masa de fango húmedo inicial

ρ_{real} es la densidad real del fango húmedo

m_s es la masa del fango seco

$\rho_{aparente}$ es la densidad aparente del fango seco

Para ello se determinaron las densidades real y aparente de helio y mercurio, respectivamente. Los resultados obtenidos así como los datos de reducción de volumen y porosidad de los fangos secos se muestran en la Tabla 5.1. Se observa que con el secado de fangos se consiguen reducciones de volumen que oscilan entre el 65 y el 90 % en todos los fangos estudiados. Como se ha visto en el capítulo 1 el tratamiento por medio de microondas provoca una excitación de la molécula de agua y como consecuencia el calentamiento es mucho más rápido que por convección, lo que puede provocar diferencias en la estructura del material a tratar. Para evaluar este hecho se calculó la porosidad de los fangos secos utilizando los datos de la densidad real y aparente de las muestras secas. Los datos reflejan que los

fangos secos presentan una porosidad baja, siendo ésta en todo caso superior a la de los fangos húmedos en los que la porosidad se considera nula.

Tabla 5.1 *Densidad real y aparente, porosidad, y reducción de volumen de los fangos secados en estufa eléctrica y en microondas unimodo*

Muestra	<i>D. real</i> ($g\ cm^{-3}$)	<i>D. aparente</i> ($g\ cm^{-3}$)	<i>Porosidad</i> (%)	<i>Reducción de volumen</i> (%)
Vh	1,13	1,13	0	--
Vs-M	1,55	1.35	13	75
Vs-es	1,53	1.44	6	77
Lh	1,11	1,11	0	--
Ls-M	1,65	1,65	0	85
Ls-es	1,61	1,63	(-1)	88
Arh	1,10	1,10	0	--
Ars-M	1,43	1,45	(-1)	89
Ars-es	1,43	1,46	(-2)	89
Bh	1,14	1,14	0	--
Bs-M	1,78	0,88	51	66
Bs-es	1,40	1,23	12	75

Además se observa que los fangos Vh y Bh secados en horno microondas presentan porosidades superiores a los mismos fangos secados en estufa. Esto viene a confirmar que, efectivamente, el secado mediante energía microondas es tan rápido que parte del agua se vaporiza en el interior de la muestra, lo cual ocasiona problemas difusionales de transferencia de masa y el vapor sale violentamente generando así una estructura porosa en el material. Por el contrario, cuando el calor se comunica por convección, la velocidad de evaporación es menor lo que da lugar a materiales menos porosos [MUJUNDAR, 1995].

6. PIRÓLISIS DE FANGOS HÚMEDOS

6.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En el Capítulo 4 se estudió la pirólisis de fangos secos en horno eléctrico y se llegó a la conclusión de que el proceso da lugar a unos subproductos gaseosos y líquidos con poderes caloríficos elevados, lo que hace viable su uso como combustibles. Sin embargo, el sólido obtenido posee unas propiedades texturales (superficie específica y volumen de micro y mesoporos) muy poco desarrolladas, lo cual limita en cierta medida su valorización como adsorbente. También se puso de manifiesto que una posterior activación física de estos carbonizados no produce una mejora sustancial de estas propiedades texturales. En base a esto y dada la problemática que plantea la gestión de este tipo de residuos con contenidos en materia orgánica elevados, se decidió profundizar más en el estudio y optimización de la pirólisis de fangos, en el sentido de maximizar las fracciones combustibles y particularmente la gaseosa.

Además, y aunque el secado de fangos supondría un considerable ahorro de volumen de residuo destinado a vertedero, la generación conjunta de un residuo sólido con volumen considerablemente menor y un contenido en materia orgánica prácticamente inexistente hace que la pirólisis de fangos sea una alternativa prometedora con respecto a nuevos métodos de gestión.

Se intentó aunar por un lado las ventajas del método de pirólisis y por otro las ventajas que supone llevar a cabo el secado y la pirólisis en un único proceso en horno microondas.

Para ello y en base a estudios de otros autores que llevaron a cabo el calentamiento de materiales transparentes a las microondas mediante la adición de un material dieléctrico capaz de calentarse en el seno de campos microondas, se decidió buscar un material adecuado, que no interaccione con el lodo y con un tamaño que permita su posterior separación de la muestra.

Teniendo todo esto en cuenta se comenzó utilizando grafito puro (graphoil) para realizar los ensayos. Se optimizó por un lado la forma, la disposición y la cantidad de grafito a utilizar.

Para la pirólisis de los fangos húmedos en el microondas multimodo, se utilizaron cuadrados de 0,5x0,5mm, debido a que bajo la acción del campo microondas se generan diferencias de potencial que producen arcos eléctricos entre las esquinas del material, provocando así su calentamiento. La Figura 6.1 muestra un esquema del sistema experimental diseñado para la recogida de las fracciones resultantes. El mecanismo es esencialmente el mismo que el descrito para la pirólisis en horno eléctrico (Apartado 2.1.1.), con la modificación de que en este caso se han recogido los gases desprendidos durante todo el ensayo, lo que permite realizar un análisis promedio tanto de su composición como del poder calorífico.

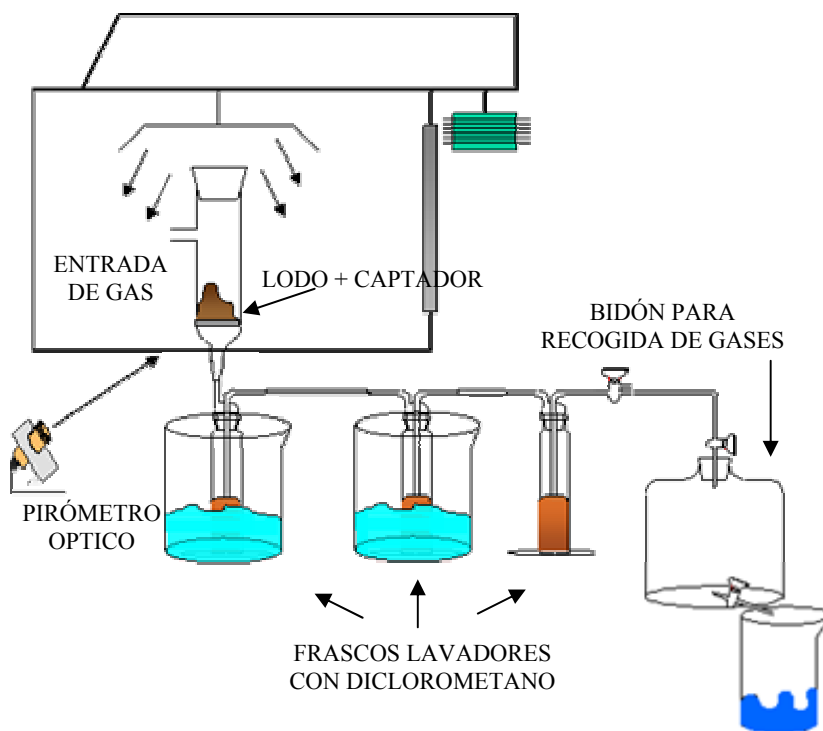


Figura 6.1 *Dispositivo experimental utilizado en las pirólisis llevadas a cabo en horno microondas multimodo.*

Asimismo y para evaluar la eficacia del dispositivo de pirólisis se realizaron ensayos con un equipo microondas unimodo. Sin embargo, y dado que en este dispositivo las ondas se propagan en una sola dirección, se hizo necesario buscar una forma geométrica que optimizara el rendimiento del captador. Después de varios ensayos se escogió introducir el captador en forma de tiras de 5x40 mm, de tal forma que éstas sobresalgan algo de la muestra para que se generen arcos eléctricos entre ellas.

El esquema del dispositivo experimental es similar al del caso anterior. A medida que la pirólisis tiene lugar, los volátiles desprendidos pasan sucesivamente por cuatro frascos lavadores dispuestos en serie. Estos frascos lavadores contienen diclorometano y están sumergidos en un baño de hielo para recoger la fracción orgánica condensable. La fracción no condensable llega a un bidón lleno de agua.

Se realizaron ensayos para determinar la cantidad mínima de grafito que garantizaba la pirólisis completa de la muestra. Esta cantidad osciló entre el 15% ms para el lodo V al 35% ms para el lodo L. Para evitar la existencia de zonas frías se utilizó 1g de grafito, asegurando así una pirólisis prácticamente completa de la muestra.

La descripción de la metodología que se ha seguido para llevar a cabo la pirólisis en los dos hornos microondas es semejante a la descrita para la pirólisis en horno eléctrico, aunque en este caso incluye la preparación de la muestra. Aproximadamente 15 g de muestra se mezclan íntimamente con el captador, en un primer caso, grafito, para lograr así una distribución homogénea que asegure tanto la generación de arcos eléctricos entre las láminas de grafito como la posterior pirólisis de toda la muestra. El tiempo total del ensayo se fijó en función de que no se observara desprendimiento de gases. Este tiempo fue de 5 minutos en el microondas multimodo y de 15 en el microondas unimodo.

Observando el desarrollo del ensayo se comprobó que en un primer momento, la pirólisis del material se originaba por la existencia de puntos calientes que generaban los arcos eléctricos entre las láminas de grafito. Sin embargo, a medida que avanzaba el experimento, los arcos eléctricos dejaban de producirse, siendo el propio material el que comenzaba a absorber microondas y a calentarse por sí mismo. Este hecho hizo que se probara el uso del residuo sólido resultante como captador de microondas, que, efectivamente, resultó ser un excelente receptor dando buenos resultados al ser mezclado con una cantidad inicial de fango original.

Al igual que en el caso del grafito, se fijó la cantidad mínima de char a añadir para que tuviera lugar una pirólisis completa. Los resultados indicaron que una pequeña cantidad (aproximadamente el 20% en base seca) era suficiente para llevar a cabo la pirólisis. Igual que en el caso anterior, se decidió utilizar una cantidad mayor, 1 g, para evitar ensayos fallidos por pirólisis incompletas.

6.2. CURVAS DE CALENTAMIENTO

Tanto en los ensayos llevados a cabo en microondas multimodo como en microondas unimodo, se midió la evolución de la temperatura de la muestra con el tiempo. Esta medida resultó extremadamente complicada, por un lado, por la imposibilidad de utilizar un termopar y por otro, porque el paulatino oscurecimiento del reactor a medida que el experimento avanzaba impedía la adecuada lectura del pirómetro. Sin embargo y tras repeticiones sucesivas de cada ensayo en las mismas condiciones, se han logrado representaciones fiables de la temperatura frente al tiempo. Las Figuras 6.2a y 6.2b muestran la evolución de la temperatura con el tiempo para la pirólisis en horno microondas unimodo de los cuatro fangos de partida, utilizando char y grafito como captadores de microondas.

Se observa que todos los experimentos alcanzan temperaturas de más de 800 °C, existiendo más dispersión en el caso de la pirólisis con grafito que la llevada a cabo con char.

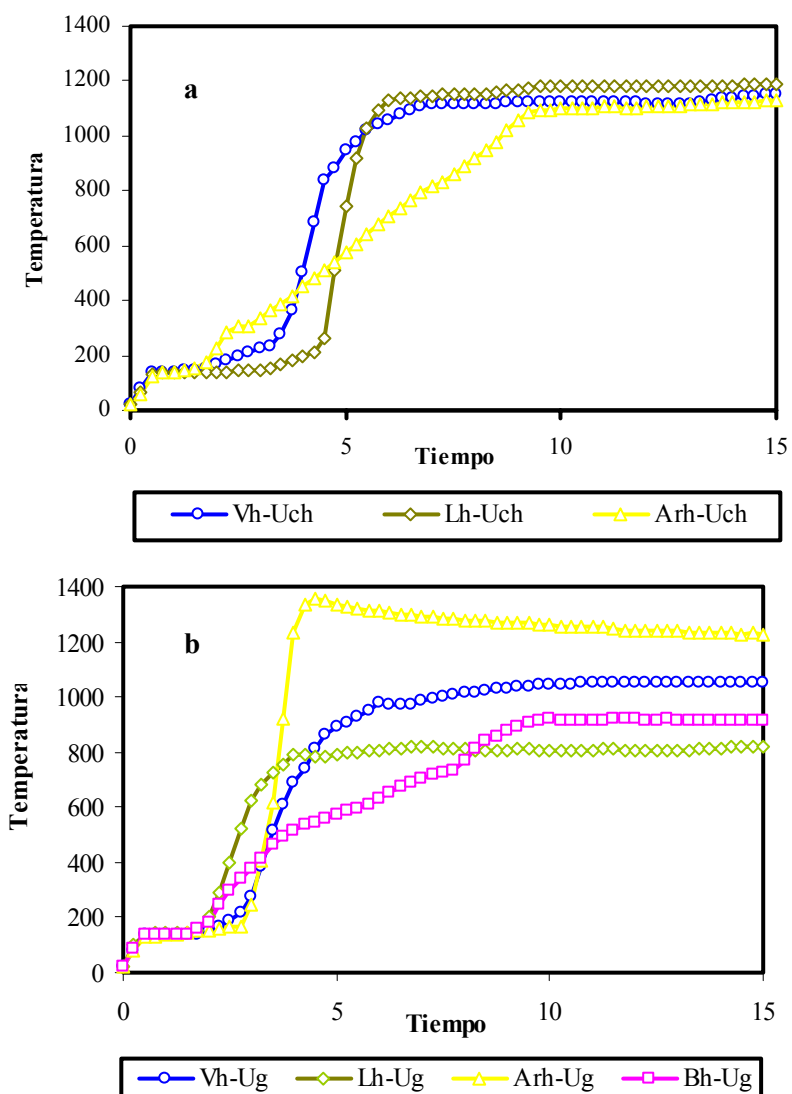


Figura 6.2 Evolución de la temperatura con el tiempo en las pirólisis de los cuatro fangos de partida, llevadas a cabo en el horno microondas monomodo y utilizando (a) char y (b) grafito como captadores de microondas.

6.3. RENDIMIENTO DE LAS FRACCIONES RESULTANTES DE LA PIRÓLISIS

La Tabla 6.1 recoge los resultados del rendimiento de los productos sólido, líquido y gaseoso resultantes de la pirólisis de los cuatro lodos objeto de estudio, en las distintas condiciones experimentales.

Como ya se ha expuesto anteriormente, la pirólisis de lodos bajo la acción de microondas se caracteriza por un rápido calentamiento hasta alcanzar, en nuestro caso, temperaturas en torno a los 1.000°C. Se sabe que estas condiciones de operación favorecen la formación del producto gaseoso, en detrimento de las fracciones sólida y líquida [HORNE, 1996, SHEN, 2003]. Los resultados aquí mostrados reflejan este hecho, obteniéndose en todos los casos unos rendimientos de gas entre 20-30%. Por el contrario, la obtención de aceites se ve favorecida con temperaturas y velocidades de calentamiento inferiores, por lo que en nuestras condiciones de trabajo no se favorece un rendimiento óptimo en esta fracción, oscilando entre el 2 al 4%. Por otro lado, cabe destacar que el rendimiento en sólido es similar en todos los casos, oscilando entre el 10 al 12%, excepto en el lodo Ar, en el que se obtienen rendimientos en torno al 3,6% debido, probablemente, al mayor contenido en materia volátil en el lodo original.

Si se compara los rendimientos de las distintas fracciones resultantes de la pirólisis del fango V en las distintas condiciones, se observa que el rendimiento en las distintas fracciones es similar en todos los casos, aunque donde se observan las mayores diferencias sobre todo en las fracciones líquida y gaseosa es en la pirólisis del fango V en horno eléctrico. Así pues, el rendimiento en líquidos orgánicos es menor que el obtenido en la pirólisis en horno microondas y esto es debido al diferente calentamiento en ambos casos. En el horno eléctrico el calentamiento se produce desde las paredes hasta el interior de la muestra, por lo que los volátiles, al salir, se encuentran

con una atmósfera caliente, lo que favorece el craqueo de los mismos dando lugar a moléculas más pequeñas que permanecen en estado gaseoso, lo que origina un mayor volumen de gases.

Tabla 6.1 *Rendimiento de las fracciones sólida, líquida y gaseosa resultantes de la pirólisis de fangos en distintas condiciones*

Muestra	% Sólido	% F. acuosa	% F. orgánica	% Gas
Vh-Mg	10,1	60,7	3,3	26,2
Lh-Mg	8,3	69,3	2,5	20,0
Arh-Mg	3,6	70,0	3,1	23,3
Bh-Mg	12,5	54,6	1,2	31,8
Vh-Mc	10,7	68,8	4,0	16,5
Vh-Ug	12,4	64,7	2,2	20,7
Vh-Uc	10,1	62,7	3,0	22,2
Vh-E	10,4	58,6	0,9	30,1

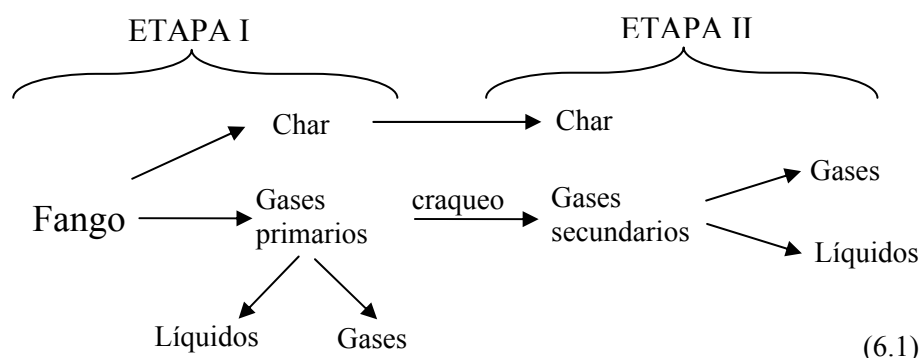
La fracción acuosa es, sin duda, la más abundante en todas las muestras debido, fundamentalmente, al elevado contenido de humedad que presentan los fangos de partida. En todos los casos se ha encontrado que la fracción acuosa es menor que la humedad inicial del fango. Esta fracción era, sin embargo, mayor que la humedad inicial del fango cuando la pirólisis se realizaba a temperaturas en torno a 550°C, atribuyéndose este hecho a la condensación de grupos funcionales presentes en la estructura del sólido. Cuando la temperatura de pirólisis aumenta (hasta 700°C), el rendimiento disminuye, permaneciendo semejante al contenido inicial de humedad de la muestra [MORF, 2002]. Este aumento se debe a reacciones de craqueo en fase gaseosa en las que interviene agua (hidro-gasificación), que serán

expuestas con detalle en el siguiente apartado, y que se ven favorecidas por las condiciones de operación en las que ha tenido lugar la pirólisis, es decir, a altas temperaturas y tiempos de residencia muy superiores a los del horno microondas [PISKORZ, 1986, MORF, 2002].

6.4. GASES DE PIRÓLISIS

Los rendimientos y la composición de los productos resultantes del proceso de pirólisis de lodos y en general de todos los biosólidos, van a estar claramente influenciados por la extensión y el tipo de reacciones que se produzcan en dicho proceso.

Un breve esquema de dichas reacciones se presenta a continuación:



Estas reacciones pueden ser agrupadas en reacciones primarias y secundarias. Las reacciones primarias son aquellas que se dan en la primera etapa de la pirólisis y que algunos autores las sitúan en el rango de temperatura que va desde 100 a 400°C. En esta primera etapa se produce la depolimerización del sólido a través de la ruptura de los enlaces más débiles presentes en las macromoléculas. Esto dará lugar a moléculas más sencillas que una vez estabilizadas y dependiendo del tamaño se vaporizarán (gases primarios) y podrán alcanzar la superficie del sólido para posteriormente salir del reactor y formar alquitrán. Los gases que se recogerán a la salida del

reactor serán fundamentalmente CO_2 y vapor del agua contenida en la muestra de partida.

No obstante, y dependiendo de las condiciones experimentales utilizadas (temperatura, tiempo de residencia y dispositivo experimental), estos gases primarios pueden estar sujetos a reacciones secundarias antes de su salida del reactor y dar lugar a nuevos productos. Las reacciones que tienen lugar en esta etapa son: craqueo, deshidrogenación, captación de hidrógeno, polimerización y condensación y se pueden dar tanto en fase homogénea entre los compuestos gaseosos que se producen como en heterogénea entre estos compuestos y el char que se va originando durante el proceso. A medida que aumenta la temperatura de pirólisis y el tiempo de residencia se favorecen, principalmente, las reacciones de condensación de anillos aromáticos y la pérdida de hidrógeno. Así, los líquidos obtenidos son ricos en hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs). Estos resultados quedan reflejados en el trabajo de Elliot *et al* [ELLIOT, 1987], donde se estudiaron la influencia de las condiciones de pirólisis en la composición de los aceites obtenidos, observándose la formación de HAPs cuando se trabajaba a temperaturas elevadas.

Por otro lado, el aumento de la temperatura también favorece las reacciones secundarias entre los compuestos gaseosos más ligeros, entre ellas las más importantes son [MONRF, 2002]:

Gasificación de metano



Descomposición de metano



Reacción homogénea de *water-gas shift*



A su vez también se producen reacciones heterogéneas entre el char y la fase gaseosa, como son:

Reacción de agua en fase gas:



Equilibrio de Bouduard



El equilibrio de todas las reacciones se desplaza hacia la derecha al aumentar la temperatura. Por lo tanto, a altas temperaturas el CO y H₂ serían los componentes mayoritarios del gas finalmente obtenido [STORM, 1999].

6.4.1. INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DEL FANGO DE PARTIDA

Como se ha descrito anteriormente, se han evaluado los compuestos mayoritarios presentes en la fracción gaseosa resultante de la pirólisis de los cuatro fangos de partida en el microondas multimodo y utilizando grafito como captador de microondas.

Los gases analizados por cromatografía de gases fueron N₂, O₂, CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₆ y C₂H₄.

El hidrógeno se produce en las reacciones de craqueo de hidrocarburos con la posterior deshidrogenación para dar lugar a olefinas. También en las reacciones de formación de hidrocarburos aromáticos y en las reacciones de polimerización y policondensación.

Teniendo en cuenta que este tipo de residuos está formado fundamentalmente por proteínas, lípidos y carbohidratos, parece lógico pensar que el CO y el CO₂ presente en los gases, se formen durante las reacciones de decarbonilación y descarboxilación de estos componentes. Además, el CO, al igual que el H₂, también puede originarse en las

reacciones homogéneas y heterogéneas comentadas anteriormente entre el char y los gases de reacción.

Por otro lado, las reacciones de pérdida de grupos CO y CO₂, originarían radicales que evolucionarían para dar hidrocarburos saturados e insaturados, y que según las condiciones experimentales podrían sufrir sucesivas reacciones de craqueo que originarían hidrocarburos más sencillos entre ellos CH₄, C₂H₆ y C₂H₄.

