



Olores en EDAR: evaluación de la emisión y regeneración del carbón adsorbente con reutilización en desodorización

En este trabajo se ha evaluado la emisión relativa y global de olor en una estación depuradora de aguas residuales (EDAR) mediante la tasa de emisión odorífera en diversos puntos de la instalación que se han considerado críticos. El sistema de desodorización que funciona eficazmente en la planta está basado en la adsorción mediante lechos de carbón activo granular (CAG), en los cuales se ha realizado una caracterización olfatométrica y la cuantificación cromatográfica de los compuestos odoríferos retenidos en este sistema de control, con el objetivo de profundizar en la naturaleza de la emisión gaseosa asociada a los diferentes focos de olor. Una vez el relleno de los lechos es reemplazado, el CAG se considera residuo peligroso y, al objeto de promover una gestión integral del agua más sostenible en las EDAR, se ha propuesto una alternativa a su deposición en vertedero. La regeneración térmica del CAG en flujo simple de aire permite plantear su valorización para constituir nuevos lechos adsorbentes de olor, por conseguir recuperar las propiedades texturales que posee el mencionado adsorbente antes de su uso.

Palabras clave

Carbón activo granular, EDAR, olor, regeneración térmica oxidativa.

ODOURS IN WWTP: EVALUATION OF THE EMISSION AND REGENERATION OF THE ADSORBENT CARBON FOR REUSE IN DEODORIZATION

In this work, both the relative and global emission of odour in an urban wastewater treatment plant (WWTP) have been evaluated through the odour emission rate at the critical points of the abovementioned facility. The efficient deodorization system of this WWTP is based on adsorption by means of granular activated carbon (GAC) beds, in which an olfactometric characterisation and chromatographic quantification of the retained odouriferous compounds have been carried out, with the objective of deeply understanding the nature of the gaseous emission associated with the different odour sources. Once GAC beds are replaced, the adsorbent becomes a hazardous industrial waste which is mostly discarded in landfills. In order to avoid that, an alternative has been proposed to promote a more sustainable integrated wastewater management at the WWTP. The thermal regeneration of the GAC in simple air flow is adequate for its valorisation as new odour adsorbent beds, since the original textural properties of the GAC are recovered.

Keywords

Granular activated carbon, WWTP, odour, oxidative thermal regeneration.

Pedro Márquez García

investigador predoctoral FPU en el Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química del Área de Ingeniería Química de la Universidad de Córdoba

Almudena Benítez de la Torre

investigadora postdoctoral del Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química del Instituto Universitario de Nanoquímica (IUNAN) de la Universidad de Córdoba

Álvaro Caballero Amores

profesor titular del Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química del Instituto Universitario de Nanoquímica (IUNAN) de la Universidad de Córdoba

José Ángel Siles López

profesor titular del Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química del Área de Ingeniería Química de la Universidad de Córdoba

Enrique Toro Baptista

jefe de Supervisión de EDAR en la Empresa Metropolitana de Abastecimiento y Saneamiento de Aguas de Sevilla (Emasesa)

María de los Ángeles Martín Santos

catedrática del Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química del Área de Ingeniería Química de la Universidad de Córdoba



1. INTRODUCCIÓN

El impacto odorífero de las EDAR es fuente de frecuentes quejas y protestas en las áreas residenciales cercanas a estas instalaciones, debido a que la contaminación por olores puede causar importantes efectos negativos en la calidad de vida y el medio ambiente (Easter *et al.*, 2008). La mencionada contaminación suele derivar de la presencia de compuestos sulfurados volátiles (CSV), nitrogenados (NH_3 fundamentalmente) y orgánicos volátiles (COV) en las emisiones gaseosas de las EDAR, algunos de los cuales presentan umbrales olfativos muy bajos, en términos de ppb o ppt (Nagata, 2003).

De acuerdo con la **Figura 1**, en función del caudal de aire contaminado y de la concentración de compuestos olorosos en la corriente gaseosa, existen diferentes tecnologías dirigidas a la minimización del impacto odorífero (Muñoz, 2010). En las EDAR es habitual el empleo de la tecnología de adsorción basada en carbón activo granular (CAG), el relleno adsorbente más utilizado y eficaz para la descontaminación odorífera en este tipo de instalaciones. El CAG es un material poroso, con capacidad para retener fácilmente una amplia gama de compuestos olorosos, siendo sus variedades impregnadas con NaOH o KOH idóneas para la eliminación de sulfuro de hidrógeno (Lebrero *et al.*, 2011). Es ampliamente conocido que este compuesto, junto con otros CSV, son los principales responsables del olor desagradable que emiten las depuradoras durante el proceso de tratamiento integral del agua residual (Bylinski *et al.*, 2019).

El CAG, una vez concluida su vida útil, se convierte en un residuo industrial peligroso (código LER: 06 13 02) que es frecuentemente deposita-

do en vertedero a través de gestores autorizados, lo que conlleva un coste económico y ambiental destacable. En este sentido, es importante destacar que la Unión Europea incentiva actuaciones para garantizar que para el año 2035 la cantidad de residuos depositados en vertedero se reduzca al 10%, o a un porcentaje inferior, de la cantidad total de residuos municipales generados (en peso) (European Parliament and Council, 2018). Es por ello por lo que la regeneración del CAG saturado se convierte en una alternativa de carácter sostenible para las instalaciones que utilizan este adsorbente de forma rutinaria, evitándose además el uso de nuevos carbones activos que podrían proceder de derivados del petróleo (Chen *et al.*, 2011).