La Figura 6.3 muestra el porcentaje en volumen de los gases de pirólisis de los cuatro fangos de partida. Se observa que existen diferencias entre los distintos fangos, debido probablemente al distinto origen de los mismos. Así pues, los fangos V y L presentan contenidos similares de todos los gases excepto de N₂, hidrocarburos y CO₂, debido probablemente a la etapa previa de digestión anaerobia a la que ha sido sometido el fango L y en la que se desprende fundamentalmente metano, CO y CO₂, con la consecuente pérdida de materia orgánica [MENÉNDEZ, 2004].

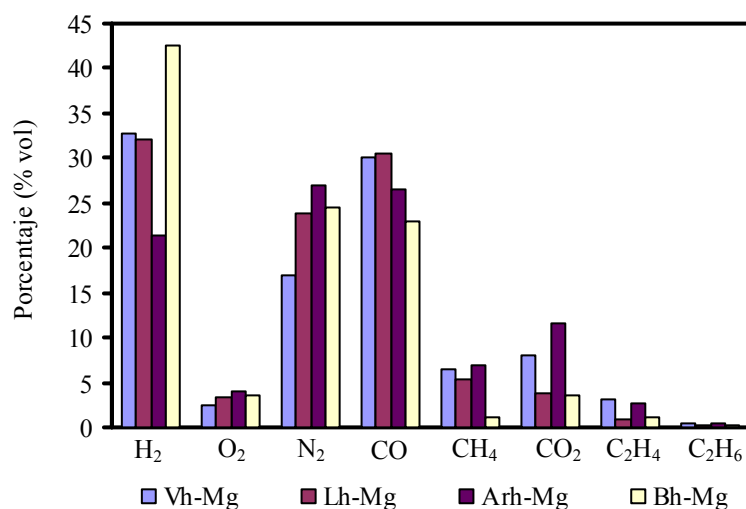


Figura 6.3 Composición de la fracción gaseosa resultante de la pirólisis de los cuatro fangos de partida en el microondas multimodo, utilizando como captador grafito.

A excepción del N_2 , los compuestos más abundantes en todas las muestras de gas son el H_2 y el CO , cuyo porcentaje oscila entre el 20 y el 42% vol. en todos los casos. Esto está de acuerdo con lo encontrado por otros autores [CONESA, 1997, STAMMBACH, 1989], cuyas condiciones de operación son similares. Algunos autores han observado para residuos orgánicos [MORF, 2002] que el rendimiento para ambos gases se duplica a medida que se va aumentando la temperatura, concretamente en el intervalo entre 700 y 1.000°C, y que este hecho podría ser indicativo de la extensión en la que se producen las reacciones secundarias, tanto en fase homogénea como heterogénea.

Con respecto al contenido de H_2 , cabe destacar que el gas procedente de la pirólisis del fango B es el que presenta el mayor porcentaje de H_2 , aproximadamente un 10% (vol.) más que en el resto de muestras. Sin embargo, el análisis elemental de los fangos de partida no revela un mayor contenido de H en esa muestra. Para intentar dar una explicación a este hecho hay que tener en cuenta que el fango B ha sido sometido a un tratamiento de estabilización con cal en una proporción de 100 kg t ms. Existen trabajos que analizan el efecto del CaO en la pirólisis de materiales carbonosos [TINGYU, 2000, TYLER, 1980], en los que se pone de manifiesto que el óxido de calcio cataliza las reacciones secundarias de craqueo de volátiles primarios, dando lugar así a un incremento de la fracción gaseosa, mientras que el rendimiento en la fracción líquida disminuye. Concretamente la presencia de óxido de calcio durante la gasificación da lugar a un aumento en los porcentajes tanto de la fracción (C_2 - C_5) de hidrocarburos gaseosos, como de metano e hidrógeno [TINGYU, 2000]. El incremento de hidrógeno puede ser atribuido por un lado, a la mayor descomposición de metano en presencia de agua en fase vapor, que está favorecida a altas temperaturas, y por otro lado, a la combinación entre los radicales libres de hidrógeno que se generan en la pirólisis de materiales carbonosos.

Para el lodo Ar, sin embargo, sucede lo contrario. Así, este lodo presenta un mayor porcentaje de hidrógeno, (ver Tabla 3.2.) y, al contrario de lo que cabría esperar, es el lodo que produce menos H_2 durante la pirólisis. A su vez, los lodos L y V muestran valores similares de H_2 pero también difieren en su contenido en hidrógeno elemental. Estos resultados ponen de manifiesto que no existe una relación clara entre la composición en H_2 de los lodos de partida y la cantidad de hidrógeno gas producido en el proceso de pirólisis. Por el contrario, la producción de H_2 gas durante el proceso de pirólisis parece estar más influenciada por el tipo de materia mineral presente en el fango de partida, es decir, por la presencia de ciertos compuestos que pudieran catalizar las reacciones en fase homogénea y heterogénea de formación de H_2 , comentadas anteriormente.

Teniendo en cuenta que en la pirólisis de materiales carbonosos a alta temperatura cobran importancia las reacciones entre los gases secundarios y las reacciones heterogéneas sólido-gas, el monóxido de carbono se debe, como se ha dicho anteriormente, tanto a las reacciones de craqueo de la fracción líquida como a las reacciones entre la fracción orgánica del char formado y gases como el vapor de agua o el dióxido de carbono. Dado que estas reacciones se producen a altas temperaturas, es decir, al final del proceso de pirólisis, el contenido en carbono orgánico del char resultante pudiera dar una idea del grado de extensión de este tipo de reacciones. Así pues, teniendo en cuenta los valores del análisis elemental de los chares resultantes de la pirólisis en microondas multimodo de los cuatro fangos que aparecen en la Tabla 6.9, se comprueba que existe una relación directa entre el porcentaje de carbono orgánico de las muestras y el contenido de CO de sus correspondientes muestras gaseosas; de este modo, los fangos L y V, que son los que presentan un mayor porcentaje de C orgánico en el residuo carbonoso, son los que a su vez generan mayor cantidad de CO en el gas desprendido.

Por otro lado, el bajo contenido en CO₂ de la muestra B se debe a la formación de CaCO₃ por la reacción:



que es termodinámicamente favorable a partir de 500°C [TINGYU, 2000].

Además, en presencia de agua, el CO y el CO₂ se encuentran en equilibrio al producirse la reacción de “water gas shift”, por lo que un descenso en la concentración de CO₂ da lugar a un descenso en el contenido de CO en los gases de pirólisis y un aumento del H₂.

Esta hipótesis está de acuerdo con los resultados obtenidos para el fango B, ya que es éste el que presenta el mayor rendimiento en la fracción gaseosa y el menor en la fracción líquida. Además, la fracción gaseosa procedente de la pirólisis del fango B, presenta los valores más altos de CO e H₂, así como cierta cantidad de CO₂.

También se han encontrado hidrocarburos ligeros, como CH₄ en cantidades inferiores a la de los compuestos anteriormente mencionados. La presencia de este tipo de compuestos es importante desde el punto de vista de la posible utilización de los gases como combustibles. Los gases procedentes de la pirólisis de los fangos V y Ar son los que presentan mayores valores de CH₄, entre el 6 y el 7%; mientras que el fango B genera el gas con el menor porcentaje de CH₄ en su composición (1,2%). En el caso del fango B, estos resultados se deben al desplazamiento hacia la derecha de la reacción de equilibrio de gasificación de metano (Ecuación 6.2), favoreciendo así la descomposición de CH₄ en H₂. Además, el fango L, tratado anaerobicamente, presenta valores más bajos de CH₄+CO₂ que las muestras gaseosas procedentes de la pirólisis de los fangos V y Ar. Sin embargo la muestra gaseosa del fango B, sometido a digestión aerobia, es el que genera menores valores de estos compuestos.

Otro aspecto a tener en cuenta y que es interesante a la hora de formular hipótesis sobre los mecanismos de reacción de la pirólisis de fangos en microondas son las relaciones, H_2/CO , H_2/CO_2 , y CO/CO_2 . En la Tabla 6.2 se muestran los valores de estas relaciones para los lodos estudiados. Además, también se muestra el porcentaje total de todos los hidrocarburos presentes en las mezclas gaseosas, definido como Σhidroc .

Tabla 6.2 *Relaciones entre los distintos compuestos presentes en la fracción gaseosa de la pirólisis en microondas multimodo, utilizando grafito como captador, de los cuatro fangos objeto de estudio*

Muestra	Σhidroc	H_2/CO	$H_2/\Sigma\text{hidroc}$	H_2/CO_2	CO/CO_2
Vh-Mg	9,79	1,08	3,34	4,07	3,75
Arh-Mg	9,89	0,81	2,16	1,85	2,29
Lg-Mg	6,6	1,05	4,86	8,54	8,1
Bh-Mg	2,67	1,85	15,82	11,71	6,35

En ella se observa que los valores más elevados de Σhidroc se dan para los fangos V y Ar, lo que pone de manifiesto la importancia de las reacciones de craqueo para dar hidrocarburos más ligeros en la pirólisis de estos lodos. Esto podría explicarse por el hecho de que ambos lodos poseen el mayor contenido de materia orgánica y a su vez de material volátil (Tabla 3.2.), lo que daría lugar a una mayor generación de hidrocarburos ligeros durante la pirólisis. Por otro lado, se pone de manifiesto que en este tipo de reacciones no parece tener influencia el efecto catalítico de la materia mineral del fango, aunque sí el char que se va formando, ya que los valores más altos y más bajos de Σhidroc son para Ar y B, respectivamente, que son los que a su vez tienen los valores más altos y más bajos de residuo sólido ó char.

En la Tabla 6.2 también aparece la relación H_2/CO con valores muy próximos a 1 para todos los lodos excepto para la muestra Bh-Mg. Esto parece indicar que las reacciones que generan ambos gases van a estar igualmente favorecidas durante la pirólisis.

Las relaciones $H_2/\Sigma\text{hidroc.}$ y H_2/CO_2 mostradas en la Tabla 6.2 ponen de manifiesto de forma clara que las reacciones en las que se desprende hidrógeno están más favorecidas sobre las de craqueo para dar hidrocarburos ligeros, y sobre las de dextricarboxilación y generación de CO_2 . Se observa que los mayores valores se dan para los lodos B y L, seguidos de V y Ar que presenta los valores más bajos. Aquí de nuevo se muestra la posible influencia de la materia mineral en catalizar las reacciones de pérdida de hidrógeno y su poca influencia en la generación de hidrocarburos ligeros y CO_2 . Por otro lado los valores tan bajos que presenta Ar para las relaciones H_2/CO y H_2/CO_2 con respecto al resto de los lodos podría ser explicado, por su composición, ya que como se vio en la Tabla 3.2, es el lodo que presenta un mayor contenido de oxígeno; el cual, posiblemente, esté distribuido en compuestos carbonílicos y carboxílicos que darían lugar a un aumento del contenido de CO y CO_2 en el gas de pirólisis.

6.4.2. INFLUENCIA DEL CAPTADOR DE MICROONDAS UTILIZADO

Algunos autores ponen de manifiesto que las condiciones de operación, tales como el tiempo de residencia de los gases primarios en zonas calientes del reactor y la temperatura alcanzada, son determinantes a la hora de evaluar el grado de craqueo y evolución de estos gases [GARCÍA, 1992].

Por ello, para comparar la influencia de las variables que intervienen en el proceso de pirólisis, se ha analizado la fracción gaseosa resultante de la pirólisis del fango V en los tres dispositivos experimentales; microondas multimodo, unimodo y en el horno eléctrico.

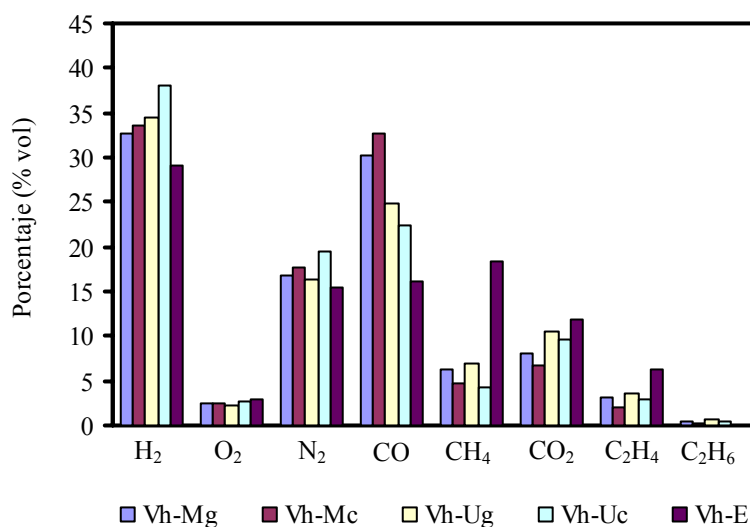


Figura 6.4 Porcentaje en volumen de cada compuesto presente en la fracción gaseosa resultante de la pirólisis del fango V en el microondas multimodo y unimodo, utilizando como captadores char y grafito, y en el horno eléctrico.

Para llevar a cabo la pirólisis en el horno microondas se han utilizado dos tipos de materiales dieléctricos capaces de absorber energía microondas: grafito y el material carbonoso producto de las pirólisis sucesivas del fango.

Observando la Figura 6.4 se puede constatar que el uso de grafito como captador favorece la generación de hidrocarburos, es decir, metano, etano y eteno. Esto pudiera deberse a que el calentamiento del grafito por la acción de las microondas es puntual, originándose puntos muy calientes concentrados en las esquinas de las láminas, con lo que la transmisión de calor a la muestra es más lento que en el caso del char, en el que el calentamiento se produce en toda la partícula y el que además está mezclado más íntimamente con la muestra. Todo esto hace que la salida de volátiles desprendidos sea más lenta en el caso del grafito, dando así más tiempo a la

mezcla para que se produzcan las reacciones de craqueo, características de la segunda y tercera etapas de evolución de volátiles.

Por otro lado, utilizando char como captador, se genera una mayor cantidad de H_2 , debido probablemente a que induce a un calentamiento más homogéneo en toda la muestra, y por tanto más rápido lo que hace que la muestra permanezca más tiempo a temperaturas elevadas.

6.4.3. INFLUENCIA DEL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL UTILIZADO

Como ya se ha mencionado en el Apartado 2.1.3, en los microondas multimodo la energía microondas es distribuida por medio de un dispositivo móvil desde el magnetrón al interior de una cavidad metálica donde es reflejada por las paredes e incide en la muestra de una manera más eficaz que en otros tipos de microondas; por lo que el uso de estos sistemas está indicado para muestras con poca capacidad de absorción de microondas y/o para grandes volúmenes de muestra a tratar.

Comparando los resultados obtenidos en las pirólisis del fango V en el microondas multimodo y unimodo, se observa que el contenido en CO en los gases procedentes del microondas multimodo es aproximadamente un 7% superior al gas producto de la pirólisis en microondas unimodo. Dado que se ha utilizado el mismo fango de partida, esta diferencia se debe a las reacciones secundarias en fase gas y o a las reacciones heterogéneas gas-sólido entre el char formado y los compuestos en fase gaseosa. Esto puede ser debido a que en el microondas multimodo, el gas atraviesa el residuo sólido antes de salir, existiendo así un mayor contacto entre el sólido y el gas, y favoreciéndose las reacciones heterogéneas gas-sólido, mientras que en el microondas unimodo los gases salen por la parte superior del reactor y no atraviesan la muestra. Esto provoca que en el dispositivo multimodo se favorezca que la reacción de equilibrio de Boudouard $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$ se desplace a la derecha, con lo que aumenta la concentración de CO y

disminuye la de CO_2 , hecho que también queda claro observando la Figura 6.4. En el dispositivo unimodo esta reacción no estaría favorecida en igual medida produciéndose mayor cantidad de CO_2 . Por otro lado el dispositivo monomodo también favorece ligeramente la producción de H_2 .

Pero donde se observan las diferencias más claras en la composición de los gases de salida del proceso de pirólisis de fangos es en la pirólisis en horno eléctrico. La pirólisis del fango V en el horno eléctrico produce claramente mayores cantidades de hidrocarburos, sobre todo de metano. La explicación a este hecho radica en las condiciones utilizadas en ambos tipos de pirólisis. En la pirólisis llevada a cabo en el horno eléctrico, y a pesar de que las condiciones de operación fueron establecidas para asemejarse en la medida de lo posible a la pirólisis en el horno microondas; es decir, velocidades de calentamiento elevadas y temperatura final en torno a 1.000°C , los tiempos de residencia de los gases primarios en zonas calientes son superiores para el horno eléctrico que para los microondas. Esto es debido a que, por un lado, el calentamiento en el horno eléctrico se produce por convección desde las paredes del horno hasta el interior de la muestra, con lo que se genera un gradiente de temperaturas elevado y por tanto más lento, a pesar de que la rampa de temperatura programada en el controlador PID era la máxima permitida. Por otro lado, el recorrido de los gases de salida desde el interior del horno hacia al exterior es superior, por las mayores dimensiones tanto del horno como del reactor en el que se introduce la muestra.

Todo esto hace que se favorezcan las reacciones secundarias de craqueo de los hidrocarburos de cadena larga generados en la primera etapa para dar lugar a hidrocarburos ligeros, y sobre todo las reacciones de polimerización y condensación que dan lugar a la formación de anillos aromáticos.

La Tabla 6.3 muestra las relaciones entre los distintos compuestos presentes en la fracción gaseosa obtenida en la pirólisis del fango V en los tres hornos, y utilizando char y grafito como captadores de microondas. Se observa que los valores de las relaciones para los gases recogidos en la pirólisis en horno eléctrico son siempre más bajos que las de los gases producidos en la pirólisis en los dos hornos microondas, exceptuando el valor de H_2/CO que es el más alto.

Tabla 6.3 *Relaciones entre los distintos compuestos presentes en la fracción gaseosa resultante de la pirólisis del fango V en el microondas multimodo y unimodo, utilizando como captadores char y grafito, y en el horno eléctrico*

Muestra	Σ hidroc	H_2/CO	H_2/Σ hidroc	H_2/CO_2	CO/CO_2
Vh-Mg	9,79	1,08	3,34	4,07	3,75
Vh-Mc	6,88	1,03	4,89	5,03	4,90
Vh-Ug	11,38	1,39	3,03	3,26	2,35
Vh-Uc	7,81	1,70	4,86	3,94	2,31
Vh-E	24,67	1,80	1,18	2,46	1,37

Los valores mayores que 1 de la relación H_2/CO indican que existe una mayor tendencia a que se produzcan reacciones de deshidrogenación de los compuestos volatilizados y/o que predominen las reacciones en fase gaseosa de descomposición de metano y la reacción de “water-gas shift” [MONRF, 2002]. Por el contrario, valores bajos de H_2/CO indican que se favorecen más las reacciones de producción de CO , cobrando gran importancia las reacciones en fase heterogénea entre el char y el H_2O y el char y el CO_2 (Bouduard). Según esto, vemos que las reacciones de producción de hidrógeno están más favorecidas que las que originan CO y CO_2 o hidrocarburos ligeros (valores > 1 de las relaciones). Sin embargo,

dependiendo del dispositivo de pirólisis y del captador utilizado se van a favorecer determinadas reacciones.

Los valores más altos de H_2/CO corresponden a la pirólisis en horno eléctrico, seguido del microondas unimodo. Los valores más bajos se obtienen con el microondas multimodo, siendo muy próximos a 1. Como ya se ha comentado anteriormente, en este último caso parecen estar más favorecidas las reacciones heterogéneas donde el producto principal es el CO , mientras que en el eléctrico y unimodo predominan las reacciones en fase homogénea con producción de H_2 .

Este comportamiento queda además justificado si analizamos los valores de las relaciones H_2/CO_2 y CO/CO_2 . Así, si admitimos que en la pirólisis en microondas multimodo se favorecen las reacciones heterogéneas, es lógico pensar que las concentraciones de CO_2 serán pequeñas debido al equilibrio de Boudouard; por lo tanto, los valores para H_2/CO_2 y CO/CO_2 serán los mayores (ver Tabla 6.3). Los valores más bajos son para el horno eléctrico, donde se puede producir CO_2 por la reacción $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$.

Si comparamos la producción de H_2 con la de hidrocarburos vemos que para el horno eléctrico los valores son similares ($H_2/\Sigma\text{hidroc}$ es aproximadamente 1). Sin embargo, cuando se hace la pirólisis con microondas, la concentración de H_2 es bastante superior a la de hidrocarburos ligeros. Esto es debido a que las condiciones de operación en el horno eléctrico favorecen las reacciones de craqueo, por lo que la cantidad de hidrocarburos ligeros presentes en la mezcla gaseosa es muy superior a la de los gases resultantes de la pirólisis en el resto de dispositivos.

En cuanto a los captadores, se observa que en general para todas las reacciones evaluadas, los valores obtenidos con char son mayores que los conseguidos con grafito, indicando la ligera tendencia a producirse más H_2

cuando se usa char. Sin embargo, para la relación H_2/CO en multimodo y CO/CO_2 en monomodo, los valores obtenidos con char y grafito son similares. Por otro lado la generación de hidrocarburos ligeros parece estar favorecida cuando se utiliza grafito como captador y monomodo.

Para corroborar que efectivamente la pirólisis en horno eléctrico favorece las reacciones secundarias de craqueo se llevó a cabo la pirólisis en este dispositivo de otro de los fangos de partida.

En la Figura 6.5 se muestran los resultados del análisis de la fracción gaseosa resultante de la pirólisis del fango Ar en el microondas multimodo y en el horno eléctrico.

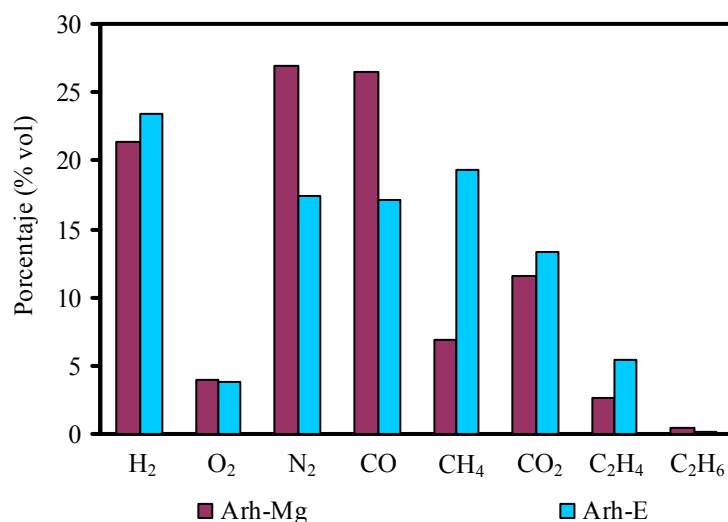


Figura 6.5 Porcentaje en volumen de cada compuesto presente en la fracción gaseosa resultante de la pirólisis del fango Ar en el microondas multimodo, utilizando como captador grafito, y en el horno eléctrico.

Como ocurría en el caso anterior, la pirólisis en horno eléctrico parece incrementar la producción de hidrocarburos; además en este caso también se produce un incremento en el porcentaje de H_2 de la muestra gaseosa.

Parece, por tanto, que el dispositivo de pirólisis y en el caso del microondas, el captador utilizado, van a influir considerablemente en la composición del gas obtenido.

El H_2 siempre es el compuesto mayoritario en todos los sistemas de pirólisis. Aunque su proporción se iguala a la de los hidrocarburos ligeros en la pirólisis de fangos llevada a cabo en horno eléctrico, donde se favorece la formación de CH_4 , C_2H_4 y C_2H_6 ; mientras que en el microondas multimodo predominan más las reacciones heterogéneas con la producción de CO y consumo de CO_2 . En el microondas unimodo, la cantidad de H_2 producida es superior a la de los otros hornos y la cantidad de hidrocarburos es ligeramente mayor a la originada en la pirólisis con microondas multimodo.

En cuanto a los captadores se puede concluir que el char genera más H_2 que cuando se usa grafito, y el grafito mayor cantidad de hidrocarburos ligeros.

6.4.4. PODER CALORÍFICO DE LOS GASES

Con objeto de poder evaluar la viabilidad de utilizar la fracción gaseosa obtenida en la pirólisis de fangos húmedos se llevó a cabo un estudio del poder calorífico de estos gases, utilizando los porcentajes en volumen de cada compuesto presente en la muestra y los datos del poder calorífico de cada uno recogidos en la bibliografía. Los resultados aparecen reflejados en la Figura 6.6.

El valor medio aproximado del poder calorífico de la mezcla gaseosa resultante de la pirólisis de fangos en el horno microondas multimodo es del orden de 6500 kJ m^{-3} , excepto en el caso del fango V, cuya fracción gaseosa posee un poder calorífico superior de 8500 kJ m^{-3} .

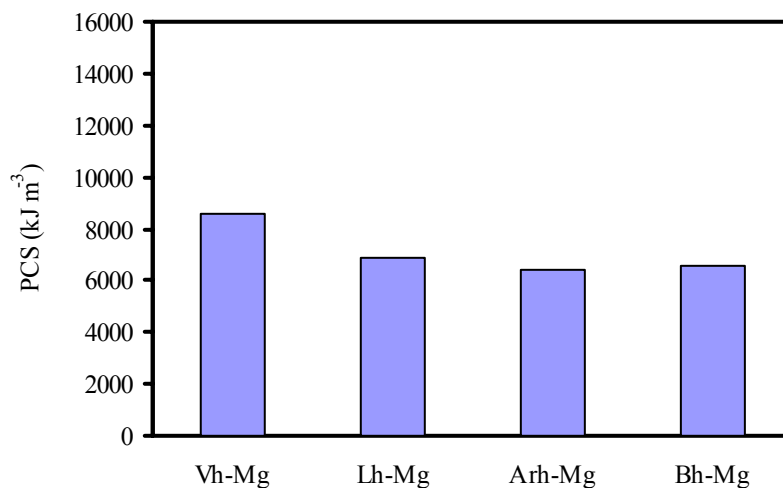


Figura 6.6 Poder calorífico de la fracción gaseosa resultante de la pirólisis de los cuatro fangos de partida en el microondas multimodo, utilizando grafito como captador.

Estos valores son superiores al poder calorífico que presentan gases combustibles tipo “gas pobre” (de la gasificación de carbón con aire y vapor de agua), o el gas de hornos de fundición (ver Tabla 4.1). Este resultado hace que la opción de recoger la fracción gaseosa para su aprovechamiento energético, se plantee como una alternativa viable a la hora de considerar la posible valorización de este tipo de residuos mediante pirólisis.

La Figura 6.7 recoge los resultados del poder calorífico superior de la fracción gaseosa obtenida en la pirólisis del fango V en el microondas multimodo, unimodo y horno eléctrico, usando char y grafito como captadores de microondas.

En este caso el poder calorífico es mayor en la mezcla gaseosa procedente de la pirólisis del fango V con grafito; debido, a que el gas resultante de la pirólisis en esas condiciones presenta una mayor cantidad de hidrocarburos ligeros, por lo explicado anteriormente en cuanto a la influencia del captador (Apartado 6.4.2).

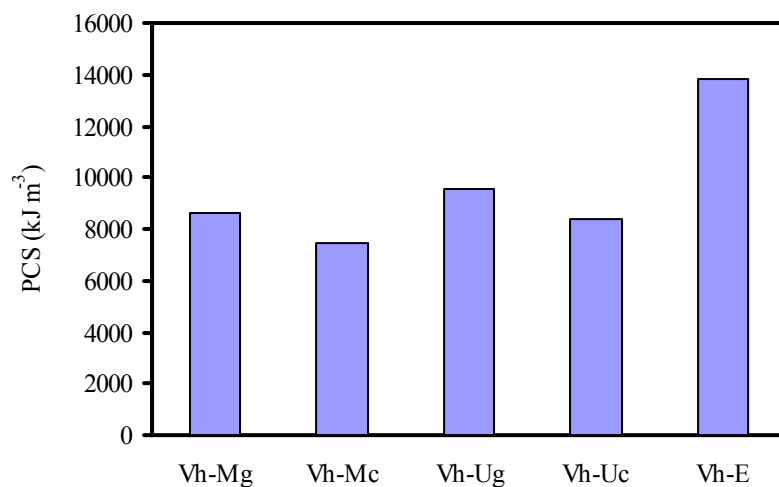


Figura 6.7 Poder calorífico de la fracción gaseosa resultante de la pirólisis del fango V en el microondas multimodo y monomodo, utilizando como captadores char y grafito, y en el horno eléctrico.

Si se compara la influencia del dispositivo experimental en el poder calorífico de los gases desprendidos, se observa que la pirólisis llevada a cabo en el horno eléctrico es la que genera una fracción gaseosa con un poder calorífico mayor, del orden de 13.500 kJ m^{-3} . Aquí, al igual que en el caso anterior, el valor del poder calorífico está directamente relacionado con la cantidad de hidrocarburos ligeros presentes en la mezcla gaseosa. Este valor es superior al poder calorífico de mezclas gaseosas combustibles, como el gas sintético de carbón o el gas de agua y ligeramente inferiores a otros como el gas de coquización, con lo que se podría considerar su uso como combustible.

6.5. LÍQUIDOS DE PIRÓLISIS

Los aceites de pirólisis son mezclas complejas de cientos de compuestos orgánicos con diferentes funcionalidades. Estos compuestos se pueden agrupar en las siguientes familias: n-alcanos y 1-alquenos con un número de carbonos que oscila entre C_{10} - C_{22} ; compuestos monoaromáticos como el benceno y derivados; fenol; hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs); compuestos nitrogenados aromáticos; compuestos nitrogenados derivados de parafinas; hidrocarburos oxigenados tales como aldehídos; ácidos carboxílicos ($RCOOH$); cetonas ($RCOR'$) y ésteres ($RCOOR'$), donde R y R' representan largas cadenas alifáticas y derivados del colesteno.

Como ya se había expuesto en el Apartado 2.1, los líquidos son recogidos en frascos lavadores que contienen diclorometano con el objeto de recoger la fracción orgánica condensable de la materia volátil. La fracción acuosa recogida en los frascos lavadores se separa de la parte orgánica por decantación. Esta última se seca con sulfato sódico anhidro para su posterior análisis cromatográfico.

6.5.1. ANÁLISIS QUÍMICO Y PODER CALORÍFICO DE LOS LÍQUIDOS RESULTANTES DE LA PIRÓLISIS

La Tabla 6.4 recoge los resultados del análisis elemental y el poder calorífico de los aceites recogidos durante las pirólisis de los fangos objeto de estudio en este trabajo. Se observa que el contenido en carbono de todas las muestras es superior al del fango de partida, y que además el contenido en oxígeno es mucho menor.

Estos resultados son similares a los encontrados por Pakdel *et al.*, que llevaron a cabo pirólisis en vacío de lodos de depuradora, y observaron una pérdida de la mayoría de los grupos funcionales durante el transcurso de

la misma, afectando esto al contenido en oxígeno de los subproductos resultantes [PAKDEL, 1994].

Tabla 6.4 *Análisis elemental y poder calorífico de los aceites procedentes de la pirólisis de los cuatro fangos de partida en distintas condiciones*

Muestra	C ¹	H ¹	N ¹	S ¹	O ^{1,2}	H/C ³	H/O ³	PCS (kJ kg ⁻¹)
			(%)					
Vh-Mg	73,5	8,5	6,2	-	11,8	1,39	11,5	36.813
Lh-Mg	71,5	8,4	7,5	-	12,6	1,41	10,7	35.922
Arh-Mg	68,1	9,4	8,4	0,88	13,2	1,66	11,4	33.962
Bh-Mg	73,2	8,8	6,6	0,59	10,8	1,44	13,0	36.178
Vh-Mc	72,3	9,1	5,8	0,9	11,9	1,5	12,2	35.668
Vh-Ug	71,8	9,1	5,6	0,6	12,9	1,5	11,3	35.718
Vh-Uc	72,6	9,3	5,7	0,4	12,0	1,5	12,4	35.818
Vh-E	86,5	3,6	4,9	-	5,0	0,5	11,5	36.429

¹ Datos expresados en base seca

² Calculado por diferencia

³ Relación atómica

⁴ PCS: Poder calorífico superior

Por otro lado, los aceites presentan valores de H/C inferiores a los del fango inicial, es decir, se ha producido cierta aromatización de las estructuras presentes en la fracción líquida. No obstante, estos valores de H/C son todavía altos indicando la fuerte naturaleza alifática de estos aceites. Asimismo, la relación H/O también es menor que la correspondiente al fango de partida, poniéndose de manifiesto la pérdida de grupos funcionales durante la pirólisis a altas temperaturas.

En cuanto a la influencia de las condiciones de pirólisis en la composición de los aceites resultantes, no se observan diferencias con

respecto al captador de microondas utilizado; sin embargo el dispositivo empleado en la pirólisis sí parece ser un factor determinante en la composición de los aceites. En el caso de la pirólisis en horno eléctrico, los aceites presentan un menor contenido tanto de hidrógeno como de oxígeno, que el resto de las muestras obtenidas en horno microondas, con lo que la relación H/C alcanza un valor aproximado de 0,5, característico de materiales fuertemente aromatizados [DÍEZ, 1998; 1999].

En la Tabla 6.4 se muestran, además, los valores del poder calorífico superior de los aceites de pirólisis. Cabe destacar que en todos los casos los valores son superiores a los encontrados por otros autores que realizan pirólisis flash de biomasa, aunque inferiores a los de fuel oil ligero [PERRY, 1984, HORNE, 1996]. Una vez más tanto las condiciones de pirólisis como la procedencia del fango de partida no parecen influir marcadamente en el poder calorífico.

6.5.2. DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS PRESENTES EN LA FRACCIÓN LÍQUIDA POR CG-EM

La utilización de estos aceites como combustibles o como fuente de productos químicos, pone de manifiesto la necesidad de llevar a cabo un estudio de su composición, bien para determinar los compuestos que pudieran tener interés desde un punto de vista industrial, o bien para evaluar la presencia de sustancias contaminantes que delimitaran su posterior uso. En este sentido, se ha llevado a cabo la caracterización de estos aceites por cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM).

En las Tablas 6.5 y 6.6 se muestra la identificación de los compuestos, llevada a cabo mediante CG-EM, de las muestras de aceites obtenidas en la pirólisis de los cuatro fangos de partida y del lodo Vh, en distintas condiciones experimentales.

Tabla 6.5 Compuestos y porcentaje (% área) presentes en los aceites de pirólisis de fangos con microondas, analizados mediante CG-EM

Pico	Compuesto	Vh-Mg	Lh-Mg	Arh-Mg	Bh-Mg	Vh-Mc	Vh-Ug	Vh-Uc
1	Metilpropanonitrilo	-	0,72	-	-	-	-	-
2	Benceno	1,29	1,59	-	-	0,66	4,76	0,44
3	Piridina	1,65	1,29	-	-	0,95	1,57	1,40
4	Tolueno	7,11	18,62	+	0,39	2,31	7,09	2,60
5	Metilpiridina	1,15	1,44	-	+	1,08	0,26	1,03
6	Metilpentanonitrilo	-	0,5	0,27	0,43	-	-	-
7	Etilbenceno	0,91	1,12	-	-	0,65	1,75	0,74
8	Dimetilbenceno	1,13	1,23	-	-	1,54	1,21	1,93
9	Estireno	3,86	4,32	0,37	+	2,96	4,23	3,64
10	Metilciclopentenona	-	-	-	0,28	0,15	0,59	0,29
11	Propilbenceno	0,47	0,38	+	-	0,24	0,48	0,46
12	Benzaldehído	-	0,95	0,69	0,19	-	-	-
13	Metilciclopentenona	-	-	-	0,18	-	-	-
14	1-Metiletetilbenceno	0,34	0,47	-	-	0,20	0,36	0,41
15	Benzonitrilo	-	-	1,15	+	-	-	-
16	1-Deceno	1,81	1,41	-	-	1,29	1,63	2,18
17	Decano	1,22	0,83	-	-	1,20	1,27	1,92
18	1-etil-4-metilbenceno	-	0,17	-	-	-	-	-
19	Limoneno	0,74	0,34	-	-	0,67	0,56	1,18
20	Dimetilciclopentenona	-	-	-	0,43	-	-	-
21	1-H Indeno	1,17	0,74	0,35	0,63	1,00	0,93	1,43

Tabla 6.5 (Cont.) Compuestos y porcentaje (% área) presentes en los aceites de pirólisis de fangos con microondas, analizados mediante CG-EM

Pico	Compuesto	Vh-Mg	Lh-Mg	Arh-Mg	Bh-Mg	Vh-Mc	Vh-Ug	Vh-Uc
22	Metilfenol	0,93	1,94	0,27	0,72		2,04	
24	Acetofenona	-	+	+	0,35	-	-	-
25	Metilbenzonitrilo	-	+	0,31	0,36	-	-	-
26	Metilfenol	+	+	+	3,23	-	-	-
27	1-Undeceno	1,15	0,83	+	0,38	1,44	1,73	1,86
28	Undecano	0,56	0,44	+	+	0,93	1,1	2,21
29	Metilbenzonitrilo	-	+	0,11	0,53	-	-	-
30	1-fenil-2-propanona	-	-	-	0,16	-	-	-
31	Bencenoacetofenitrilo	0,35	0,44	0,56	0,38	0,35	0,42	0,91
32	Metilindeno	0,71	0,26	-	0,69	0,34	0,42	0,41
33	Metilindeno	0,29	+	-	0,93	0,22	0,21	0,24
34	Etilfenol	+	-	0,76	1,41	0,31	0,2	0,25
35	1-Dodeceno	0,76	0,34	0,34	0,58	0,59	0,75	1,08
36	Naftaleno	1,51	0,99	1,27	2,81	1,19	1,16	1,93
37	Dodecano	0,37	0,35	0,23	0,46	-	0,36	-
38	Bencenopropanonitrilo	-	0,47	0,38	3,14	-	-	-
39	Quinoleína	0,48	+	0,30	+	0,86	0,6	0,84
40	Metildodecano	0,22	0,12	0,14	+	0,37	-	0,84
41	Metildodecano	+	0,13	+	+	-	-	-
42	1-Trideceno	0,54	0,35	0,37	0,83	0,48	0,44	0,63

Tabla 6-5-(Cont.) Compuestos y porcentaje (% área) presentes en los aceites de pirólisis de fangos con microondas, analizados mediante CG-EM

Pico	Compuesto	Vh-Mg	Lh-Mg	Arh-Mg	Bh-Mg	Vh-Mc	Vh-Ug	Vh-Uc
43	2,3-Dihidro-1H-inden-1-ona	+	-	+	0,9	-	-	-
45	2-Metilnaftaleno	1,03	1,44	0,84	3,71	0,56	1,55	0,99
46	1-Metilnaftaleno	0,42	0,45	0,33	+	0,66	0,42	0,93
47	Metiltrideceno	0,21	0,26	+	0,58	0,12	0,1	0,19
48	Metiltridecano	0,13	0,27	0,21	0,44	0,12	0,12	0,28
49	Metiltridecano	0,19	0,21	0,21	0,65	0,12	0,12	0,37
50	1-Tetradeceno	0,75	0,28	0,95	2,02	0,65	0,72	0,87
51	Tetradecano	0,5	0,45	0,2	0,53	-	-	-
52	Metil-1H-Indol	-	0,25	-	1,19	-	-	-
53	Vinilnaftaleno	-	-	-	0,47	-	-	-
54	Metiltetradeceno	-	+	+	0,25	-	-	-
55	Metiltetradecano	-	-	0,25	-	-	-	-
56	Acenaftileno	0,22	-	0,32	1,18	0,20	0,29	0,30
57	1-Pentadeceno	0,67	0,44	0,85	1,48	0,46	0,41	0,62
58	Pentadecano	0,85	0,51	0,5	1,24	0,54	0,51	1,25
59	Naftalencarbonitrilo	-	-	0,25	0,5	-	-	-
60	Metiltridecanona	-	-	-	0,42	-	-	-
61	Metilpentadeceno	+	0,14	0,33	+	0,10	0,1	-
62	Metilpentadecano	+	0,10	+	-	-	0,1	-
63	Acido dodecanoico	+	0,24	0,50	-	-	-	-

Tabla 6.5 (Cont.) Compuestos y porcentaje (% área) presentes en los aceites de pirólisis de fangos con microondas, analizados mediante CG-EM

Pico	Compuesto	Vh-Mg	Lh-Mg	Arh-Mg	Bh-Mg	Vh-Mc	Vh-Ug	Vh-Uc
64	1-Hexadeceno	0,35	0,68	2,06	1,52	0,36	0,42	0,43
66	Fluoreno	-	+	0,22	0,26	-	-	-
67	1-Heptadeceno	0,4	0,68	0,56	1,06	0,19	0,2	0,28
68	Heptadecano	0,39	0,47	0,34	0,53	0,20	0,26	0,26
69	2-Pentadecanona	-	-	-	0,4	-	-	-
70	Metilpentadecanona	-	-	-	1,33	-	-	-
71	Ácido tetradecanoico	0,71	0,60	1,51	-	0,12	1,32	0,11
72	1-Octadeceno	0,2	0,26	0,84	0,54	0,75	0,19	0,54
73	Octadecano	0,15	0,16	0,17	0,31	0,39	0,16	0,19
74	Fenantreno	0,21	0,26	0,58	0,93	0,07	0,17	0,15
75	Ácido metiltetradecanoico	-	0,28	0,75	0,20	-	-	-
76	Ácido metiltetradecanoico	-	0,27	0,70	0,28	-	-	-
77	Ácido pentadecanoico	-	-	0,66	0,22	-	-	-
78	1-Nonadeceno	+	0,22	+	1,03	-	-	-
79	Nonadecano	+	0,20	+	+	-	-	-
80	Hexadecanonitrilo	0,39	0,45	0,35	-	0,45	0,4	0,48
81	2-Heptadecanona	-	-	-	2,4	-	-	-
82	Hexadecanoato de metilo	0,19	-	0,17	-	0,24	0,22	0,24
83	4H-Ciclopenta(def)fenantreno	-	-	-	0,66	-	-	-

Tabla 6.5 (Cont.) Compuestos y porcentaje (% área) presentes en los aceites de pirólisis de fangos con microondas, analizados mediante CG-EM

Pico	Compuesto	Vh-Mg	Lh-Mg	Arh-Mg	Bh-Mg	Vh-Mc	Vh-Ug	Vh-Uc
84	Ácido hexadecanoico	10,07	2,96	4,80	1,52	24,55	8,09	16,14
86	Eicosano	-	0,19	0,32	0,28	-	-	-
87	1-Heneicoseno	-	0,18	-	-	-	-	-
88	Heneicosano	-	0,16	-	-	-	-	-
89	Heptadecanitrilo	0,19	-	-	0,4	-	-	-
90	Fluoranteno	-	-	-	0,48	-	-	-
91	2-Nonadecanona	-	-	-	0,81	-	-	-
92	Octadecanitrilo	0,48	0,12	-	+	-	0,38	-
93	Pireno	-	-	-	0,38	-	-	-
94	Octadecanoato de metilo	0,32	-	-	-	-	0,59	-
95	Ácido 9-octadecenoico	3,20	0,84	1,20	-	5,26	2,59	2,39
96	Ácido octadecanoico	+	-	1,77	-	-	-	-
97	Hexadecanamida	1,29	0,71	1,16	0,88	1,14	2,07	1,37
98	1-Docoseno	-	0,15	-	-	-	-	-
99	Docosano	-	0,11	-	-	-	-	-
100	2-Heneicosanona	-	-	-	0,29	-	-	-
101	Eicosanitrilo	-	0,16	-	-	-	-	-
102	9-Octadecenamida	0,42	0,5	0,43	0,45	0,52	0,46	0,67
103	Octadecanamida	0,37	0,45	0,2	0,33	0,39	0,5	0,65

Tabla 6.5 (Cont.) Compuestos y porcentaje (% área) presentes en los aceites de pirólisis de fangos con microondas, analizados mediante CG-EM

Pico	Compuesto	Vh-Mg	Lh-Mg	Arh-Mg	Bh-Mg	Vh-Mc	Vh-Ug	Vh-Uc
104	Di-(2-etilhexil)ftalato	0,22	0,34	0,16	0,66	0,28	0,53	0,54
106	3-Colesteno	1,7	2,45	0,21	1,75	2,11	1,98	3,32
107	Colesteno	0,66	1,7	0,72	0,55	1,01	0,84	1,32
108	Colesteno	0,09	0,45	-	+	0,13	0,25	0,15
109	Colesteno	0,17	1,00	-	+	0,21	0,26	0,27
110	Colestadieno	0,10	0,29	-	0,53	0,14	0,16	0,19
111	Colestadieno	0,49	0,83	+	+	0,72	0,61	0,97
112	Hexadecanoato de dodecilo	0,30	0,58	2,38	-	0,31	0,44	0,53
113	3-Etilcolesteno	0,32	0,91	+	0,28	0,48	0,41	0,61
114	3-Etilcolesteno	0,15	0,48	+	+	0,20	0,17	0,26
115	4-Colesten-3-ona	-	-	-	1,05	-	-	-
116	9-Octadecanoato de dodecilo	0,31	0,45	+	-	0,37	0,24	0,33
117	Hexadecanoato de tetradecilo	0,26	1,69	5,17	0,72	0,43	0,28	0,45
118	9-Octadecanoato de tridecilo	0,33	0,45	2,35	0,28	0,52	0,29	0,76
119	Hexadecanoato de hexadecilo	0,3	1,7	8,76	+	0,43	0,32	0,67
120	9-Octadecanoato de hexadecilo	0,41	0,85	4,23	0,46	0,46	0,34	0,73
121	Hexadecanoato de octadecilo	0,14	0,79	4,96	+	0,19	0,22	0,24

Tabla 6.6 *Compuestos y porcentaje (% área) presentes en el aceite procedente de la pirólisis del fango V en horno eléctrico, analizados mediante CG-EM*

Pico	Compuesto	Area (%)
1.	Benzonitrilo	0,58
2.	Indeno	0,26
3.	Metilbenzonitrilo	0,20
4.	Naftaleno	10,95
5.	Benzotiofeno	1,65
6.	Quinoleina	1,67
7.	Isoquinoleina	0,42
8.	2-Metilnaftaleno	1,61
9.	1-Metilnaftaleno	0,92
10.	Bifenilo	1,7
11.	Bifenileno	0,91
12.	Vinilnaftaleno	1,12
13.	Acenaftileno	7,11
14.	Acenafteno	0,21
15.	Naftalencarbonitrilo	1,97
16.	Naftalencarbonitrilo	1,45
17.	Fenaleno	0,22
18.	Fluoreno	2,02
19.	Metilfluoreno	0,27
20.	Dibenzotiofeno	0,33
21.	Fenantreno	6,10
22.	Antraceno	1,92
23.	Fenilnaftaleno	0,29
24.	4H-Ciclopenta[def]fenantreno	1,11
25.	Fenilnaftaleno	0,66
26.	Fluoranteno	5,35
27.	Pireno	5,81
28.	Benzo[ghi]fluoranteno	1,49
29.	Benzo[a]antraceno	4,51
30.	Criseno	2,03
31.	Benzo[j]+Benzo[b]fluoranteno	3,15
32.	Benzo[k]fluoranteno	0,83
33.	Benzo[e]pireno	1,43
34.	Benzo[a]pireno	3,04
35.	Perileno	0,67
36.	Dibenzoantraceno	0,31
37.	Indenopireno	1,70
38.	Benzo[ghi]perileno	1,30
39.	Antantreno	0,64
	Σ	79,91

Para determinar la distribución de estos compuestos, se ha realizado un estudio semi-cuantitativo evaluando el porcentaje de área de cada pico. Los resultados así obtenidos no reflejan la concentración en términos absolutos de los compuestos analizados, pero muestran la variación de los mismos según el proceso de pirólisis aplicado en cada caso.