En este contexto, la regeneración térmica del carbón activo en atmósfera inerte es la más utilizada a escala industrial, pero las complejas condiciones en las que es necesario realizarla hacen actualmente más económico su depósito en vertedero. Esto se debe al elevado coste del gas inerte y aporte energético, dado que se requieren altas temperaturas de operación, por encima de los 500 °C (Sabio *et al.*, 2004). Por tanto, resulta necesario plantear nuevas alternativas para evitar los inconvenientes de la pirólisis en atmósfera

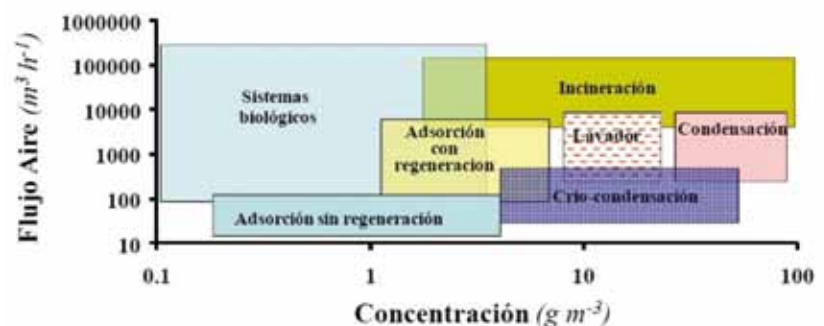
inerte, impulsando la valorización del CAG en lugar de su eliminación en vertedero.

El objetivo de este artículo es doble: por un lado, evaluar y caracterizar la emisión odorífera de una EDAR urbana de gran tamaño y, por otro, estudiar y optimizar el proceso de regeneración térmica, en atmósfera oxidante, del CAG empleado en la desodorización, de cara a su posible reutilización en el proceso original, es decir, como nuevo lecho adsorbente de olores.

2. METODOLOGÍA

La depuradora urbana objeto de estudio, EDAR Copero, está gestionada por la Empresa Metropolitana de Abastecimiento y Saneamiento de Aguas de Sevilla (Emasesa). Su capacidad de diseño es para una población total de 950.000 habitantes equivalentes. Tiene una capacidad actual de tratamiento de 255.000 m^3/d y opera con tratamiento secundario biológico (fangos activos de media carga) y tratamiento de estabilización de fangos mediante digestión anaerobia y deshidratación. Además, dispone de seis torres de desodorización con CAG para minimizar su impacto odorífero. Los principales focos generadores de olor que se han tenido en cuenta para evaluar la emisión odorífera de la EDAR se describen a continuación.

FIGURA 1. Rangos de aplicación óptimos de tecnologías de eliminación de contaminantes gaseosos (Muñoz, 2010).



Con respecto a la línea de aguas, se han considerado los siguientes focos u operaciones unitarias:

- Cabecera de pretratamiento. Esta zona se encuentra cubierta e incluye el pozo de predesbaste, la elevación del agua mediante tornillos de Arquímedes y operaciones de tamizado. El aire confinado en su interior es aspirado y desodorizado en una torre de CAG, provista de dos chimeneas.

- Desarenado- desengrasado. Esta zona también se encuentra cubierta y el aire confinado en su interior es aspirado y conducido homogéneamente a dos torres de desodorización, con dos chimeneas cada una.

- Tratamiento primario. Esta operación se lleva a cabo en decantadores primarios que no se encuentran cubiertos.

- Tratamiento biológico. Consiste en un sistema de fangos activados convencional, realizado en 8 balsas de aireación con un mismo volumen.

Respecto a la línea de fangos, la EDAR dispone de:

- Espesamiento por gravedad. Los fangos procedentes del tratamiento primario son conducidos hasta 4 espesadores que se hallan cubiertos. El aire confinado en ellos es extraído hacia una torre de desodorización con una única chimenea.

- Espesamiento por flotación. Los fangos procedentes del tratamiento biológico son derivados hacia 3 flotadores que se encuentran cubiertos. El aire confinado en su interior es aspirado y conducido a una torre de desodorización con una única chimenea.

- Deshidratación del fango. Los fangos digeridos son deshidratados en centrífugas instaladas en una

» Existen diferentes técnicas para minimizar el impacto odorífero en las EDAR, siendo habitual el empleo de la tecnología de adsorción basada en carbón activo granular (CAG), un material poroso adsorbente con capacidad para retener fácilmente una amplia gama de compuestos olorosos

sala, que cuenta con un sistema de extracción de aire para su derivación a una torre de desodorización con una sola chimenea.

- Almacenamiento del fango. Los fangos deshidratados son almacenados en silos para su posterior descarga en camión. Los silos se encuentran cerrados, disponiendo de un sistema de venteo en su cara superior.

- Descarga del fango en camiones. Para la evaluación de la emisión odorífera, se ha considerado una media de 4 descargas diarias, estimando su duración en 25 minutos.

El muestreo y la determinación de la concentración de olor (ou_e/m^3) en los puntos críticos anteriormente mencionados se ha llevado a cabo de acuerdo con la norma alemana VDI 3880 (2011) y el estándar europeo EN 13725 (2003), respectivamente.