A continuación se procederá a analizar estos resultados, atendiendo a la influencia que ejercen las distintas variables de operación sobre la composición de los aceites resultantes en el proceso de pirólisis de fangos.

6.5.2.1. Influencia de la composición del fango de partida

La Figura 6.8 muestra los cromatogramas obtenidos por CG-EM de los aceites Vh-Mg, Lh-Mg, Arh-Mg y Bh-Mg. Se ha escogido el cromatograma del aceite procedente del fango L para realizar la identificación de los picos por ser el que presenta mayor resolución. Sin embargo, se comprueba que los cromatogramas de los aceites de los fangos Vh, Lh y Arh se solapan, aunque no así el del aceite procedente de la pirólisis del fango Bh, por lo que se hace necesaria la identificación de todos los picos presentes en esa muestra.

En la Tabla 6.5 se observan altos valores del porcentaje en área para tolueno, oscilado entre 18,62% para la muestra Lh-Mg y 7,11% para Vh-Mg. Además, los valores de benceno y xileno oscilan entre 1 y 1,6% para estas muestras; mientras que la mayor concentración de fenoles alquílicos se da en el aceite procedente del fango B, llegando a alcanzar el 5,36%. Estos compuestos son relevantes desde el punto de vista químico; así el tolueno, es utilizado como disolvente o en la fabricación de pesticidas, mientras que el estireno es un compuesto ampliamente usado en la obtención de materiales plásticos, polímeros o caucho sintético. Estos resultados indican que en otras condiciones de pirólisis donde se maximizara la producción de aceite, estos

compuestos alcanzarían concentraciones importantes llegando a poder ser aprovechados industrialmente [CUNLIFFE, 1988].

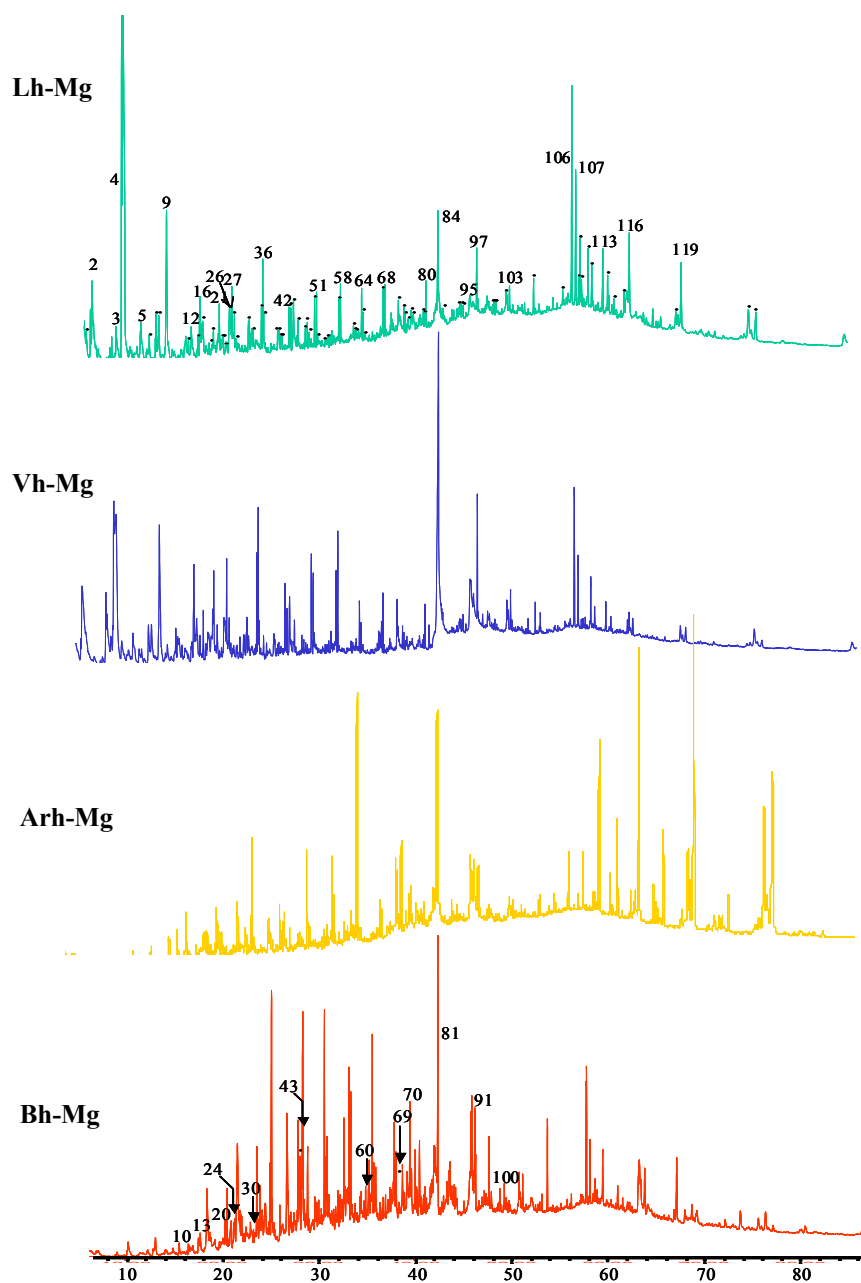


Figura 6.8 Cromatogramas de los aceites procedentes de la pirólisis de los cuatro fangos de partida.

Para ayudar a una mejor visualización de las tendencias de las distintas clases de compuestos presentes en las muestras, éstos se han agrupado por familias. La representación de la distribución para las muestras de aceites procedentes de la pirólisis de los cuatro fangos de partida se muestra en la Figura 6.9.

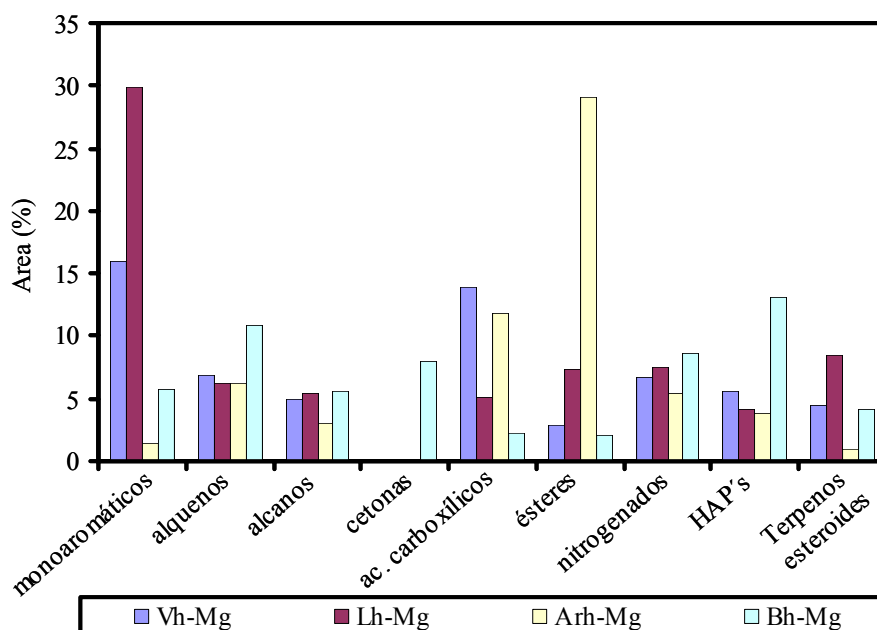


Figura 6.9 Distribución de las distintas clases de compuestos presentes en los aceites de pirólisis de los cuatro fangos de partida.

Otros compuestos importantes contenidos en los aceites de pirólisis de fangos son los hidrocarburos alifáticos. Desde el punto de vista del aprovechamiento de los aceites de pirólisis de fangos como combustible, los hidrocarburos alifáticos de cadena larga son los que presentan un mayor valor debido a su elevado poder calorífico y baja viscosidad.

Observando la Figura 6.9, se aprecia que, en nuestro caso, se ha encontrado que las proporciones de hidrocarburos alifáticos saturados e

insaturados oscilan entre 9,29% para la muestra Ah-Mg y 16,36% para el aceite Bh-Mg, siendo además la proporción de alquenos superior a la de alcanos.

También cabe destacar que los fangos de partida Lh, Vh y Bh poseen un mayor contenido en materia mineral que el fango A, con lo que ésta pudiera tener un efecto catalítico que favoreciera las reacciones de craqueo de compuestos con cadenas alifáticas para originar hidrocarburos lineales. En el caso del fango Bh, la presencia de óxido de calcio también influye positivamente sobre dicha formación. Este hecho ha sido estudiado por Tingyu *et al*, [TINGYU, 2000] mostrando que la presencia de CaO puede catalizar el craqueo de alcanos de elevado peso molecular en otros más ligeros, incrementándose así el porcentaje total de alcanos.

Las anteriores hipótesis parecen ajustarse a los datos experimentales obtenidos del análisis del aceite del fango Bh. Este aceite presenta la mayor proporción de compuestos alifáticos debido, fundamentalmente, a la gran cantidad de alquenos generados durante el proceso de pirólisis; estos surgen de la deshidrogenación de alcanos, que también estaría favorecida catalíticamente por la presencia de CaO [DOMÍNGUEZ, 2003].

La mayoría de los compuestos oxigenados son cetonas de cadena larga, ácidos o ésteres cuyas proporciones dependen del origen y tratamiento del fango de partida. Como puede observarse en la Figura 6.9 y en la Tabla 6.5, el aceite de pirólisis Bh-Mg, obtenido a partir del fango estabilizado con CaO es el único que contiene cetonas. En el análisis cromatográfico de esta muestra se observa la presencia de alquilciclopentenonas, cetonas aromáticas y alifáticas con un número de carbonos que oscila entre (C_{15} - C_{21}).

Por otro lado, la muestra Vh-Mg presenta la mayor proporción de ácidos carboxílicos de cadena larga (C_{12} - C_{18}), con un elevado porcentaje de ácido palmítico. Además el aceite procedente del fango Arh también

contiene un considerable porcentaje de ácidos carboxílicos. Cabe destacar que ambos fangos han sido sometidos a una estabilización aeróbica, lo cual podría explicar la similitud en la composición de los aceites. Este aceite (Arh) contiene, además, un gran número de ésteres derivados fundamentalmente del ácido palmítico (C_{16}) y del ácido oleico (C_{18}) con un grupo alcóxido compuesto por hidrocarburos de cadena larga (C_{12} - C_{18}). Por el contrario, la muestra Lh-Mg procedente de la pirólisis del fango Lh estabilizado anaeróbicamente, es el que presenta la mayor cantidad de derivados del colesteno en su composición [DOMÍNGUEZ, 2003].

Con respecto a los compuestos nitrogenados, se han encontrado amidas alifáticas de cadena larga, nitrilos y compuestos poliaromáticos nitrogenados. La muestra Bh-Mg presenta el mayor porcentaje de estos compuestos, mientras que el menor corresponde a la muestra Arh-Mg.

Otros compuestos a tener en cuenta, sobre todo desde el punto de vista medioambiental, son los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs). Su evaluación es importante debido a sus efectos cancerígenos y mutagénicos. Según lo encontrado por otros autores, en el análisis de los aceites resultantes de la pirólisis de fangos mediante reactores de lecho fijo y fluidizado, [HORNE, 1996, CUNLIFFE, 1998, WILLIAMS, 1994] se detecta la presencia de HAPs; llegando a la conclusión de que ésta tiene una fuerte dependencia de la temperatura, siendo prácticamente nula a temperaturas $<500\text{ }^{\circ}\text{C}$, y experimentando un fuerte incremento a temperaturas por encima de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ [MORF, 2002]. Es decir, cuando la pirólisis se lleva a cabo a altas temperaturas se obtienen unos aceites con un contenido considerable de HAPs.

La Figura 6.9 muestra los porcentajes de HAPs, a partir del análisis de los aceites procedentes de la pirólisis de fangos en horno microondas. La muestra Bh-Mg es la que presenta un mayor valor de estos compuestos

(13,13%), entre los que se encuentran compuestos de hasta 4 anillos y de peso molecular de 202, como por ejemplo fluoranteno o pireno. Estos compuestos no se observan en los otros tres aceites; además el aceite procedente del fango Arh es el que presenta el valor más bajo. Estos resultados pueden achacarse al efecto catalítico del CaO [TINGYU, 2000].

Los compuestos bicíclicos como el naftaleno y los metilnaftalenos están presentes en una mayor proporción que otros HAPs para todos los aceites estudiados.

La formación de HAPs puede explicarse atendiendo a diversos mecanismos de reacción. Varios trabajos apuntan a que se generan mediante una reacción Diels-Alder [Cunliffe, 1998, Williams, 1994]. Se sabe que en la pirólisis de materiales carbonosos a altas temperaturas se produce la deshidrogenación de alcanos para dar lugar a alquenos y dienos, los cuales por ciclación y aromatización generan los HAPs [CYPRES, 1987, FAIRBURN, 1990]. A partir de ahí existen varios modelos para explicar el crecimiento de los aromáticos para dar lugar a compuestos de elevado peso molecular, como por ejemplo la reacción Diels-Alder, combinación directa de los anillos aromáticos o por la abstracción de H_2 y adición $-C_2H_2$.

En relación con estos mecanismos de formación, una posible explicación a la elevada concentración de HAPs en la muestra Bh-Mg podría ser que se ve favorecida la formación de alquenos, los cuales son precursores de la generación de HAPs.

Sin embargo, a pesar de las altas temperaturas alcanzadas en el horno microondas ($\sim 1.000^\circ C$), la proporción de HAPs es relativamente baja en el caso de las muestras Lh-Mg, Vh-Mg y Arh-Mg; es decir, cabe destacar que hidrocarburos aromáticos pesados como son el benzopirenos, criseno o benzofluorantenos, que son biológicamente activos, no se encuentran.

6.5.2.2. Influencia del dispositivo de pirólisis utilizado

Para poder comparar el uso de la energía microondas aplicada a la pirólisis de fangos con la pirólisis “*convencional*”, una muestra de fango V se sometió a un calentamiento en horno eléctrico horizontal hasta 1.000 °C siguiendo un protocolo descrito en el Apartado 2.1.1.

Las Figuras 6.10 y 6.11 muestran los cromatogramas resultantes del análisis mediante CG-EM de los aceites de pirólisis obtenidas con energía microondas y en horno eléctrico, respectivamente.

Se puede observar en la Figura 6.11 que la fracción cromatografiable está compuesta básicamente por compuestos poliaromáticos, entre los que destacan compuestos heterocíclicos con azufre, como benzotiofeno, dibenzotiofeno, y con nitrógeno, como quinoleína y isoquinoleína. Además, también se han identificado cantidades apreciables de compuestos derivados del nitrógeno, como benzonitrilo, metilbenzonitrilo y naftalencarbonitrilo. También se han encontrado algunos HAPs con un grupo olefínico, como indeno, acenaftileno, y vinilnaftaleno, junto con otros de elevado peso molecular con seis anillos, como indeno (1,2,3-cd)pireno, benzo[ghi]perileno y antraceno. El análisis semicuantitativo (Tabla 6.6.) revela que los compuestos más abundantes son el naftaleno, acenaftileno, fenantreno, fluoranteno, pireno y benzo(a)antraceno (correspondientes a los picos nº 4, 13, 21, 26, 27 y 29, respectivamente). Obviamente a mayor concentración de HAPs de 4-7 anillos, la toxicidad del aceite aumenta considerablemente.

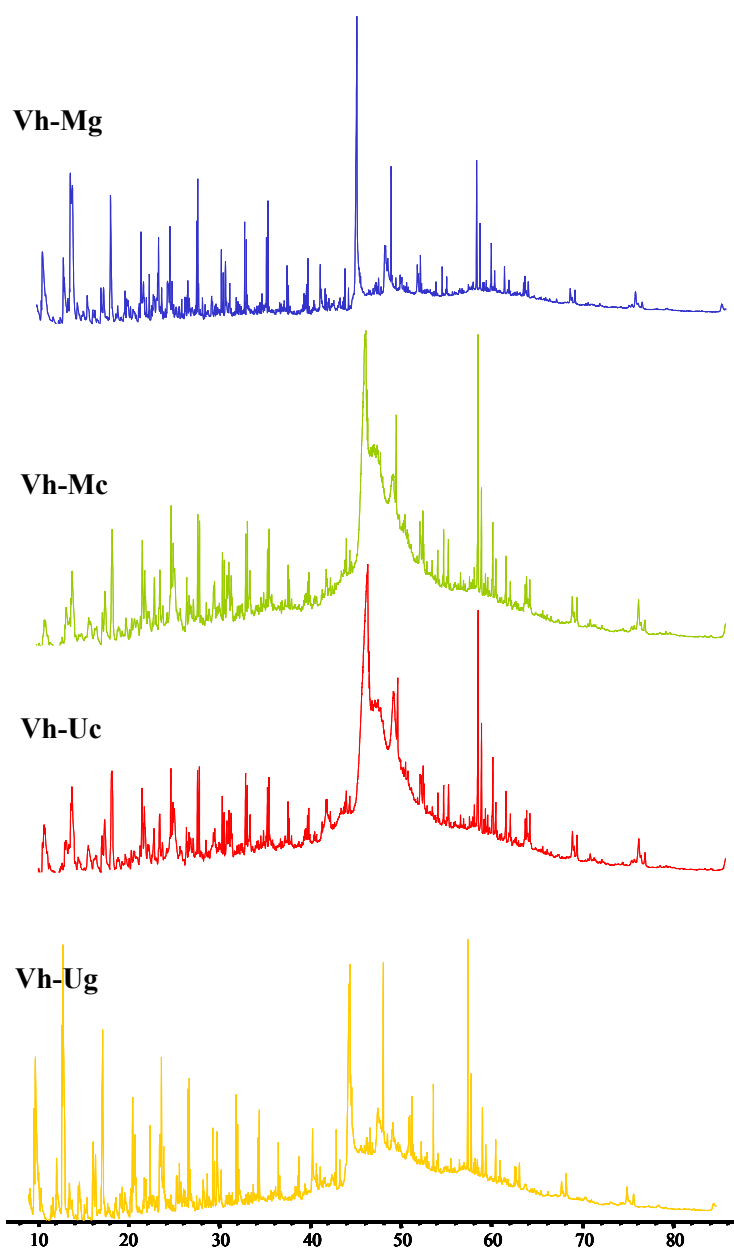


Figura 6.10 Cromatogramas de los aceites procedentes de la pirólisis del fango V con energía microondas en distintas condiciones.

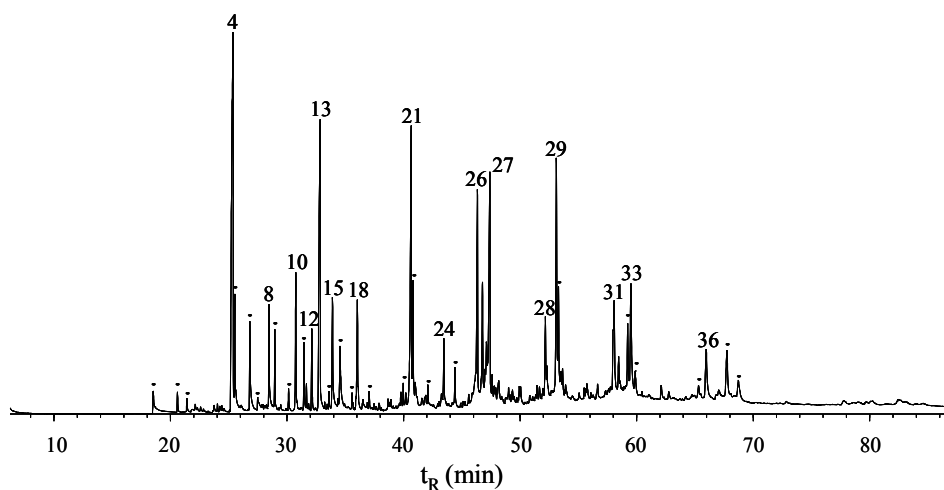


Figura 6.11 *Cromatograma del aceite procedente de la pirólisis del fango V en horno eléctrico.*

Compuestos como el benzo(a)antraceno, benzo(a)fluoranteno, benzo(a)pireno e indeno(1,2,3-cd)pireno (pico nº 37) son declarados como sustancias altamente cancerígenas por la Agencia Internacional para la Investigación contra el Cáncer (IARC). Las proporciones de estos compuestos llegan a alcanzar, en algunos casos, el 3% de la fracción cromatografiable del aceite.

Por el contrario, en la pirólisis con energía microondas no se han identificado HAPs de elevado peso molecular, por lo que el aceite resultante de la pirólisis de fangos en estas condiciones es potencialmente menos tóxico.

6.5.2.3. Influencia del captador de microondas utilizado

Para ayudar a la visualización de la proporción de las distintas fracciones presentes en la fracción cromatografiable, a continuación se muestra -Figura 6.12- la distribución de dichas fracciones presentes en los aceites resultantes de la pirólisis con energía microondas del fango V, bajo distintas condiciones. Se puede apreciar que si bien el tipo de microondas no generaba diferencias sustanciales en cuanto a la composición de los aceites, el uso de char o grafito como captador sí parece afectar a la proporción relativa de los compuestos identificados en esas muestras. Así pues el uso de grafito parece aumentar la producción de compuestos monoaromáticos. Por ejemplo, compuestos como el benceno o el tolueno (Tabla 6.5) alcanzan valores de hasta 7,11%, muy superiores a los observados cuando se utiliza char como captador.

Por otro lado, la pirólisis con char mantiene claramente los compuestos carboxílicos en los aceites resultantes. Esto parece indicar que el uso del grafito como captador favorece la transformación de los compuestos iniciales, dando lugar a la desaparición de ciertos compuestos y la formación de otros nuevos.

Nuevamente se ha representado la proporción de compuestos agrupados por familias, para los aceites procedentes de la pirólisis del fango V en distintas condiciones. De acuerdo con los resultados presentados en la Figura 6.12, el grafito favorece la reacción de Diels-Alder dando lugar a un aceite rico en compuestos aromáticos de un solo anillo. La formación de HAPs de 2 y 3 anillos es similar en ambos casos, mientras que en ninguno de los dos casos se observan HAPs de elevado peso molecular.

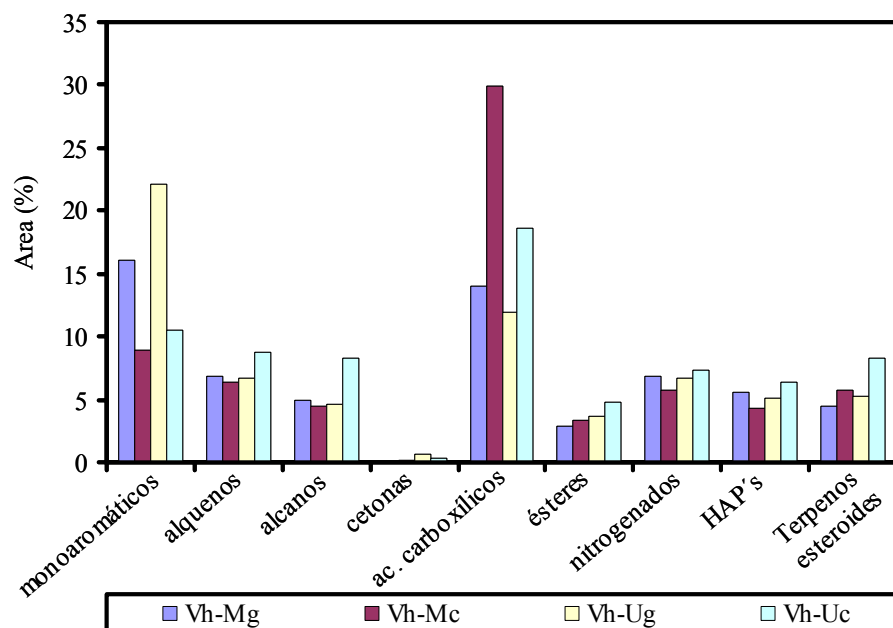


Figura 6.12 Distribución de las distintas clases de compuestos presentes en los aceites de pirólisis del fango V en distintas condiciones.

6.5.3. DETERMINACIÓN DE LOS GRUPOS FUNCIONALES POR IRTF

La espectroscopía de infrarrojos (IR) es una de las técnicas más versátiles, tanto para el análisis cualitativo como cuantitativo de diversos materiales, ya que la mayoría de los componentes minerales y orgánicos absorben en el infrarrojo. En nuestro caso, se ha utilizado como técnica complementaria a la cromatografía de gases para identificar grupos funcionales asociados a compuestos presentes en la fracción no cromatografiable.

La Figura 6.13 muestra los espectros IRTF de los aceites correspondientes procedentes de la pirólisis del fango V en distintas condiciones experimentales. En ella se observan claras diferencias con respecto al fango de partida Vs (Apartado 4.5). Así, la banda situada a

1064 cm^{-1} , correspondiente a los grupos C-O de alcoholes, ácidos carboxílicos y ésteres, y que en el fango se encuentra en mayor proporción, no se aprecia en los aceites. Esto indica un aumento en la concentración de hidrógeno alifático y un descenso en la concentración de heteroátomos, con respecto al fango de partida.

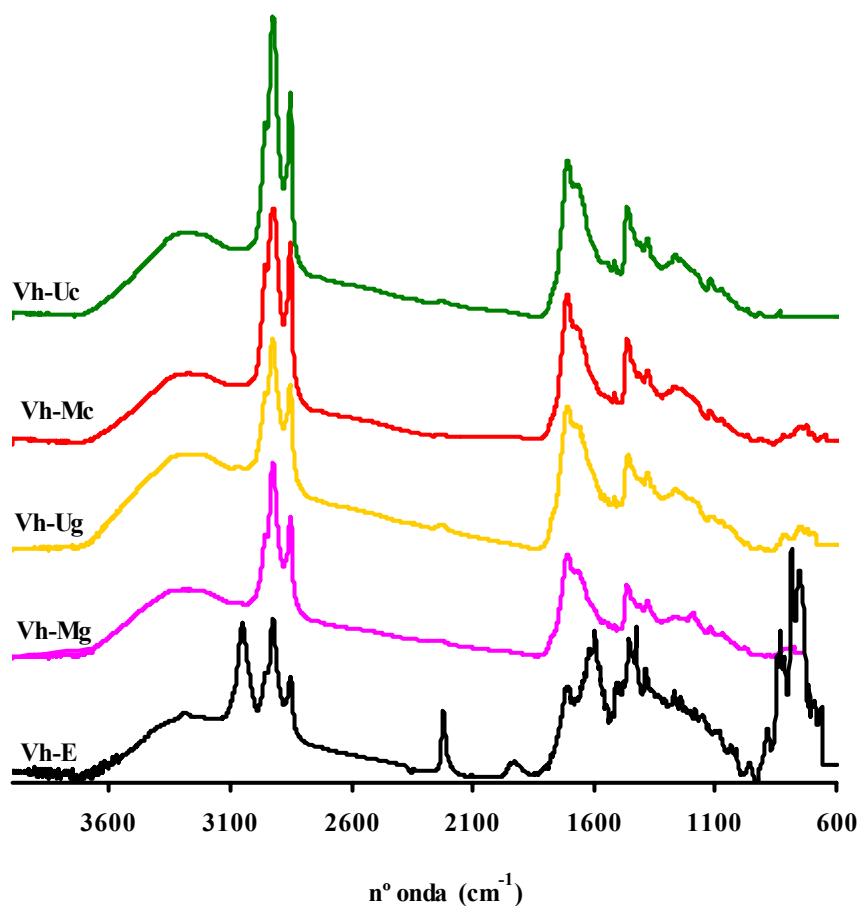


Figura 6.13 Espectros de infrarrojos con transformada de Fourier del fango V y de los aceites de pirólisis del fango V en distintas condiciones experimentales.

Para corroborar este hecho se han calculado las relaciones de absorbancia entre bandas para los diferentes aceites, cuyos resultados vienen reflejados en la Tabla 6.8.

Tabla 6.8 *Relaciones de absorbancia entre bandas características para los aceites de pirólisis*

Muestra	$A_{2956}+A_{2923}/A_{3330}$	$A_{2956}+A_{2923}/A_{1662}$	A_{1710}/A_{1662}
Vh-Mg	6,2	2,7	1,2
Vh-Mc	10,0	2,9	1,3
Vh-Ug	5,3	1,8	1,2
Vh-Uc	10,0	2,9	1,2

La relación entre la absorbancia del hidrógeno alifático ($A_{2956}+A_{2923}$) y la absorbancia de la banda situada a 3.330 cm^{-1} asignada a compuestos con grupos O-H y N-H, muestra un incremento en los aceites de pirólisis en relación con el fango de partida. Estos resultados se corresponden con los datos de las relaciones H/O y H/N para los distintos aceites y que aparecen en la Tabla 6.8.

Esta misma tendencia se observa para las relaciones $A_{2596}+A_{2923}/A_{1330}$ aunque las diferencias con respecto al lodo original no son tan marcadas como en el caso anterior.

Del mismo modo, si se observa la absorbancia relativa de las bandas situadas a 1.720 y 1.660 cm^{-1} se comprueba que todas las muestras de aceites presentan valores superiores que el fango de partida, indicando así que los aceites contienen concentraciones mayores de ésteres.

Si se comparan los espectros IRTF de los aceites de pirólisis entre sí, se comprueba que no es posible establecer ninguna diferencia apreciable en cuanto al uso de char o grafito como captador, o entre los distintos dispositivos microondas.

Sin embargo, y como ya se había puesto de manifiesto en el Apartado 6.5.3, la pirólisis en horno eléctrico genera unos aceites de composición radicalmente distinta a los obtenidos mediante pirólisis con microondas.

En este caso se observa que las bandas situadas a 3.050 cm^{-1} y entre $700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ son las que se encuentran en mayor proporción, indicando la presencia de compuestos aromáticos. Sin embargo, a pesar de ser éstos los compuestos mayoritarios, también se detectan bandas correspondientes a compuestos alifáticos y carbonílicos.

Además, también cabe destacar que la banda situada a 1.662 cm^{-1} no aparece en este espectro, aunque sí se aprecia otra situada a 2.225 cm^{-1} que se asigna a grupos nitrilo -CN .

La Figura 6.14 muestra los espectros IRFT de los aceites procedentes de la pirólisis de los cuatro fangos de partida. Aunque en las muestras originales se evidenciaban diferencias en la distribución de los grupos funcionales (Apartado 3.4.5), en el caso de las muestras de aceite estas diferencias se eliminan; es decir, los aceites procedentes de la pirólisis de los cuatro fangos, presentan bandas características similares, resaltando su carácter alifático.

La utilización de dos técnicas experimentales para la caracterización de la fracción líquida orgánica se justifica por el hecho de que ofrecen información complementaria. Así, mediante cromatografía de gases se han detectado la presencia de tolueno benceno e hidrocarburos aromáticos que son difíciles de detectar mediante IRTF, debido, probablemente, a las bajas proporciones de H aromático con respecto al H alifático. Por otro lado, en el caso de la muestra tratada en el horno eléctrico, la cromatografía de gases sólo detectó hidrocarburos aromáticos, mientras que la IRFT constata también la presencia de compuestos alifáticos, nitrogenados y con grupos

carbonilo. Estos compuestos de elevado peso molecular pertenecen a la fracción no cromatografiable y por ese motivo no pueden ser detectados mediante CG-EM.

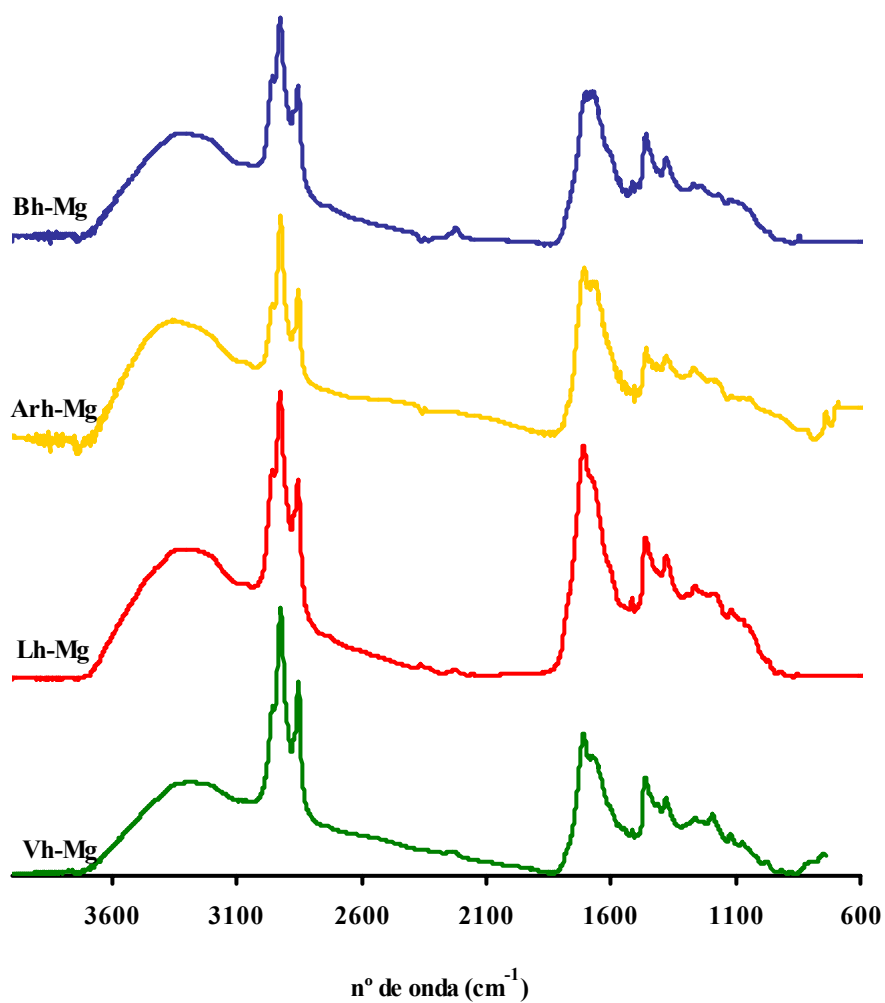


Figura 6.14 Espectros de infrarrojos con transformada de Fourier de los aceites de pirólisis de los cuatro fangos de partida.

6.6. SÓLIDOS DE PIRÓLISIS

6.6.1. ANÁLISIS QUÍMICO DE LOS CARBONIZADOS

La naturaleza química del residuo sólido influye de manera significativa no sólo en las propiedades adsorbentes del material carbonoso, sino también en sus propiedades electroquímicas, catalíticas, ácido-base, redox, hidrofílicas e hidrofóbicas, etc.

En la Tabla 6.9 se presentan los resultados correspondientes a los análisis inmediato y elemental de los sólidos procedentes de la pirólisis de los distintos fangos, así como del fango V en distintas condiciones.

Tabla 6.9 *Resultados del análisis inmediato y elemental de los chares resultantes de la pirólisis de fangos, expresados en base seca*

Muestra	Hum ¹	Cen. ¹	M.V. ¹	C ¹	H ¹	N ¹	S ¹	O ^{1,2}	H/C ³	PCS (kJ kg ⁻¹)
	(%)									
Vh-Mg	0,4	82,8	3,6	15,8	0,4	0,6	0,33	0,3	0,3	1334
Lh-Mg	0,4	79,9	6,5	16,2	0,7	1,4	0,62	1,2	0,5	1435
Arh-Mg	1,3	59,3	17,0	27,3	0,9	2,6	0,72	9,2	0,4	2393
Bh-Mg	1,0	73,3	27,3	12,2	1,1	1,0	0,73	11,7	1,1	939
Vh-Mc	1,5	79,7	5,9	18,4	0,0	0,7	0,44	0,8	-	1606
Vh-Ug	1,8	76,0	14,4	19,8	0,0	1,1	0,38	2,7	-	1728
Vh-Uc	1,2	84,5	2,8	15,4	0,0	0,4	0,41	-0,7	-	1397
Vh-E	0,6	80,4	5,0	17,1	0,6	0,9	0,38	0,6	0,4	1485

¹ datos expresados en base seca

² calculado por diferencia

³ relación atómica

A la vista de los resultados mostrados, cabe destacar las diferencias en el contenido de cenizas y volátiles. Todas las muestras presentan

contenidos en humedad bajos, inferiores al 2% en todos los casos. Asimismo presentan contenidos en cenizas bastante elevados.

6.6.2. PH DE LOS CARBONIZADOS

El punto de carga cero (pH_{PZC}) ha sido evaluado para cada muestra de residuo sólido mediante el método de valoración másica [NOH, 1989], basado en medir el pH en función de la concentración másica del sólido. La Tabla 6.10 muestra los valores del pH_{PZC} obtenidos para todas las muestras.

Tabla 6.10 *Punto de carga cero de las muestras estudiadas*

Muestra	pH_{PZC}
Vh-Mg	12,5
Lh-Mg	9,5
Arh-Mg	12,6
Bh-Mg	11,4
Vh-Mc	12,3
Vh-Ug	12,3
Vh-Uc	11,7
Vh-E	11,6

De los resultados obtenidos se desprende que todas las muestras son de naturaleza básica, con valores que oscilan entre 9,5 al 12,6. El carácter básico de este tipo de muestras se debe, sobre todo a la basicidad de las cenizas, en las que aparecen óxidos metálicos de naturaleza básica.

No se ha realizado un análisis de las funcionalidades de los compuestos, ya que esta determinación por espectrofotometría infrarroja ofrecía dificultades, por las características particulares del material. Además de presentar el inconveniente de la dispersión por ser un material carbonoso, todas las muestras tienen contenidos elevados de cenizas, lo que dificulta

aún más la determinación mediante esta técnica de los grupos funcionales correspondientes a la matriz carbonosa.

6.6.3. ANÁLISIS DE ELEMENTOS TRAZA DE LOS CARBONIZADOS

La determinación de los elementos traza, Cr, Mn, Co, Cd, Ni, Cu, Zn, Pb, Fe y Hg se ha realizado por ICP-MS después de haber llevado a cabo la disolución de la muestra en un horno microondas según el procedimiento descrito en el Apartado 2.4.4.2. El Hg ha sido determinado en un analizador automático de acuerdo con el procedimiento que se describe en el Apartado 2.4.4.2. Con la finalidad de evaluar la calidad de los resultados obtenidos por el método propuesto se ha realizado un estudio estadístico de los resultados utilizando una muestra de lodo y una de cenizas.

El estudio de la calidad de los resultados obtenidos en el análisis de elementos traza en las muestras sólidas, se llevó a cabo a partir de los resultados obtenidos en el análisis de dos muestras patrón.

Para la evaluación de los metales traza de los carbonizados así como de las cenizas, se ha utilizado un patrón de cenizas de carbón, debido a que es el que más se asemeja a la matriz de la muestra. Las condiciones de trabajo para la disolución de las muestras se detallan a continuación. Se pesan aproximadamente 100 mg de muestra en la bomba de teflón. Se añaden 5 mL de agua MILLI-Q, 5 mL de HNO₃ (65%) y 5 mL de HCl (35%). El programa de digestión utilizado consta de tres pasos, en los que se va variando la potencia entre 500 y 600 W. A continuación las bombas se enfrían en baño de hielo y se abren. La muestra disuelta se enrasa con agua MILLI-Q a 100 mL. En esta disolución se determina posteriormente el elemento por ICP-MS.

Tabla 6.11 *Método utilizado para la digestión de las muestras pirolizadas en horno microondas*

Mezcla de ácidos	Potencia (W)	Tiempo (min)
	500	4
5 mL H ₂ O Milli-Q	550	4
2 mL HNO ₃	600	4
2 mL HCl		
	Ventilación	5

Para la determinación de los metales traza de los fangos de partida se ha escogido una muestra patrón de un fango de procedencia doméstica e industrial semejante al agua tratada por las EDARs seleccionadas. El elevado contenido en materia orgánica en los mismos, modifica las condiciones de disolución de la muestra llevada a cabo por digestión ácida en microondas. En un primer momento se optimizó un programa de disolución en microondas utilizando sólo ácido nítrico para oxidar la materia orgánica. Después de varias pruebas el programa utilizado era el siguiente

Tabla 6.12 *Método utilizado para la digestión de los fangos en horno microondas*

Ácidos	Potencia (W)	Tiempo (min)
	500	4
	550	4
2 mL HNO ₃ (65%)	600	4
	Ventilación	15

Sin embargo y a pesar de que diversos estudios [VESCHETTI, 1998] ponen de manifiesto que los valores de metales de las muestras de fangos oxidadas con ácido nítrico son semejantes a las oxidadas utilizando distintas mezclas de ácidos, en nuestro caso se han encontrado mejores resultados con

una mezcla de ácido nítrico y clorhídrico de acuerdo al programa de digestión que figura en la Tabla 6.11.

Los resultados de los análisis realizados en estas muestras, para un total de 11 determinaciones de los elementos traza de interés, se dan en las Tablas 6.13 y 6.14. Dichas tablas contienen los siguientes datos:

- Certificado (x): concentración certificada del patrón
- Concentración media (x_{media}): media aritmética de 11 determinaciones realizadas por el método propuesto
- DSR: desviación estándar relativa
- d: diferencia en valor absoluto entre el valor certificado y el obtenido

La incertidumbre de la concentración del patrón es la certificada, y la obtenida se ha calculado como $2,23 \times DS \sqrt{n}$, donde n es el número de determinaciones.

La exactitud en la determinación de Hg en el analizador automático AMA, ha sido previamente determinada analizando la muestra de lodo BCR 145-R. En lo que se refiere al resto de los elementos, la precisión obtenida difiere no sólo para cada elemento sino, también, para los distintos patrones utilizados. Los valores de la concentración media (ppm), y desviación estándar relativa referentes a la muestra de patrón de cenizas de carbón 1633b y de lodo BCR 145R se presentan en las Tablas 6.13 y 6.14, respectivamente.

Tabla 6.13 *Valor certificado, concentración media (ppm), y desviación estándar relativa calculadas para el patrón 1633b para n=11*

Elemento	x	x_{media}	d	DSR (%)
Co	50*	44±4	6	12,0
Cr	198	171±14	27	13,6
Pb	68	58±2	10	14,7
Mn	131	104±7	27	20,6
Ni	120	128±4	-	6,7
Cu	113	93±10	20	17,7
Zn	210*	180±12	30	14,3
Fe	7,58	5,43±1	2,35	30,2
Cd	0.784	1±0,03	0,2	27,6

Tabla 6.14 *Valor certificado, concentración media (ppm), y desviación estándar relativa calculadas para el patrón BCR 145 R para n=11*

Elemento	x	x_{media}	d	DSR (%)
Co	5,61	4±0,3	1,6	28,7
Cr	307	280±8	27	8,8
Pb	286	294±16	8	2,8
Mn	156	147±11	9	5,8
Ni	261	307±15	60	17,6
Cu	696	732±18	36	5,2
Zn	2122	2101±22	21	0,1
Fe	8590	8489±37	101	1,2
Cd	3,5	2,5±0,3	1.5	28,6

Como puede observarse las mayores desviaciones estándar relativas se obtuvieron para el Cd y el Fe en el caso del patrón 1633b y para el Cd y el Co en el caso del patrón de lodo BCR 145R, debido a que éstos metales se

encuentran en concentraciones bajas, siendo en los restantes inferiores al 20%.