La EDAR estudiada es la que ha proporcionado el CAG, tras su empleo como adsorbente en los lechos desodorizantes de las torres. Los CAG analizados (CAG-1, CAG-2, CAG-3 y CAG-4) tienen el mismo tiempo de utilización y se relacionan con los focos de olor: cabecera de pretratamiento, desarenado - desengrasado, espesamiento y deshidratación del fango, respectivamente. El CAG original (sin usar, CAG-0) es carbón activo derivado de cáscara de coco y presenta las siguientes ca-

racterísticas técnicas (especificadas por el fabricante): tipo: impregnado con NaOH; número de CCl₄ en % en peso: 60%; índice de yodo mínimo: 1.000; diámetro medio de partícula: 3,7 mm; contenido en cenizas: 4%.

Los diferentes carbones antes mencionados, incluyendo el original, se han sometido a análisis texturales, basados en la técnica de isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K (método Brunauer-Emmett-Teller, BET), y análisis olfatométricos (EN 13725). Adicionalmente, al objeto de caracterizar (de forma indirecta) las emisiones gaseosas promedio de cada uno de los focos seleccionados de la EDAR, se han cuantificado los compuestos retenidos en los diferentes CAG, mediante un cromatógrafo de gases (TRACE 1310, Thermo Fisher Scientific) y espectrómetro de masas (ISQ 7000, Thermo Fisher Scientific), con unidad de desorción térmica (DT) previa (Unity2-xr Markes International). Debido a limitaciones de la técnica anterior, el sulfuro de hidrógeno y el dióxido de azufre se han cuantificado mediante un cromatógrafo de gases (Chroma S, Chromatotec) con detector de ionización de llama (FID, Chromatotec), diseñado exclusivamente para la cuantificación de compuestos sulfurados.

Respecto al proceso de regeneración térmica del CAG, este se ha llevado a cabo en un horno tubular, en atmósfera oxidante, manteniendo un flujo continuo de aire (79%



N₂, 21% O₂). Para ello, se han fijado temperaturas de 250 °C y 350 °C, según requerimientos, durante periodos comprendidos entre 1-5 horas y con una rampa de temperatura constante de 15 °C/min. Para la elección de la temperatura máxima de regeneración, ha primado la regeneración sobre la pre-combustión del propio carbón (atendiendo al rendimiento en la cantidad de carbón regenerado), lo que se ha comprobado mediante el acoplamiento entre un analizador termogravimétrico (Mettler Toledo-TGA/DSC) y un espectrómetro de masas (VG ProLab Benchtop QMS, Thermo Fisher Scientific), evaluando la desorción de tres compuestos: CO₂, H₂O y SO₂. Los tiempos óptimos de regeneración para los carbones estudiados se han establecido en función de sus propiedades texturales, atendiendo concretamente a los valores de superficie específica (S_{BET} , m²/g) y al volumen de microporos (V_{micro} , cm³/g).

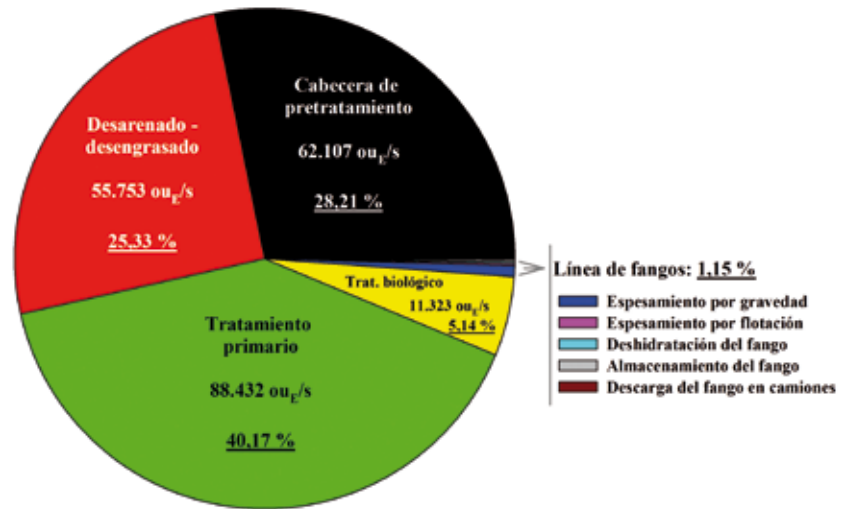
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. EVALUACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA EMISIÓN ODORÍFERA

Con los resultados de concentración de olor (ou_e/m³), y conocidas la geometría y el caudal de emisión de los diferentes focos emisores, así como su régimen de funcionamiento (% de horas anuales de operación), se han determinado las tasas de emisión de olor medias anuales (ou_e/s) para cada foco y su contribución relativa (%) respecto a la emisión global de olor de la instalación objeto de estudio (**Figura 2**).