Los resultados del análisis de elementos traza de las muestras pirolizadas en distintas condiciones se muestran en la Tabla 6.15.

Tabla 6.15 *Composición elemental de los fangos estudiados expresado como óxidos de elementos mayoritarios*

Muestra	Co	Cr	Pb	Mn	Ni	Cu	Zn	Fe	Cd	Hg
	(ppm)								(ppb)	
Vh-Mg	7	144	526	405	36	246	588	26800	1100	275
Lh-Mg	9	384	164	338	87	273	1610	36300	890	94
Arh-Mg	4	168	145	301	63	234	226	4525	1050	1346
Bh-Mg	5	44	2	372	28	130	120	74000	400	85
Vh-Mc	8	146	503	421	33	250	79,6	26400	680	<50
Vh-Ug	7	142	507	393	36	233	571	22600	1080	90
Vh-Uc	4	157	305	450	33	270	551	27150	1020	<50
Vh-E	7	123	524	419	29	251	147	25400	1030	143

A su vez se dan valores de concentración de elementos traza recopilados de la bibliografía y correspondientes a lodos de depuradora urbana y a pirolizados de lodos en distintas condiciones. Como se puede observar, las concentraciones de elementos traza en los fangos estudiados se encuentran dentro del rango estimado para fangos.

La Tabla 6.16 muestra los factores de acumulación calculados como

$$f = \frac{C_{\text{sólido}}}{C_{\text{lodo}}}$$

Estos valores son semejantes a los encontrados por otros autores en estudios de pirólisis de fangos, pero en todo caso inferiores hasta 5 veces con respecto a otras muestras [BECKERS, 1999]. Se observa que los valores más pequeños corresponden al Cd y al Hg, metales que a temperaturas por encima de los 500°C son volátiles.

Tabla 6.16 *Factor de acumulación de los metales de las muestras*

Muestra	Co	Cr	Pb	Mn	Ni	Cu	Zn	Fe	Cd	Hg
	Factor de acumulación									
Vh-Mg	2,00	1,19	2,14	1,89	2,73	1,72	0,89	2,71	0,38	0,30
Lh-Mg	1,80	2,36	1,40	1,41	2,04	1,42	1,58	2,09	0,66	0,07
Arh-Mg	4,00	8,70	15,10	13,81	8,75	3,58	1,47	4,89	0,18	3,77
Bh-Mg	2,63	1,46	0,07	0,98	3,04	1,79	0,56	1,49	--	0,15
Vh-Mc	2,29	1,21	2,04	1,97	2,50	1,75	0,12	2,67	0,23	--
Vh-Ug	2,00	1,17	2,06	1,84	2,73	1,63	0,86	2,28	0,37	0,10
Vh-Uc	1,14	1,30	1,24	2,10	2,50	1,89	0,83	2,74	0,35	--
Vh-E	2,00	1,02	2,13	1,96	2,20	1,76	0,22	2,57	0,35	0,16

6.6.4. ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN

Con objeto de comprobar la adecuación de estos fangos para su depósito en vertedero se realizaron test de lixiviación, siguiendo estándares normalizados. En concreto se utilizó el método EPA 1311 para evaluar la movilidad de especies orgánicas e inorgánicas de analitos presentes en las fracciones líquidas y sólidas de residuos.

Para ello se introducen 5 g de residuo seco en vasos erlenmeyer de 500 mL y se le añaden 100 mL de una disolución de ácido acético de pH 4,9

o 2,8. En nuestro caso y dado que varios autores recogen que el pH de la disolución final es determinante para la movilidad de los metales [NATHAN, 1999], se llevaron a cabo análisis con las dos disoluciones. Las mezclas se mantienen en agitación a 30 rpm durante 18 ± 2 h. Una vez transcurrido este tiempo las muestras se filtran y el líquido resultante se analiza para determinar su contenido en metales. Esta determinación se realizó siguiendo el protocolo descrito en el Apartado anterior.

En la Figura 6.15 se muestra los valores de la concentración de metales en todos los lixiviados utilizando disoluciones a pH 2,8 y pH 4,9 respectivamente.

Comparando los valores de los lixiviados de los fangos originales se observa que los metales que se encuentran más fijos en la matriz son Co, Cr, Pb, y Cd ya que aparecen en concentraciones muy bajas en todas las muestras.

El metal menos inmovilizado es el Mn, en el caso de los fangos V y L y el Cu en el caso del B; estos resultados también fueron encontrados por otros autores que estudiaron en efecto de la adición de cal en la movilidad de los metales [ŠČANČAR, 2001].

Si se comparan los datos correspondientes a la lixiviación a distintos pH, se observa que la acidez de la disolución parece incrementar la movilidad del Mn, no así la del Ni y el Cu, en los que pH más básicos parecen favorecer su lixiviación.

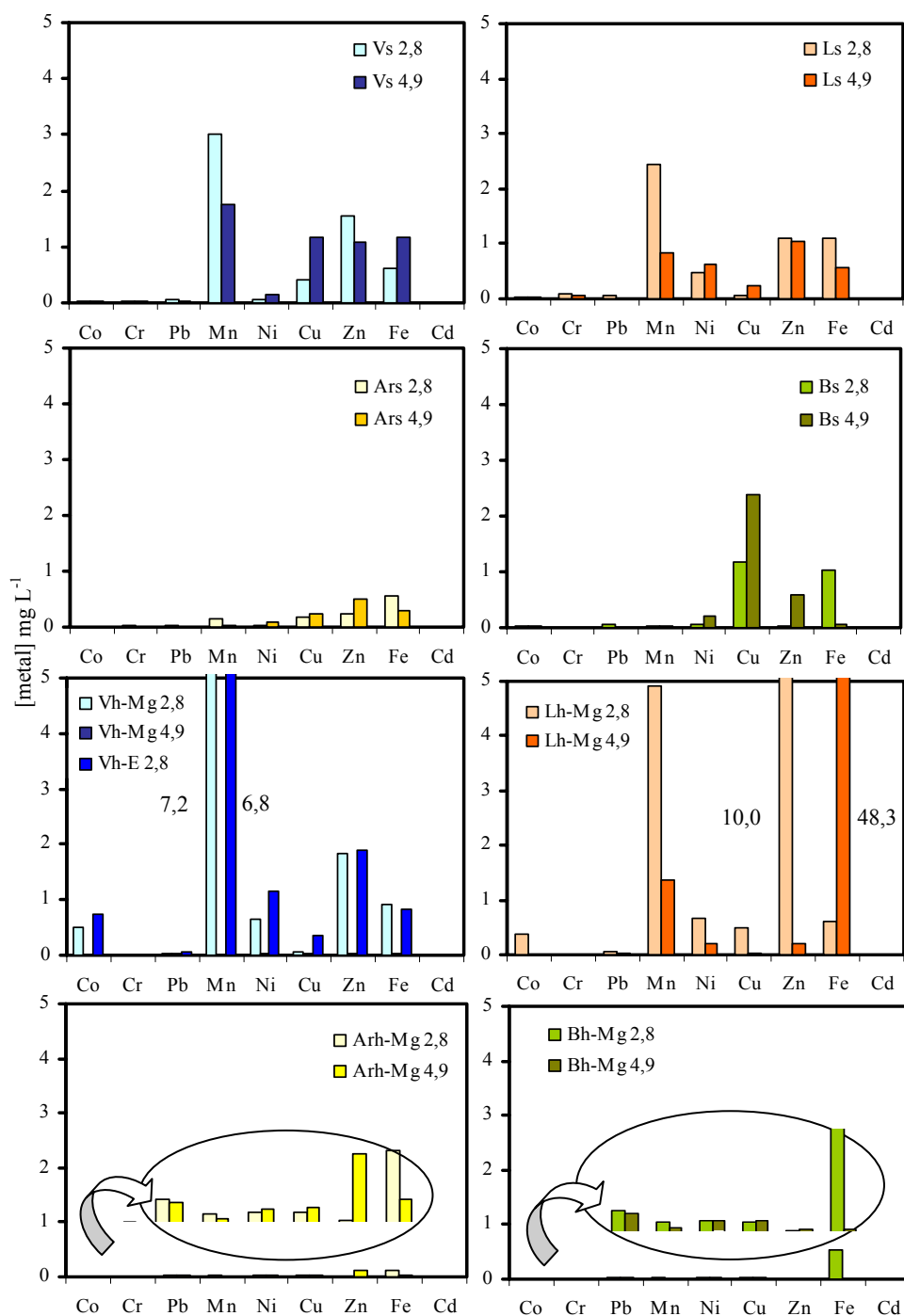


Figura 6.15 Concentración de metales en los lixiviados

Observando los valores correspondientes a los lixiviados de las muestras pirolizadas, se observa que los valores correspondientes al residuo sólido son ligeramente superiores a los del fango de partida en el caso de las muestras procedentes de los fangos V y L, no así en los fangos B y Ar, en los que el residuo sólido parece retener mejor los metales. No obstante, dado que la pirólisis conseguía reducciones de volumen superiores al 80% en todos los casos, la cantidad de metales lixiviados por el residuo sólido en comparación con el fango de partida se reduce considerablemente.

La Tabla 6.17 muestra la concentración en mg/L de los valores límite regulados por la Environmental Protection Agency (EPA) para depósito en vertedero de muestras de residuos y los establecidos como límite para consumo por la Organización Mundial de la Salud (OMS). Se observa que ninguna de las muestras supera los límites establecidos por la EPA por lo que todas las muestras se englobarían dentro de la catalogación de residuos no peligrosos. En este sentido podrían ser destinados a vertedero. Además el text de lixiviación TCLP proporciona una estimación acerca de la posible contaminación de las aguas subterráneas en el caso de un vertido incontrolado de estos lixiviados. En este sentido se han comparado los resultados obtenidos con los valores límites de calidad de las aguas destinadas a consumo establecidos por la Organización Mundial de la Salud, comprobándose que, como cabría esperar, los resultados superan estos valores dictados por la OMS, con lo que sería necesario un tratamiento posterior de estos lixiviados.

Tabla 6.17 *Concentraciones límite de metales presentes en los lixiviados para residuos peligrosos y para consumo establecidos por los organismos EPA y OMS*

Muestra	Co	Cr	Pb	Mn	Ni	Cu	Zn	Fe	Cd
	(mg/L)								
Límites EPA	--	5,0	5,0	--	20	25	250	--	1,0
Límites OMS		0,05	0,05	--		1,0	5,0	0,3	--

Sin embargo, el RD 1481/2001 hace especial hincapié en la obligatoriedad de reducir los residuos biodegradables destinados a vertedero. En este sentido, se establecen unos objetivos de reducción que pasan por limitar al 35% la cantidad de residuos biodegradables con respecto a los generados en 1995. Se exige una caracterización físico-química del residuo y su comportamiento de lixiviación mediante ensayo normalizado DIN 38414 S4, así como una evaluación de las características físico-químicas del lixiviado.

Con objeto de evaluar la calidad de los lixiviados biodegradables susceptibles de ser generados por las muestras de residuo sólido, se realizaron ensayos siguiendo la norma DIN 38414 S4. Para ello se mezclaron 5 g de muestra con agua destilada utilizando una relación líquido/sólido de 10:1. La mezcla se mantuvo en agitación durante 24 horas. Una vez transcurrido ese tiempo, se separó el sólido por filtración y se llevó a cabo un análisis de DBO₅ y DQO del líquido resultante.

La variedad de los residuos destinados a vertedero junto con las reacciones complejas que pueden ocurrir, conducen a que los análisis de los lixiviados varíen significativamente entre muestras. Sin embargo, como característica común se puede mencionar la reducida biodegradabilidad de sus componentes, manifestada por una DBO₅ relativamente baja, ante

valores mucho más elevados de la DQO. En la bibliografía se recogen datos que oscilan entre 300-500 mg O₂ L⁻¹ de DBO₅ y 700-1.200 mg O₂ L⁻¹ de DQO [TRABELSI, 2000] Sin embargo otros autores obtienen valores que alcanzan los 100.000 mg O₂ L⁻¹ de DQO [FOURIE, 1999].

En la Tabla 6.18 se muestran los análisis de DBO₅ y DQO de los lixiviados obtenidos siguiendo el estándar DIN 38414 S4 de dos muestras de fango, sus correspondientes pirolizados y una muestra de cenizas. Los valores obtenidos reflejan que, como cabría esperar, los lixiviados de los fangos originales presentan valores de DBO₅ y DQO muy superiores a las muestras pirolizadas. Es decir, que la pirólisis de fangos reduce la cantidad de materia orgánica susceptible de ser lixiviada en al menos 5 veces, cumpliendo así con las expectativas que marca la legislación.

Tabla 6.18 *Valores de DBO₅ y DQO de los lixiviados de los fangos V y Ar, y sus correspondientes muestras pirolizadas, Vh-Mg y Arh-Mg*

Muestra	DBO ₅	DQO
Vh-lix	6.255	10.100
Arh-lix	7.500	16.500
Vh-Mglix	--	2.200
Arh-Mglix	--	750
CenVlix	--	500

6.6.5. CARACTERIZACIÓN FÍSICA

6.6.5.1. Densidades y porosimetría

La Tabla 6.19 muestra los resultados de densidades real y aparente de las muestras de los residuos sólidos procedentes de la pirólisis de fangos, así como el volumen total de poros y la porosidad. El volumen total de poros ha sido calculado a partir de los valores de densidad real y aparente, mediante la Ecuación (2.10).

Cuanto mayor es el volumen total de poros, o lo que es lo mismo, cuanto menor es la densidad aparente, los materiales presentan poros de mayor tamaño, o bien un mayor número. Los poros de gran tamaño presentan proporcionalmente menos área que los poros pequeños [WEBB, 1997]. Teniendo en cuenta que “a priori” todas las muestras son esencialmente macro y mesoporosas, es necesario realizar la determinación de la distribución de tamaños de poro presentes en las muestras.

Tabla 6.19 *Densidad real y aparente, porosidad y volumen de poros del residuo sólido resultante de la pirólisis de los fangos de partida en distintas condiciones*

<i>Muestra</i>	<i>D. real (g cm⁻³)</i>	<i>D. aparente (g cm⁻³)</i>	<i>V. poros (cm³ g⁻¹)</i>	<i>Porosidad (cm³ g⁻¹)</i>
Vh-Mg	2,41	1,08	0,51	55,2
Lh-Mg	2,47	0,99	0,60	59,7
Arh-Mg	2,31	1,09	0,48	52,8
Bh-Mg	2,70	1,24	0,36	49,4
Vh-Mc	2,47	1,03	0,56	58,2
Vh-Ug	2,46	1,09	0,51	55,8
Vh-Uc	2,61	1,05	0,57	59,9
Vh-E	2,51	1,17	0,45	53,3

Mediante intrusión de mercurio se ha obtenido la distribución de tamaños de poro, fundamentalmente macroporos y parte de los mesoporos según la clasificación de la IUPAC [SING, 1985].

La técnica de intrusión de mercurio es válida para evaluar el volumen de macroporos y de mesoporos de tamaños comprendidos entre 7 y 50 nm, aproximadamente. Los microporos y los mesoporos de menor tamaño no pueden, “a priori”, evaluarse de forma directa por esta técnica. Sin embargo, considerando que el volumen total de poros calculado según la Ecuación 3.16 es la suma de los volúmenes de macro, meso y microporos, se podría estimar el volumen de microporos por diferencia. No obstante, la determinación de la microporosidad por este método presenta un alto grado de incertidumbre, y el cálculo se realiza en base a los resultados procedentes de tres técnicas diferentes (densidad real, densidad aparente y distribución de tamaño de poros por intrusión de mercurio). Por ello, el resultado final se ve influenciado por los errores asociados a cada técnica individual.

Las Figura 6.16 muestra las distribuciones de volúmenes de macro y mesoporos de los sólidos resultantes de la pirólisis de los fangos de partida en distintas condiciones, obtenidos mediante intrusión de mercurio. Se observa que todas las muestras son esencialmente macroporosas, con cierta mesoporosidad .

En adelante, se evaluarán los volúmenes de microporos y mesoporos por adsorción física de gases, siendo estos valores más fiables y adaptados a la clasificación de la IUPAC.

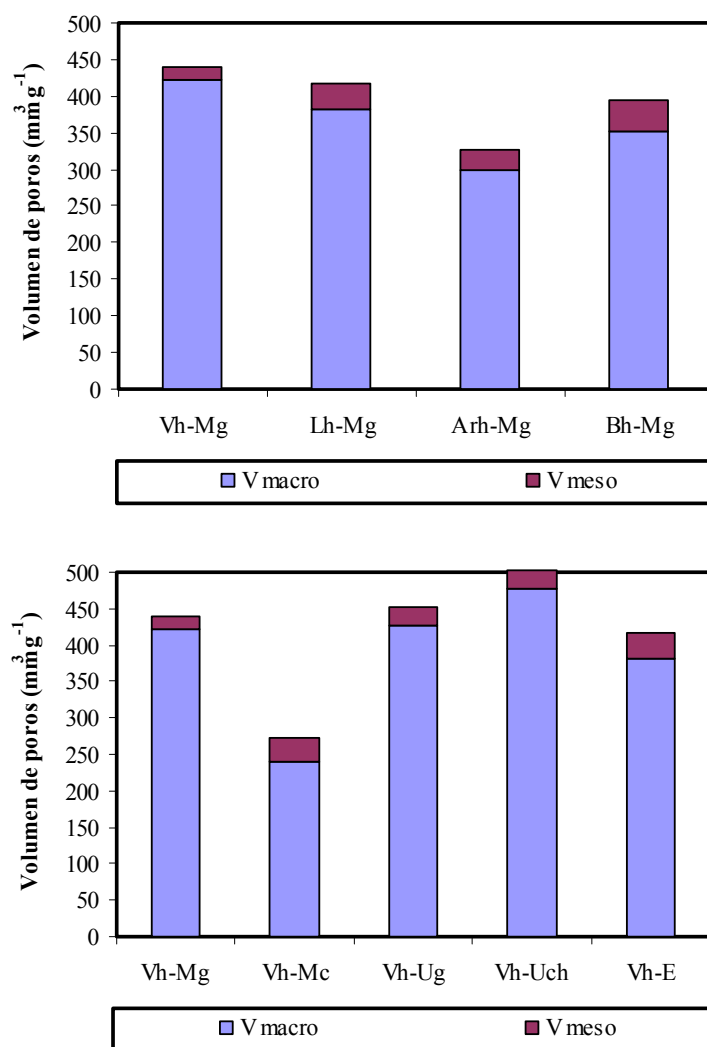


Figura 6.16 Distribución de macroporos y mesoporos realizada por porosimetría de mercurio para las muestras de sólido resultante de la pirólisis de los cuatro fangos de partida y particularmente del fango V en distintas condiciones.

6.6.5.2. Adsorción física de gases

Las *isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K* tanto del residuo sólido de la pirólisis de los fangos de partida como del resultante de la pirólisis del fango V en distintas condiciones se presentan en las Figuras 6.17 y 6.18 respectivamente. La primera información sobre las características texturales de las muestras se deduce observando cualitativamente las isotermas. Todas las isotermas pertenecen la tipo IV de la clasificación DBBT, correspondiente a sólidos fundamentalmente mesoporosos; se caracterizan por la presencia de ciclos de histéresis. Su parte inicial es semejante a la de la isoterma tipo II, pero a presiones medias se observa un cambio de pendiente debido a la condensación capilar en los mesoporos. Se observa que todas las muestras presentan escasa o nula adsorción a presiones relativas bajas, lo que indica la escasa o nula existencia de microporosidad en este tipo de materiales. Nuevamente, de la observación de las isotermas se deduce que las diferencias entre los carbonizados procedentes de la pirólisis de los fangos de partida son muy pequeñas, evidenciando el escaso desarrollo textural de todas ellas.

Comparando las condiciones de pirólisis, se observa que las isotermas de las muestras que han sido pirolizadas con energía microondas se superponen mientras que la isoterma del sólido obtenido por pirólisis del fango Vh en horno eléctrico (Figura 6.18), presenta cierta adsorción a presiones relativas bajas, así como una pendiente de la zona media de la isoterma mayor, por lo que cabe esperar que la mesoporosidad de esta muestra sea más elevada.

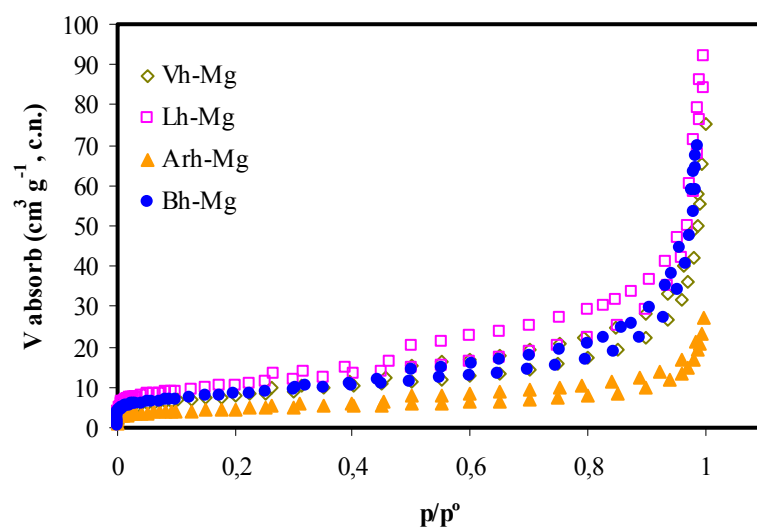


Figura 6.17 *Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K de los sólidos resultantes de la pirólisis con grafito y en microondas multimodo de los fangos de partida.*

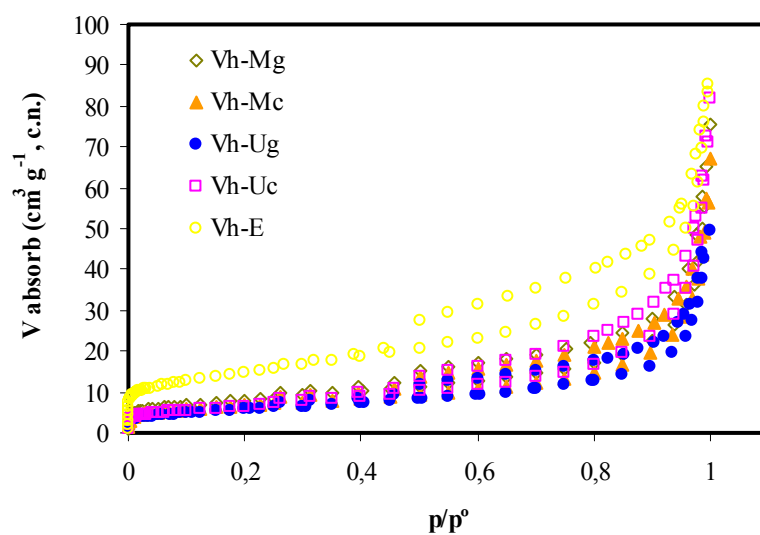


Figura 6.18 *Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K de los sólidos resultantes de la pirólisis en distintas condiciones del fango V.*

A estos datos de adsorción de nitrógeno sobre las distintas muestras se pueden aplicar diferentes métodos de análisis, con objeto de calcular la superficie específica y caracterizar los poros presentes en el material carbonoso. Uno de ellos es el método BET, cuyos valores se presentan en la Tabla 6.20.

Tabla 6.20 Área equivalente BET y parámetro C para los sólidos resultantes de la pirólisis de fangos obtenidos a partir de isothermas de adsorción de N_2 a 77 K

Muestra	A_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	C
Vh-Mg	32	256
Lh-Mg	35	155
Arh-Mg	16	206
Bh-Mg	29	116
Vh-Mc	24	133
Vh-Ug	21	85
Vh-Uc	24	61
Vh-E	56	196
Arh-E	19	248

De acuerdo con los resultados obtenidos, todas las muestras presentan unas áreas superficiales muy pequeñas. Se puede observar que el área equivalente y el parámetro C no guardan una relación de proporcionalidad. El valor de C es indicativo del grado de microporosidad de las muestras, correspondiendo mayores valores de C con mayores grados de microporosidad. En nuestro caso, este parámetro no es determinante ya que como evidenciaba el análisis de las isothermas, todas las muestras se caracterizan por una escasa o nula adsorción a presiones relativas bajas.

Las *isotermas de adsorción de CO₂* a 273 K de los sólidos se muestran en la Figuras 6.19 y 6.20. Como ya se había comentado en el Apartado 2.4.6.3, la adsorción de CO₂ se utiliza para evaluar los microporos estrechos.

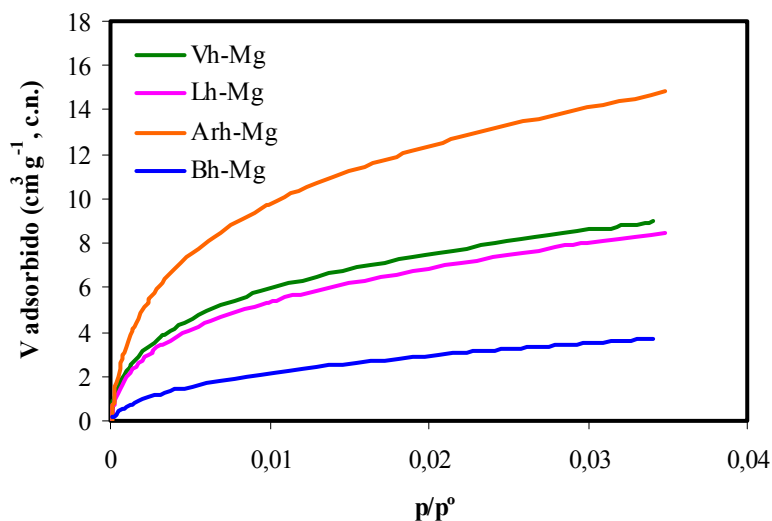


Figura 6.19 Isotermas de adsorción de CO₂ a 273 K para las muestras de pirolizados de los cuatro fangos de partida.

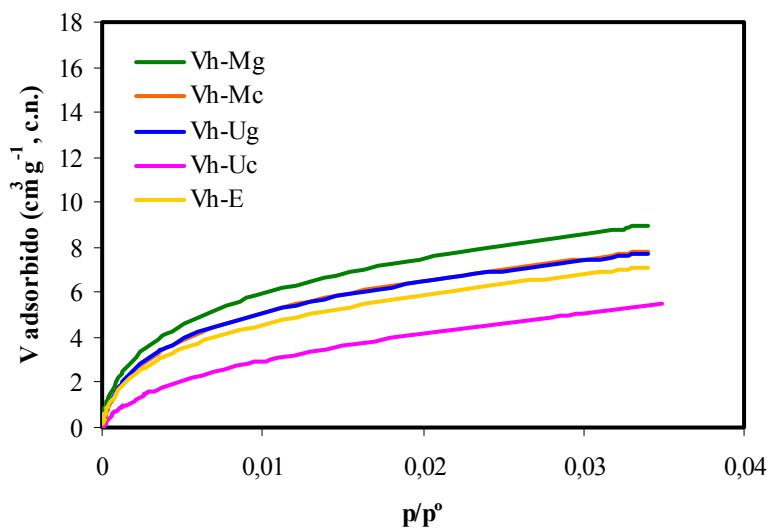


Figura 6.20 Isotermas de adsorción de CO₂ a 273 K para las muestras de pirolizados del fango V en distintas condiciones.

Por la forma de las isothermas se observa que la muestra Arh.-Mg presenta una mayor adsorción desde presiones relativas bajas que el resto, lo que implica una mayor presencia de microporos estrechos.

La Tabla 6.21 presenta los parámetros característicos obtenidos al aplicar el método DR a las isothermas de adsorción de CO₂. El método DR aplicado a la zona de presiones relativas bajas de la isoterma de CO₂, se corresponde con el llenado de los microporos más estrechos. La dificultad radica en establecer una relación entre el intervalo de presiones relativas bajas y el tamaño del llenado de los poros. En este trabajo se ha considerado la zona lineal de presiones bajas de la ecuación de DR, que se corresponde con el intervalo entre 10⁻⁶ y 10⁻³ de presión relativa. La muestra Arh-Mg presenta los mayores valores de área superficial $-S_{DR}$ y volumen de microporos $-W_0$. Por el contrario, la muestra Arh-E es la que tiene menor desarrollo textural. No parece existir ninguna correlación entre el dispositivo experimental empleado y el desarrollo textural de los sólidos obtenidos.

Tabla 6.21 *Parámetros texturales de los carbonizados procedentes de los cuatro fangos de partida y de los carbonizados del fango V en distintas condiciones, aplicando el método DR a las isothermas de adsorción de CO₂ a 273 K*

Muestra	S_{DR} (m ² g ⁻¹)	W_0 (cm ³ g ⁻¹)	E_0 (kJ mol ⁻¹)	L (nm)
Vh-Mg	84	0,023	31	0,54
Lh-Mg	79	0,022	31	0,56
Arh-Mg	158	0,047	30	0,60
Bh-Mg	37	0,011	29	0,61
Vh-Mc	87	0,025	30	0,58
Vh-Ug	86	0,024	31	0,56
Vh-Uc	54	0,018	27	0,68
Vh-E	78	0,020	32	0,52
Arh-E	33	0,010	29	0,61

6.6.5.3. Reducción de volumen del residuo sólido

Como ya se había mencionado en el Apartado 4.2, la reducción de volumen que se alcanza en la pirólisis de fangos es un factor de importancia a la hora de evaluar las ventajas de este método con respecto a otras vías de evacuación del fango, sobre todo para su posible depósito en vertedero.

El cálculo de este parámetro se realiza a partir de los datos del rendimiento en sólido y de la densidad aparente, ya que ésta proporciona el volumen de la muestra sin tener en cuenta los poros internos, (Figura 6.21).

Los resultados muestran que la reducción de volumen con respecto al fango húmedo que experimentan todas las muestras se sitúa en todos los casos por encima del 86%, llegando a alcanzar valores del 96 % en el caso del sólido procedente de la pirólisis del fango Ar.

Como era de esperar todas las muestras procedentes de la pirólisis del fango V experimentan reducciones de volumen similares, no encontrándose diferencias sustanciales entre los distintos métodos de pirólisis.

Sin embargo, la metodología de la pirólisis en microondas, con velocidades de calentamiento extremadamente rápidas y temperaturas finales elevadas, hace presuponer que el sólido resultante tendría unas características distintas a las del sólido resultante de la pirólisis en horno eléctrico.

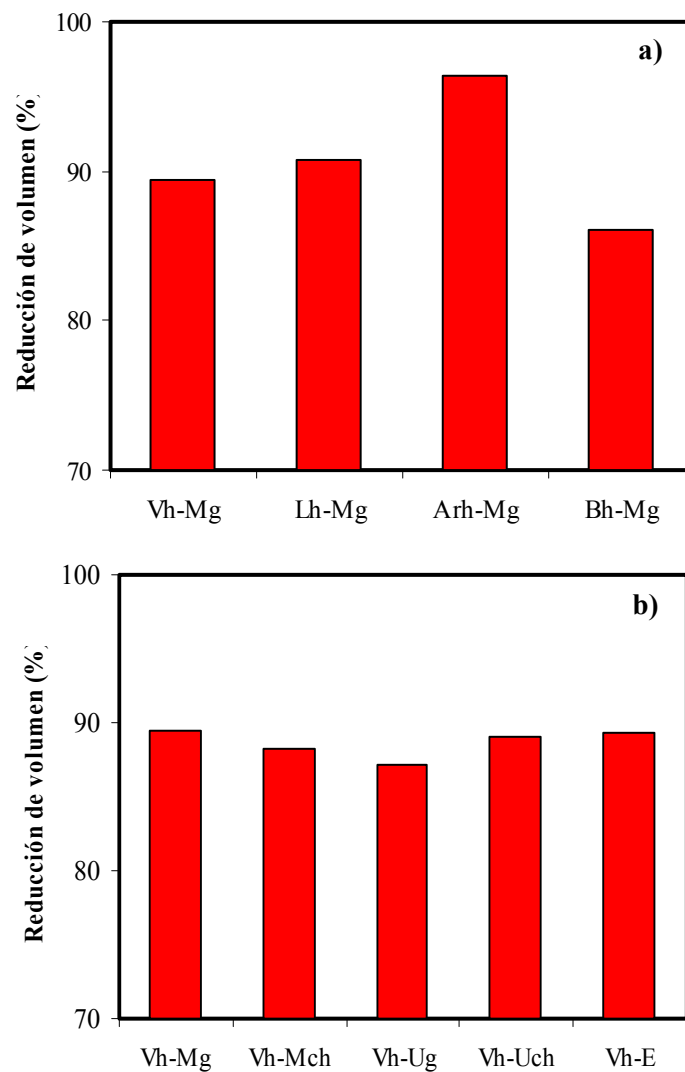


Figura 6.21 Reducción de volumen del residuo sólido procedente de la pirólisis de los cuatro fangos de partida (a) y del lodo Vh (b) en distintas condiciones.

Para comprobar este hecho se realizó un segundo calentamiento al char procedente de la pirólisis del fango V en horno microondas monomodo. Así pues, se introdujeron 15 g de residuo sólido manteniéndolos a 1000 W durante 15 minutos.

Una vez concluido el ensayo, el sólido resultante se caracterizó mediante análisis de densidad real, densidad aparente y porosimetría de mercurio. La Tabla 6.22 muestra estos resultados. Se comprueba que la muestra sometida a un segundo calentamiento en horno microondas presenta un volumen total de poros y una porosidad un 10% menor que la correspondiente muestra sometida sólo a un calentamiento.

Tabla 6.22 *Densidad real y aparente, porosidad y volumen de poros de las muestras Vh-Mg, Vh-E y del residuo sólido resultante aplicar un segundo tratamiento en microondas a la muestra Vh-Mg (Char V)*

<i>Muestra</i>	<i>D. real (g cm³)</i>	<i>D. aparente (g cm³)</i>	<i>V. poros (cm³ g⁻¹)</i>	<i>Porosidad (cm³ g⁻¹)</i>
Vh-Mg	2,41	1,08	0,51	55,2
Char V	2,53	1,42	0,30	43,9
Vh-E	2,51	1,17	0,46	53,4

Una posible explicación a este hecho es que el efecto combinado que se da en el segundo calentamiento en microondas; es decir, un aumento tanto del tiempo de tratamiento como del volumen de muestra provocan que la muestra permanezca más tiempo a temperaturas altas, sobrepasando la temperatura de fusión de las cenizas, y, por consiguiente, éstas vitrifican ocluyendo parte de los poros.

Como se ha detallando en el Apartado 6.6.3.1, la porosimetría de mercurio muestra la distribución de tamaños de poro en un intervalo de 250 μm a 5 nm. La Figura 6.22 muestra los resultados obtenidos aplicando esta técnica a las muestras obtenidas tanto en el horno eléctrico, como en el horno microondas aplicando uno o dos tratamientos. Se observa que el sólido sometido a un segundo calentamiento presenta un volumen de poros menor que la muestra obtenida en horno eléctrico para el intervalo de poros que abarca el porosímetro.

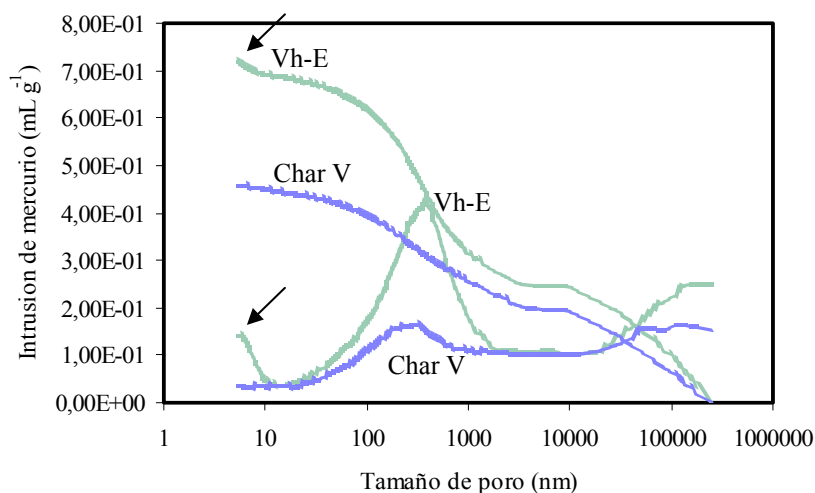


Figura 6.22 Variación del volumen con el tamaño de poro para el residuo sólido aplicando un segundo calentamiento y para la muestra obtenida en horno eléctrico. Se incluye la derivada

Del volumen acumulado se desprende que ambas muestras presentan un máximo en el intervalo comprendido entre 300-400 nm, correspondiente con macroporos de gran tamaño, siendo mayor en la muestra tratada en horno eléctrico; asimismo también se observa que esta muestra presenta otro máximo a tamaños en torno a 5 nm, que no aparece en la muestra tratada en microondas.

Es decir, con todo lo expuesto anteriormente se puede concluir que un segundo calentamiento en horno microondas genera unos sólidos con menor volumen de macroporos.

La microscopía electrónica de barrido SEM proporciona una visión externa de las partículas, permitiendo diferenciar ciertos cambios morfológicos que tienen lugar durante el calentamiento en atmósfera inerte de los fangos. La Figura 6.23 muestra la apariencia de los sólidos obtenidos en horno eléctrico y en horno microondas aplicando un segundo calentamiento, observados en el microscopio electrónico.

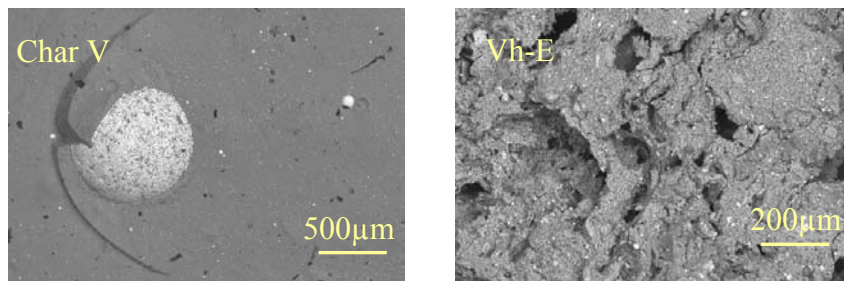


Figura 6.23 *Morfología de los residuos sólidos obtenidos en horno eléctrico (Vh-E) o en horno microondas aplicando dos tratamientos (Char V) observados en el microscopio electrónico.*

Se puede observar que, superficialmente, las muestras presentan diferencias en su estructura. El sólido resultante de un segundo calentamiento en atmósfera inerte del char de pirólisis del fango V, genera una superficie más homogénea, debido a que la fusión de las cenizas ocluye parte de los huecos.

7. CONCLUSIONES

A partir del trabajo realizado y expuesto en la presente Memoria, se extraen las siguientes CONCLUSIONES:

- I. La metodología experimental a escala de laboratorio desarrollada en el presente trabajo, ha resultado adecuada para abordar el estudio de la influencia de las variables de operación en las características de los productos resultantes de la pirólisis de lodos de EDARs.
- II. La pirólisis de fangos secos en horno eléctrico constituye una alternativa a otros métodos actualmente en uso, como la incineración. En la pirólisis se generan una serie de subproductos sólidos, líquidos y gaseosos. A temperaturas en torno a 400 °C y con velocidades de calentamiento lentas se producen gases con un alto contenido en hidrocarburos ligeros y, por lo tanto, con un elevado poder calorífico. El residuo carbonoso presenta un desarrollo textural moderado; son fundamentalmente sólidos macroporosos, con cierta mesoporosidad y una microporosidad reducida. Aunque en un principio se barajó la posibilidad de su valorización como adsorbente, las características texturales, así como el escaso desarrollo obtenido mediante activación física con CO₂, desaconsejan su uso para tal fin.
- III. La utilización de la energía microondas es un método adecuado para el calentamiento de este tipo de materiales, logrando un secado eficaz de los mismos. Los tiempos de tratamiento se reducen considerablemente con respecto al secado por convección, mejorando, además, la eficacia energética del proceso.
- IV. Si se mezcla el fango con una sustancia que presente una adecuada absorción de microondas, el tratamiento es más intenso, lo que permite realizar las fases de secado, pirólisis y gasificación en una sola etapa. En este proceso se alcanzan temperaturas elevadas, maximizándose así la producción de gases. La aplicación de energía microondas reduce

considerablemente los tiempos de tratamiento, generándose unos gases con importantes contenidos de H_2 y CO y unos aceites compuestos mayoritariamente por hidrocarburos alifáticos, con un reducido contenido de HAPs. El residuo sólido resultante de la pirólisis de fangos ha resultado ser un excelente captador de microondas, pudiendo una parte del mismo volver a utilizarse en el propio proceso. Como en el caso de la pirólisis de fangos secos, el sólido es fundamentalmente macroporoso, con cierta porosidad. Los tests de lixiviación ponen de manifiesto su viabilidad para una posterior evacuación del mismo por depósito en vertedero.

V. Del estudio comparativo de los dos procedimientos de pirólisis utilizados se establece que:

- Los gases generados en la pirólisis llevada a cabo con energía microondas presentan contenidos en H_2 y CO superiores a los desprendidos en la pirólisis en horno eléctrico.
- Del análisis por IRTF y CG-EM de la fracción orgánica condensable se puede concluir que las muestras procedentes de la pirólisis en microondas contienen hidrocarburos alifáticos de cadena larga, así como ácidos carboxílicos, ésteres y compuestos nitrogenados. Por el contrario, el tratamiento a altas temperaturas en horno eléctrico, genera unos aceites ricos en HAPs, lo que, en principio, no hace recomendable su posterior valorización como combustible
- La caracterización físico-química de los carbonizados no destaca diferencias sustanciales entre ambos métodos de tratamiento. Sin embargo, si se realiza un segundo calentamiento del residuo sólido, se consigue un elevado grado de vitrificación de la materia mineral, cerrando parte de la porosidad. El residuo sólido resultante presenta, por tanto, buenas propiedades para su posterior depósito en vertedero.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alperi, J. *Aspectos legales sobre lodos, y su aplicación*. Curso de Gestión de lodos de plantas de tratamiento de aguas. Universidad de Oviedo, 1999.

Ansa Technology Sdn. Bhd, www.ansatechno.com/company.htm

Arenillas, A. *Influencia del proceso de desvolatilización sobre la reducción de emisiones de óxidos de nitrógeno en la combustión del carbón*. Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, 1998.

Arun, S.M. *Handbook of Industrial Drying*. Vol I, Ed. Marcel Dekker. Inc., New York, 1995.

Ashu, J.T., Nsakala, N.Y., Mahajan, O.P., y Walker, P.L. *Enhancement of char reactivity by rapid heating of precursor coal*. Fuel, 57, 250-251, 1978.

Bansal, R.C., Donet, J.B., y Stoeckli, F. *Active Carbon*. Ed. Marcel Dekker Inc., New York, 1988.

Beckers, W., Schuller, D., y Vaizert, O. *Thermolytical treatment of dried sewage sludge and other biogenic materials –including upgrading of pyrolysis vapours by a cracking catalyst and examination of heavy metals by X-ray fluorescence*. J. Anal. Appl. Pyrol., 50, 17-30, 1999.

Bradshaw, S.M., van Wyk, E.J., y de Swardt, J.B. *Microwave heating principles and the application to the regeneration of granular activated carbon*. J. S. Afr. I. Min. Metall., 98 (4), 201-210, 1998.

Bridle, T.R. *Sludge derived oil-wastewater-treatment implications*. Environ. Technol. Lett. 3 (4), 151-156, 1982.

Brown, M.E. *Introduction to thermal analysis. Techniques and applications*. Ed. Chapman Hall, Londres, 1988.

Brunauer, S. *Surface Area Determination*. Ed. Everett, D.H. y Ottewill, R.H., Butterworths, Londres, 70, 1970.

Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., y Teller, E. *On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases*. J. Am. Chem. Soc., 62, 1723-1732, 1940.

Brunauer, S., Emmett, P.H., y Teller, E. *Adsorption of gases in multimolecular layers*. J. Am. Chem. Soc., 60, 309-319, 1938.

Byrne, J.F., y Marsh, H. *Porosity in Carbons: Characterization and application*. Ed. Patrick, J.W., Edward Arnold, Great Britain, 1995.

Caballero, J.A., Font, R., Marcilla, A., y Conesa, J.A. *Characterization of sewage-sludges by primary and secondary pyrolysis*. J. Anal. Appl. Pyrol., 40 (1), 433-450, 1997.

Campbell, H.W. *Sludge management-future issues and trends*. Water Science and Technology, 41 (8), 1-8, 2000.

Chanaa, M.B., Lallemand, M., y Mokhlisse, A. *Pyrolysis of Timahdit, Morocco, oil shales under microwave field*. Fuel, 73 (10), 1643-1649, 1994.

Chiang, P.C., y You, J.H. *Use of sewage sludge for manufacturing adsorbents*. Canadian J. Chem. Eng., 65 (6), 922-927, 1987.