En el caso concreto de esta EDAR, se observa que la línea de aguas comprende las operaciones unitarias con mayor contribución sobre el total de la emisión (98,86 % frente

FIGURA 2. Contribución de los diferentes focos a la emisión global de olor de la EDAR.



al 1,14% de la línea de fangos). Los decantadores primarios representan la mayor aportación (40,17%) a la emisión global de olor de la planta, dada su extensa superficie. Asimismo, las torres de desodorización correspondientes a la cabecera de pretratamiento y a la zona de desarenado-desengrasado representan el 28,21% y el 25,33%, respectivamente, debido a las altas concentraciones de olor en sus salidas. Finalmente, pese a su gran extensión, las balsas biológicas tienen una aportación del 5,14%, gracias a su bajo factor de emisión (1,15 ou_e/m²·s) en comparación con el de los decantadores primarios (15,15 ou_e/m²·s).

Respecto a la línea de fangos, las tres torres de desodorización (dos correspondientes al espesamiento del fango y una correspondiente a la deshidratación de éste) tienen una aportación poco significativa a la emisión global de olor, dadas las bajas concentraciones de olor determinadas en sus salidas. Por su parte, la concentración de olor derivada del venteo de silos es la que ha presentado el mayor valor (37.908 ou_e/m³), por las condiciones de anaerobiosis que tienen lugar durante el almace-

namiento del fango en los silos. Sin embargo, este foco tiene una contribución mínima (0,13%) al olor total emitido, pues no dispone de un sistema de aireación forzada (es ventilación natural). Finalmente, la descarga del fango en camiones tiene una contribución puntual intensa, pero queda reducida a una contribución poco relevante por la baja proporción del tiempo de descarga.

Una escasa contribución de la línea de fangos a la emisión global de olor, como es este caso, no es habitual en la mayoría de las EDAR. Así, autores como Gebicki *et al.* (2016) destacan que el espesamiento y la deshidratación del fango, ambas operaciones unitarias de la línea de fangos, presentan, de media, una contribución odorífera conjunta superior al 35%. Sin embargo, la adición de cloruro férrico (FeCl₃), llevada a cabo en esta depuradora para la precipitación de ortofosfatos (dosificación en coprecipitación) y para la minimización de H₂S en el biogás procedente de la digestión anaerobia, permite reducir la emisión de olores. Es importante destacar que el cloruro férrico reacciona con el sulfuro de hidrógeno para

TABLA 1

CONTRIBUCIÓN RELATIVA, TANTO QUÍMICA (C_Q , %) COMO ODORÍFERA (C_O , %), DE LAS DIFERENTES FAMILIAS QUÍMICAS CUANTIFICADAS.
 Nota: CAG-0, muestra prístina; CAG-1, cabecera de pretratamiento; CAG-2, desarenado-desengrasado; CAG-3, espesamiento del fango; y CAG-4, deshidratación del fango.

Familias químicas	CAG-1		CAG-2		CAG-3		CAG-4	
	C_Q (%)	C_O (%)	C_Q (%)	C_O (%)	C_Q (%)	C_O (%)	C_Q (%)	C_O (%)
Alcoholes	1,16	0,05	1,50	0,05	0,52	0,01	1,37	0,02
Aldehídos	0,65	16,53	0,11	2,04	-	-	-	-
Hidrocarburos alifáticos	18,21	0,35	4,17	0,06	6,86	0,05	0,95	0,01
Compuestos aromáticos	17,59	3,97	19,10	3,02	21,26	1,75	24,41	2,02
Hidrocarburos cíclicos	8,20	0,09	10,97	0,09	0,65	0,00	1,87	0,01
Ésteres	0,43	0,01	0,32	0,00	-	-	0,33	0,00
Éteres	0,43	0,04	0,33	0,02	0,11	0,00	0,19	0,01
Furanos	-	-	0,02	0,00	0,46	0,02	0,36	0,01
Compuestos halogenados	3,72	0,02	2,94	0,01	0,21	0,00	0,24	0,00
Cetonas	3,99	0,02	3,02	0,01	-	-	0,24	0,00
Compuestos nitrogenados	0,15	3,41	0,12	1,86	-	-	-	-
Ácidos orgánicos	0,37	1,66	0,48	1,50	0,17	0,28	0,20	0,32
Compuestos sulfurados	15,23	61,38	29,52	83,32	66,29	97,37	65,70	96,97
Terpenos	29,89	12,49	27,41	8,04	3,48	0,53	4,16	0,64

formar un precipitado de sulfuro de hierro (Fe_2S_3), el cual sedimenta rápidamente en condiciones de reposo (WEF, 2017). Asimismo, la propia digestión anaerobia permite obtener un fango residual bioestabilizado, reduciéndose también la producción potencial de olores (Orzi *et al.*, 2015). Por tanto, la adición de $FeCl_3$ (para eliminar fósforo en la línea de aguas y H_2S en el gas) y la digestión anaerobia justifican la escasa contribución relativa de la línea de fangos a la emisión global de olor en el caso concreto de la EDAR estudiada.

En el marco de la caracterización de la emisión odorífera, se han cuantificado hasta 14 familias de compuestos gaseosos (Tabla 1), que han quedado retenidos en los carbones activos durante la desodorización. En el caso de los adsorbentes de olores procedentes de la línea de aguas

(CAG-1 y CAG-2), se observa una contribución química (C_Q , %) muy variada de las diferentes familias, en comparación con los carbones derivados de la desodorización de la línea de fangos (CAG-3 y CAG-4), donde existe un predominio de los compuestos sulfurados ($C_Q \approx 66\%$), distintos al H_2S . También resulta interesante que la contribución química de los compuestos aromáticos apenas varía a medida que avanza el proceso de depuración del agua residual, lo que podría relacionarse con la baja solubilidad de dichos compuestos, dificultando así su eliminación del agua y, por tanto, del aire (debido a la transferencia líquido-gas). Adicionalmente, también se ha determinado la contribución odorífera (C_O , %) de las distintas familias (Tabla 1), teniendo en cuenta los umbrales de percepción de los

diferentes compuestos retenidos, establecidos por Nagata (2003).

En todos los casos analizados, los compuestos sulfurados siempre constituyen la familia que más contribución odorífera aporta con respecto al total ($C_O \approx 61-97\%$). En el caso de los CAG de la línea de fangos, aún eliminándose el H_2S por acción del $FeCl_3$, otros compuestos sulfurados siguen contribuyendo de manera mayoritaria al olor que se emite desde las operaciones de la línea de fangos. Se trata de los compuestos orgánicos volátiles sulfurados, como los mercaptanos, el dime-tilsulfuro (DMS) y el dimetildisulfuro (DMDS), que se producen principalmente por degradación anaerobia de la materia orgánica presente en el agua residual (WEF, 2017). Por tanto, eliminar solo el H_2S resulta en una reducción marginal del olor si



TABLA 2

PROPIEDADES TEXTURALES DE LOS CAG ESTUDIADOS.

Nota: CAG-0, muestra prístina; CAG-1, cabecera de pretratamiento; CAG-2, desarenado-desengrasado; CAG-3, espesamiento del fango; CAG-4, deshidratación del fango; D_{poro} , diámetro medio de poro; S_{BET} , superficie específica; S_{micro} , superficie de microporos; V_{micro} , volumen de microporos; y V_t , volumen total de poros.

Muestras	S_{BET} (m ² /g)	S_{micro} (m ² /g)	V_t (cm ³ /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	D_{poro} (nm)
CAG-0	406	236	0,229	0,180	2,26
CAG-1	36	-	0,041	0,012	4,54
CAG-2	156	63	0,097	0,049	2,48
CAG-3	336	229	0,191	0,170	2,28
CAG-4	328	169	0,191	0,145	2,33

los compuestos orgánicos de azufre son los dominantes.

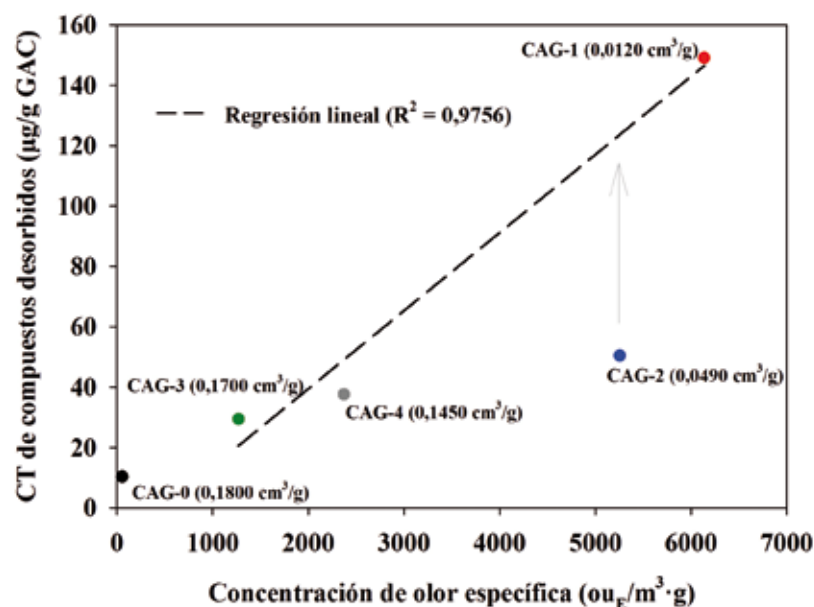
La **Tabla 2**, por su parte, muestra las propiedades texturales de los CAG objeto de estudio. En este sentido, se observan valores muy bajos de área superficial (S_{BET} y S_{micro}) y de volumen de poros (V_t y V_{micro}) para los adsorbentes relacionados con la desodorización en la línea de aguas, en comparación con el CAG-0 y los CAG de la línea fangos. También es importante destacar el relevante papel que juegan los microporos de los lechos adsorbentes en la desodorización, encontrándose casi totalmente ocupados en el caso del CAG-1. La ocupación de la microporosidad provoca un efecto inverso en el valor del diámetro medio de poro (D_{poro}), observándose un aumento desde los 2,26 nm del CAG-0 hasta los 4,54 y 2,48 nm de CAG-1 y CAG-2, respectivamente. Dichos valores confirman el cambio de textura del carbón original, de tal manera que de una naturaleza dual micromesoporosa se pasa a un carácter completamente mesoporoso tras la captación de los compuestos odoríferos, perdiendo prácticamente su microporosidad. En el caso de los carbones derivados de la línea de fangos (CAG-3 y CAG-4), los valores de área superficial y de

volumen de poros disminuyen solo de forma ligera con respecto a los del CAG-0, como consecuencia de una menor intensidad del proceso de emisión de compuestos químicos en las operaciones de la línea de fangos, lo que se relaciona, a su vez, con la disminución gradual de la carga orgánica biodegradable y volátil a medida que avanza el proceso de tratamiento en la EDAR. Por su parte, el tamaño medio de poro de CAG-3 y CAG-4 apenas es modificado frente

al original, observándose un ligero incremento a causa de la pérdida parcial de la microporosidad y el aumento relativo del carácter mesoporoso.