Cober Electronics, Inc. www.cober.com

Conesa, J.A., Marcilla, A., Moral, R., Moremo-Caselles, J., y Pérez-Espinosa, A. *Evolution of gases in the primary pirólisis of different sewage sludges*. Thermochim. Acta, 313, 63-73, 1998.

Conesa, J.A., Marcilla, A., Prats, D., y Rodríguez-Reinoso, M. *Kinetic study of the pirólisis of sewage sludge*. Waste Manage. Res., 15 (3), 293-305, 1997.

Coss, P.M., y Cha, C.Y. *Microwave regeneration of activated carbon used for removal solvents from vented air*. J. Air Waste Manage. Assoc., 50, 529-535, 2000.

Crelling, J.C., Skorupska, N.M., y Marsh, H. *Reactivity of coal macerals and lithotypes*. Fuel, 67 (6), 781-785 1988.

Cumming, J.W. *Reactivity assessment of coals via a weighted mean activation-energy*. Fuel, 63 (10), 1436-1440, 1984.

Cumming, J.W., y Laughlin, J.Mc. *The thermogravimetric behaviour of coal*. Thermochim. Acta, 57 (3), 253-272, 1982.

Cunliffe, A.M., y Williams, P.T., *Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres*, J. Anal. App. Pyrol., 44 (2), 131-152, 1998.

Cypres, R., *Aromatic hydrocarbons formation during coal pyrolysis*, Fuel Proc. Technol., 15, 1-15, 1987.

de Boer, J.H., Linsen, B.G., van der Plas, Th., y Zondervan, G.J. *Studies on pore systems in catalysts.VII. Description of pore dimensions of carbon blacks by t-method*. J. Catal., 4 (6), 649-653, 1965.

de la Puente G. *Modificación del comportamiento de los carbones en los procesos de pirólisis y combustión como consecuencia de su oxidación*. Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, 1994.

de la Puente, G., Fuente, E., y Pis, J.J. *Reactivity of pyrolysis chars related to precursor coal chemistry*. J. Anal. App. Pyrol., 53 (1), 81-93, 2000.

Díez, M.A., Domínguez, A., Barriocanal, C., Álvarez, R., Blanco, C.G., Casal, M.D., y Canga, C.S. *Gas chromatographic study for the evaluation of the suitability of bituminous waste material as an additive for coke production*. J. Chromatogr. A, 823 (1-2), 527-536, 1998.

Díez, M.A., Domínguez, A., Barriocanal, C., Álvarez, R., Blanco, C.G., y Canga, C.S. *Hydrogen donor and acceptor abilities of pitches from coal and petroleum evaluated by gas chromatography¹*. J. Chromatogr. A, 830 (1), 155-164, 1999.

Domínguez, A., Menéndez, J.A., Inganzo, M., Bernard, P.L. y Pis, J.J. *Gas chromatographic-mass spectrometric study of the oil fractions produced by microwave-assisted pyrolysis of different sewage sludges*. J. Chromatogr. A, 1012, 193-203, 2003.

Dubinin, M.M. *Characterization of Porous Solids*. Ed. Greeg, S.J., Sing, K.S.W., Stoeckli, H.F., Ed. Society of Chemical Industry, London, 1979.

El harfi, K., Mokhlisse, A., y Chanaa, M.B. *Yields and composition of oil obtained by isothermal pyrolysis of the Moroccan (Tarfaya) oil shales with steam or nitrogen as carrier gas*. J. Anal. Appl. Pyrol. 56 (2), 207-218, 2000.

Fairburn, J.A., Behie, L.A., y Svrcek, W.Y. *UltrapYROLYSIS of n-hexadecane in a novel micro-reactor*, Fuel, 69, 1537-1545, 1990.

Fernández-Tresguerres, F. *Coprocesamiento térmico de lodos en hornos clinker*. Jornadas sobre Gestión de lodos de plantas de tratamiento de aguas, Universidad de Oviedo, 1999.

Fourie, A.B., Röhrs, L.H., y Blight, G.E. *Evaluating the increased risk of leachate generation resulting from codisposal of sewage sludge in a municipal solid waste landfill in a semi-arid climate*. Waste Manage. Res., 17, 27-36, 1999.

Gan, Q. *A case study of microwave processing of metal hydroxide sediment sludge from printed circuit board manufacturing wash water*. Waste Management, 20, 695-701, 2000.

García, A.N., Font, R., y Marcilla, A. *Kinetic-studies of the primary pyrolysis of municipal solid-waste in a pyroprobe-1000*. J. Anal. Appl. Pyrol., 23 (1), 99-119, 1992.

Ghetti, P. *DTG combustion behaviour of coal-correlations with proximate and ultimate analysis data*. Fuel, 65, 636-639, 1986.

Gregg, S.J., y Sing, K.S.W. *Adsorption, Surface and Porosity*. Ed. Acad. Press, New York, 1982.

Guo J., y Lua A.C. *Characterisation of chars pyrolysed from oil palm stones for the preparation of activated carbons*. J. Anal. Appl. Pyrol., 46 (2), 113-125, 1998.

Haghseresht, F., y Lu, G.Q. *Effects of acidic oxidation on the porosity of coal waste-derived chars*. Carbon, 37 (4), 639-646, 1999.

Haque, K.E. *Microwave energy for mineral treatment processes- a brief review*. Int. J. Miner. Process., 57 (1), 1-24, 1999.

Hill, J.O. *For Better Thermal Analysis and Calorimetry*. 3rd Ed., International Confederation for Thermal Analysis (ICTA), New Castle, Australia, 1991.

Hippo, E., y Walker, P.L.Jr. *Reactivity of heat-treated coals in carbon-dioxide at 900 degrees C*. Fuel, 54 (4), 245-248, 1975.

Holzwarth, A., Lou, J., Hatton, T.A., y Laibinis, P.E. *Enhanced microwave heating of nonpolar solvents by dispersed magnetic nanoparticles*. Ind. Eng. Chem. Res., 37 (7), 2701-2706, 1998.

Horne, P.A., Williams, P.T., *Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass*. Fuel, 75 (9), 1051-1059, 1996.

Industrial Microwave Systems (IMS), www.industrialmicrowave.com

Inguanzo, M. *Valorización de lodos de EDARs mediante pirólisis. Influencia de las variables de operación sobre los productos resultantes*. Trabajo de investigación, Universidad de Oviedo, 2000.

Inguanzo, M., Menéndez, J.A., Fuente, E., y Pis, J.J. *Reactivity of pyrolysed sewage sludge in air and CO₂*. J. Anal. Appl. Pyrol., 58, 943-954, 2001.

Jenkins, R.G., Nandi, S.P., y Walker, P.L. *Reactivity of heat-treated coals in air at 500 degrees C*. Fuel, 52 (4), 288-293, 1973.

Jeyaseelan, S., y Qing, L.G. *Development of adsorbent/catalyst from municipal wastewater sludge*. Water Sci. Tech., 34 (3-4), 499-505, 1996.

Jones, D.A., Leyveld, T.P., Mavrofidis, S.D., Kingman, S.W., y Miles N.J. *Microwave heating applications in environmental engineering- a review*. Resources, Conservation and Recycling, 34 (2), 75-90, 2002.

Kasakura, T., y Hiraoka, M. *Pilot-plant study on sewage-sludge pyrolysis. 1*. Water Res., 16 (8), 1335-1348, 1982.

Kawala, Z., y Atamanczuk. T. *Microwave enhanced thermal decontamination of soil*. Environ. Sci. Technol., 32 (17), 2602-2607, 1998.

Kenneth, H. M. Patent US 5,387,321, February 7, 1995.

Kingman, S.W., Vorster, W., y Rowson, N.A. *The influence of mineralogy on microwave assisted grinding*. Minerals Engineering., 13 (3), 313-327, 1999.

Kneller, W.A. *Physicochemical characterization of coal and coal reactivity - a review*. Thermochim. Acta, 108, 357-388, 1986.

Kriegerbrockett, B. *Microwave pyrolysis of biomass*. Res. Chem. Intermediat. 20 (1), 39-49, 1994.

Laban, K.L., y Atkin, B.P. *The direct determination of the forms of sulphur in coal using microwave digestion and ICP-AES analysis*. Fuel, 79 (2), 173-180, 2000.

Larsen, J.W., y Wernett, P. *Pore structure of Illinois NO 6 coal*. Energy and Fuels, 2 (5), 719-720, 1988.

León, C.A. *Importance of the surface properties of carbons for their use as catalyst supports*. Tesis Doctoral, Pennsylvania State University, 1993.

Levine, I.N. *Química Física*. Cap 21, Ed. Mc Graw-Hill, Madrid, 1994.

Linn High Therm www.linn.de/start.htm

Lippens, B.C., y de Boer, J.H. *Studies on pore systems in catalysts. V. t method*. J. Catal., 4, 319-323, 1965.

Lu, G.Q. *Preparation and evaluation of adsorbents from waste carbonaceous materials for SOx and NOx removal*. Environ. Prog., 15 (1), 12-18, 1996b.

Lu, G.Q., Low, J.C.F., Liu, C.Y., y Lua, A.C. *Surface-area development of sewage-sludge during pyrolysis*. Fuel, 74 (3), 344-348, 1995.

Lu, G.Q., y Do, D.D. *A kinetic-model for coal reject pyrolysis at low heating rates*. Fuel Process. Technol., 28 (1), 35-48, 1991b.

Lu, G.Q., y Do, D.D. *Preparation of economical sorbents for SO₂ and NO_x removal using coal washery reject*. Carbon, 29 (2), 207-213, 1991a.

Lu, G.Q., y Do, D.D. *Structure changes of coal reject char during pyrolysis at low heating rates*. Fuel Process. Technol., 28 (3), 247-258, 1991c.

Lu, G.Q., y Lau, D.D. *Characterisation of sewage sludge-derived adsorbents for H₂S removal. 2. Surface and pore structural evolution in chemical activation*. Gas Sep. Puri., 10 (2), 103-111, 1996a.

Ludlow-Palafox, C., y Chase, H.A. *Microwave-induced pyrolysis of plastic wastes*. Ind. End. Chem. Res., 40 (22), 4749-4756, 2001.

Lupashku, T., Monahova, L., y Gonchar, V. *Revue Roumaine de Chimie*, 39, 1074, 1992.

Mahajan, O.P. *CO₂ surface area of coals: the 25-years paradox*. Carbon, 29, 735-742, 1991.

Mahamud, M. *Preparación de carbones activos a partir de hullas*. Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, 1992.

Mansuy, L., Bourezgui, Y., Garnier-Zarli, E., Jardé, E., y Réveillé, V. *Characterization of humid substances in highly polluter river sediments by pyrolysis methylation-gas chromatography-mass spectrometry*. Org. Geochem. 32, 223-231- 2001.

Marland, S., Han, B., Merchant, A., y Rowson, N. *The effect of microwave radiation on coal grindability*. Fuel 79 (11), 1283-1288, 2000.

Marland, S., Merchant, A., y Rowson, N. *Dielectric properties of coal*. Fuel, 80 (13), 1839-1849, 2001.

Martín-Martínez, J.M. *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. Ed. Universidad de Alicante, 1988.

Mc Ghee, T.J. Water supply and sewerage. Ed. Mc Graw-Hill, 1991.

McEnaney, B. *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*. Eds. Lahaye, J. y Ehrburger, P., Kluwer Academic Publishers, 1991.

Menéndez, J.A., Illán-Gómez, M.J., León, C.A., y Radovic, L.R. *On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge*, Carbon, 33, 1655-, 1995.

Menéndez, J.A., Phillips, J., Xia, B., y Radovic, L. *On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: In the search of carbons with stable basic properties*. Langmuir, 12 (18), 4404-4410, 1996.

Menéndez, J.A., y Pis, J.J. *Importance, characterization and modification of the surface chemistry of activated carbons*. Afinidad, 55 (477), 315-325, 1998.

Menéndez, J.A., Menéndez, E.M., Iglesias, M.J., García, A., y Pis, J.J. *Thermal treatment of active carbons: A comparison between microwave and electrical heating*. J. Microw. Power EE., 34 (3), 137-143, 1999a.

Menéndez, J.A., Menéndez, E.M., Iglesias, M.J., García, A., y Pis, J.J. *Modification of the surface chemistry of active carbons by means of microwave-induced treatments*. Carbon, 37, 1115-1121, 1999b.

Menéndez, J.A., Domínguez, A., Inganzo, M. y Pis, J.J. *Microwave pyrolysis of sewage sludge: análisis of the gas fraction*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004 (en prensa).

Metcalf, E. *Wastewater Engineering Treatment, Disposal and Reuse*. Ed. Mc Graw-Hill, 1989.

Monsef-Mirzai, P., Ravindran, M., McWhinnie, W.R., y Burchill, P. *Rapid microwave pyrolysis of coal: Methodology and examination of the residual and volatile phases*. Fuel, 74 (1), 20-27, 1995.

Morf, P., Hasler, T., Nussbaumer, T., *Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips*. Fuel, 81, 843-853, 2002.

Mujundar, A.S. (ed.), *Handbook of Industrial Drying*. vol 1-2 (2nd Ed.), p 345, Marcel Dekker, New York, Basel, Hong Kong, 1995.

Nathan, Y., Dvorachek, M., Pelly, I., y Mimran, U. *Characterization of coal fly ash from Israel*. Fuel, 78, 205-213, 1999.

Noh, J.S., y Schwarz, J.A. *Estimation of the point of zero charges of simple oxides by mass titration*. J. Colloid Interface Sci., 130 (1), 157-164, 1989.

Norman, L.M., y Cha, C.Y. *Production of activated carbon from coal chars using microwave energy*. Chem. Eng. Commun., 140, 87-110, 1996.

Norton, G.A. *A review of the derivative thermogravimetric technique (burning profile) for fuel combustion studies*. Thermochim. Acta, 214 (2), 171-182, 1993.

Olivier, J.O., y Conklin, W.B. Presented paper, International Symposium on *Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption and Catalysis on Solids*, Kazimiers Dolny, Poland, 1992.

OHT Microwave Technology, www.oceta.on.ca/profiles/oht/micro/microwave.html

Parkdel, H., Couture, G., y Roy, C. *Vacuum pyrolysis of bark residues and primary sludges*. TAPPI Journal, 77, 205-211, 1994.

Parente, C. *Deshidratación por centrifugación*. Curso de Gestión de lodos de plantas de tratamiento de aguas, Universidad de Oviedo, 1999.

Parra, J.B., de Sousa, J.C., Bansal, R.C., Pis, J.J., y Pajares, J.A. *Characterization of activated carbons by the BET equation. An alternative approach*. Adsorp. Sci. Technol., 12, 51-66, 1995.

Pérez-Alonso, A.J., Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, 1990.

Pérez-Cid, B., Lavilla, I., Bendicho, C. Application of microwave extraction for partitioning of heavy metals in sewage sludge. *Anal. Chim. Acta*, 378, 201-210, 1999.

Perry, R.H. *Perry's chemical engineers handbook*. Ed. Mc Graw-Hill, 1984.

Pis, J.J., de la Puente, G., Fuente, E., Morán, A., y Rubiera, F. *A study of the self-heating of fresh and oxidized coals by differential thermal analysis*. *Thermochim. Acta*, 279, 93-101, 1996.

Pis, J.J., Fuertes, A.B., Pérez, A.J., Lorenzana, J.J., Mendioroz, S., y Pajares, J.A. *Modification of textural properties of spanish coal-derived chars by activation with carbon-dioxide*. *Fuel Process. Technol.*, 24, 305-310, 1990.

Piskorz, J., Scott, D.S., y Westerberg, I.B. *Flash pyrolysis of sewage-sludge*. *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, 25 (1), 265-270, 1986.

Punt, N.M., Raghavan, G.S.V., Belanger, J.M.R., y Pare, J.R.J. *Microwave assisted process (MAP(TM)) for the extraction of contaminants from soil*. *J. Soil Contamination*, 8 (5), 557-592, 1999.

Queralt, R. *Tecnología del agua*, 164, 75, 1997.

Ritter, L.C., y Drake, R.L. *Pore-size distribution in porous materials*. *Ind. Engng. Chem. Anal.*, 17, 782-786, 1945.

Rodríguez-Reinoso, F., Linares-Solano, A., Martín-Martínez, J.M., y López-González, J.D. *The controlled reaction of active carbons with air at 350°C. II Evolution of microporosity*. *Carbon*, 22 (2), 123-130, 1984.

Rodríguez-Reinoso, F., y Linares-Solano, A. *Chemistry and Physics of carbon*. vol. 21, Ed. P.A. Thrower, Ed. Marcel Dekker, New York, 1989.

Rouquerol, F., Rouquerol, J., y Sing, K.S.W. *Adsorption by powders and porous solids*. Academic Press, London, Inc., 1999.

Rubiera, F., Arenillas, A., Fuente, E., Miles, N., y Pis, J.J. *Effect of the grinding behaviour of coal blends on coal utilization for combustion*. *Powder Technol.*, 105 (1-3), 351-356, 1999.

Ščančar, J., Milačič, R., Burica, O., y Stražar, M. *Water and acetic leachable Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn in lime-treated sewage sludge*. Annali di Chimica, 91, 375-379, 2001.

Sentorum, C., y Küçükbayrak, S. *Effect of mineral matter on the burning profile of lignites*. Thermochim. Acta, 285 (1), 35-46, 1996.

Shen, L., Zhan D. *An experimental study of oil recovery from sewage sludge by low temperature pyrolysis in a fluidised bed*. Fuel 82, 465-472, 2003.

Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.S., Rouquerol, J., y Siemieniewska, T. *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*. Pure Appl. Chem., 57, 603-619, 1985.

Skoog, D.A., y Leary, J.J. Analisis Instrumental, 4ª ed., Mc Graw-Hill, Madrid, 1995.

Skorupska, N.M., Marsh, H., y Edwards, I.A.S., Carbon'88, Ed. McEnaney, B. y Mays, T.J., 1998.

Smith, I.W., y Tyler, R.J. *Reactivity of a porous brown coal char to oxygen between 630 and 1812 degress K*. Comb. Sci. Technol., 9 (3-4), 87-94, 1974.

Smith, I.W., y Schentrup, W. *Mercury porosimetry of fine particle: Particle interaction and compression effects*. Power Technol., 49 (3), 241-247, 1987.

Sócrates, G. *Infrared characteristic group frequencies. Tables and charts*. Ed. John Wiley Sons, New York, 1994.

Stammbach, M.R., Kraaz, B., Hagenbucher, R., Richarz, W. *Pyrolysis of sewage sludge in a fluidized bed*. Energ. & Fuels, 3, 255-259, 1989.

Stoeckli, F., y Ballerini, L. *Evolution of microporosity during activation of carbon*. Fuel, 70, 557-559, 1991.

Storm, C., Rüdiger, H., Spliethoff, H., y Hein, K.R.G. *Co-pyrolysis of coal/biomass and coal sewage sludge mixtures*. J. Eng. Gas Turb. Power, 12 (1), 55-63, 1999.

Tai, H.S., y Jou, C.J.G. *Application of granular activated carbon packed bed reactor in microwave radiation field to treat phenol*. Chemosphere, 38 (11), 2667-2680, 1999.

Thuéry, J. *Microwaves: Industrial, Scientific and Medical Applications*. Ed. Grant E.H., Artech House, Inc., London, 1992.

Trabelsi, I., Horibe, H., Tanaka, N., y Matsuto, T. *Origin of low carbon/nitrogen ratios in leachate from old municipal solid waste landfills*. Waste Manage Res., 18, 224-234, 2000.

Urban, D.L., y Antal, M.J. *Study of the kinetics of sewage sludge pyrolysis using DSC and TGA*. Fuel, 61 (9), 799-806, 1982.

Veschetti, E., Maresca, D., Santarsiero, A., y Ottaviani, M. *Sewage sludge digestion procedure optimized by temperature and pressure analysis*, 59, 246-257, 1998.

Vicente, J.A., *Tratamiento de lodos en un operador global: tecnología y operación*, Jornadas sobre Gestión de lodos en plantas de tratamiento de aguas, Universidad de Oviedo, 1999.

Wyk, E.J., Bradshaw, S.M., y de Swardt, J.B. *The dependence of microwave regeneration of activated carbon in time and temperature*. J Microwave Power EE., 33 (3), 151-157, 1998.

Wagoner, C.L. y Duzy, A.F. *Burning profiles of solid fuels*. ASME Paper 67-WA/FU-4. Winter Annual Meeting and Energy Systems Exposition, American Society of Mechanical Engineers, Pittsburg, 1967.

Washburn, E.W. *Note on a method of determining the distribution of pores in a porous material*. Proc. Natl. Acad. Sci., 7, 115, 1921.

Webb, P.A., Orr, C., en "*Analytical methods in fine particle technology*", Micromeritics Instrument Corporation, Ed. Norcross, Georgia, 1997.

Werther, J., y Ogada, T. *Sewage sludge combustion*. Prog. Energ. Combust. 25 (1), 55-116, 1999.

Wigmans, T. *Industrial aspects of production and use of activated carbons. Carbon*, 27 (1), 13-22, 1989.

Williams, P.T., y Besler, S. *Polycyclic aromatic hydrocarbons in waste derived pyrolytic oils. J. Anal. Appl. Pyrol.*, 30, 17-33, 1994.

Xia, D.K., y Pickles, C.A. *Microwave caustic leaching of electric arc furnace dust. Miner. Eng.* 13 (1), 79-94, 2000.

Zlotorzynski, A. *The application of microwave-radiation to analytical and environmental chemistry. Crit. Rev. Anal. Chem.*, 25 (1), 43-76, 1995.

ANEXO

PUBLICACIONES EN REVISTAS CIENTÍFICAS A PARTIR DEL TRABAJO REALIZADO EN ESTA TESIS DOCTORAL

- Inguanzo, M., Menéndez, J.A., Fuente, E., Pis, J.J. *Reactivity of pyrolyzed sewage sludge in air and CO₂*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 58-59, 943-954, 2001.
- Inguanzo, M., Domínguez, A., Menéndez, J.A., Blanco, C.G., Pis, J.J. *On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 63, 209-222, 2002.
- Menéndez, J.A., Inguanzo, M., Pis, J.J. *Microwave-induced pyrolysis of sewage sludge*. Water Research, 36, 3261-3264, 2002.
- Domínguez, A., Menéndez, J.A., Inguanzo, M., Bernard, P.L., Pis, J.J. *Gas chromatographic-mass spectrometric study of the oil fractions produced by microwave-assisted pyrolysis of different sewage sludges*. Journal of Chromatography A, 1012, 193-203, 2003.
- Menéndez, J.A., Domínguez, A., Inguanzo, M., Pis, J.J. *Microwave pyrolysis of sewage sludge: analysis of the gas fraction*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, *71* (2), 657-667, 2004.
- Domínguez, A., Menéndez, J.A., Inguanzo, M., Pis, J.J. *Sewage sludge drying using microwave energy and characterization by IRTF*. Afinidad (*en prensa*).