La cantidad, y también variedad, de compuestos emitidos en el tratamiento integral del agua residual es superior en las primeras etapas del proceso, tal como puede observarse en la **Figura 3** y la **Tabla 1** (atendiendo a C_Q , %), respectivamente. De acuerdo con la **Figura 3**, CAG-1 es el relleno que ha retenido una mayor masa de compuestos odoríferos ($\approx 150 \mu\text{g/g}$ CAG), mientras que en el extremo opuesto se encuentra CAG-3 ($\approx 30 \mu\text{g/g}$ CAG). En consonancia con ello, CAG-1 ha presentado los valores más bajos de volumen de microporo libre (V_{micro} , cm³/g), seguido de CAG-2, CAG-4 y CAG-3, destacando, por tanto, el importante papel que juega la microporosidad en el proceso de desodorización. Asimismo, es importante mencionar que el NH₃, que constituye una de las emisiones habituales en las EDAR (Lebrero *et al.*, 2011), no

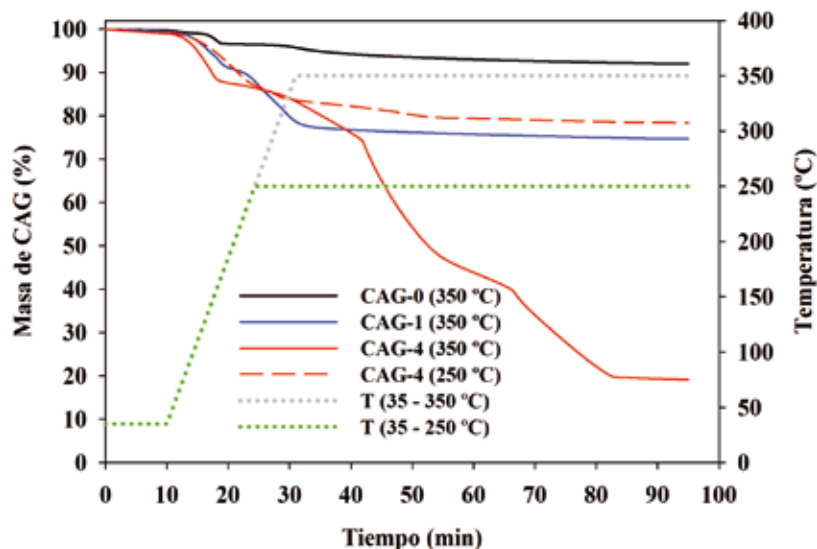
FIGURA 3. Relación entre la concentración total (CT) de compuestos desorbidos, el volumen de microporo (valores entre paréntesis) y la concentración de olor específica de los diferentes CAG.



ha sido cuantificado por limitaciones de los sistemas cromatográficos empleados. Por tanto, existe una subestimación en la concentración total (CT) de compuestos desorbidos. Este hecho cobra especial importancia en CAG-2, ya que este adsorbente procede de la desodorización en la etapa de desarenado-desengrasado, donde las reacciones de amonificación o formación de los grupos amino (-NH₂) o imino (-NH-) se intensifican debido a las condiciones de aerobiosis que tienen lugar durante la mencionada operación unitaria (Nguyen *et al.*, 2019).

Finalmente, y considerando lo anterior, tanto CAG-2 (por la presencia de los productos de la amonificación) como CAG-0 (por ser la muestra prístina), han sido excluidos de un modelo de regresión lineal simple ($R^2 = 0,9756$), que correlaciona directamente la CT de compuestos desorbidos y la concentración de olor específica ($ou_e/m^3 \cdot g$), es decir, la concentración de olor eliminada por unidad de masa de CAG (**Figura 3**). Además, la concentración de olor específica es inversamente proporcional al volumen de microporo determinado, de tal manera que a menor volumen de microporo mayor es la concentración de olor específica y viceversa. Por tanto, la concentración de olor específica también podría ser un indicador de la pérdida de la capacidad adsorbente del CAG. El problema descrito anteriormente en relación al amoníaco no tiene influencia en la concentración de olor específica determinada, pues esta variable no discrimina entre compuestos olorosos implicados. Además, es importante destacar que el NH₃ no es una de las mayores fuentes de olor en las EDAR, ya que presenta un mayor umbral de percepción en comparación con otros

FIGURA 4. Resultados del análisis termogravimétrico para CAG-0, CAG-1 y CAG-4.



compuestos emitidos habitualmente en este tipo de instalaciones como los CSV.

3.2. REGENERACIÓN DEL CAG PARA SU EMPLEO COMO LECHO ADSORBENTE

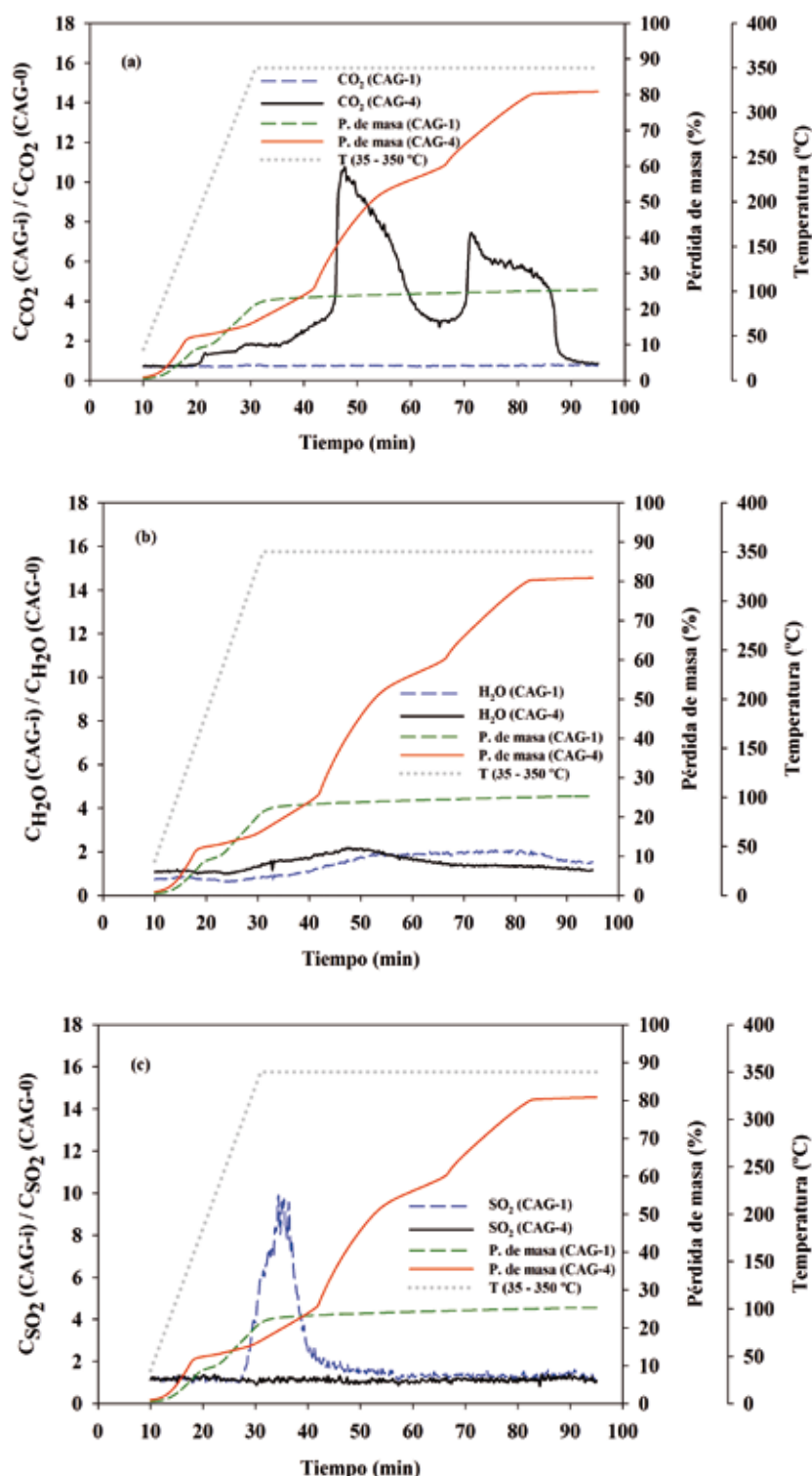
Una vez evaluada y caracterizada la emisión odorífera de la EDAR, se ha procedido al estudio de la regeneración térmica oxidativa del CAG. Para ello, y al objeto de establecer también comparaciones entre la regeneración de diferentes adsorbentes tras su uso, se han seleccionado dos carbones procedentes del control de olor de líneas de tratamiento distintas: CAG-1 (representativo de la línea de aguas), por ser el relleno que más H₂S ha retenido (5,63 µg/g CAG) y CAG-4 (línea de fangos), por ser ejemplo de la adsorción de COV (principalmente de azufre). En el proceso de regeneración térmica del CAG, la pérdida de masa y la capacidad de adsorción del carbón regenerado ofrecen la base principal para evaluar la validez del mencionado método (El Gamal *et al.*, 2018). La pérdida de masa viene determinada por la temperatura límite de regene-

ración, mientras que para evaluar la capacidad de adsorción del material regenerado se recurre a la determinación de su superficie específica (S_{BET}), parámetro principal relacionado con la actividad adsorbente.

En primer lugar, se ha determinado la temperatura límite de regeneración, en atmósfera oxidante, para los dos carbones estudiados, en función de los resultados del análisis termogravimétrico (ATG), los cuales se muestran en la **Figura 4**. Inicialmente, se ha propuesto una temperatura límite de 350 °C para ambos rellenos. Para CAG-1, la mencionada temperatura supone una pérdida de masa en torno al 25%. Dicha pérdida no resulta muy elevada si se tiene en cuenta que las pérdidas de masa oscilan entre el 5-15% cuando los CAG se regeneran térmicamente en atmósfera inerte (Chiu *et al.*, 2013). Sin embargo, en el caso de CAG-4, la pérdida de masa a 350 °C ha sido superior al 80%, lo que ha obligado a disminuir la temperatura límite de regeneración hasta 250 °C para este carbón, obteniéndose una pérdida de masa ligeramente inferior a la de CAG-1.



FIGURA 5. Cuantificación de CO₂ (a), H₂O (b) y SO₂ (c) con respecto a CAG-0 como resultado del acoplamiento ATG-MS. C_y (CAG-i) = ppm_v.



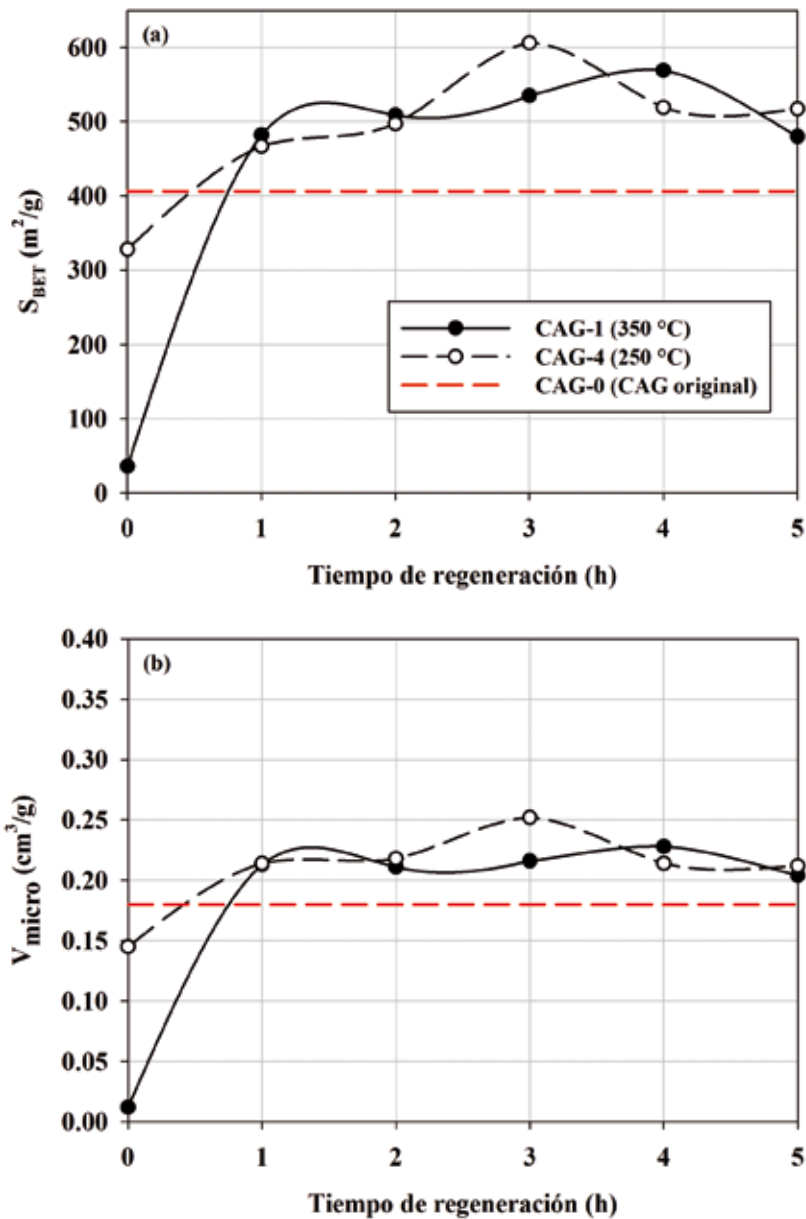
Gracias al acoplamiento ATG-MS, se ha comprobado que la combustión del carbón prima sobre la regeneración cuando CAG-4 se somete a 350 °C, lo que no es deseable por

la elevada pérdida de masa que se obtiene. Este hecho se pone de manifiesto en la **Figura 5a**, debido a la gran concentración de CO₂ detectada con respecto a la de CAG-0 (se to-

ma como referencia por ser la muestra prístina), bajo las mismas condiciones de operación. Además, se observa una tendencia casi paralela del CO₂ (**Figura 5a**) y el H₂O (**Figura 5b**) con respecto a la pérdida de masa de CAG-4 cuando esta comienza a incrementarse significativamente a consecuencia de la combustión del relleno. En la **Figura 5c**, por su parte, se detecta una importante liberación de SO₂ en el caso de CAG-1 (con respecto a CAG-0), lo que se debe principalmente a la oxidación del H₂S retenido por este relleno. Esta reacción, $2 \text{H}_2\text{S} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, tiene lugar entre 250-350 °C y es la principal causante de pérdida de masa en la regeneración de CAG-1. Por tanto, se puede decir que la regeneración de CAG-1 a una temperatura límite de 350 °C transcurre de forma adecuada, requiriéndose posteriormente un tratamiento final de la emisión de SO₂ antes mencionada.

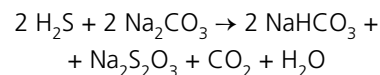
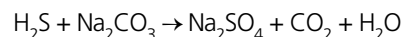
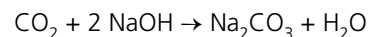
En segundo lugar, una vez determinadas las temperaturas límite para la regeneración oxidativa de CAG-1 (350 °C) y CAG-4 (250 °C), se han propuesto diferentes tiempos de regeneración con el objetivo de evaluar la capacidad de adsorción de los rellenos regenerados. De acuerdo con la **Figura 6a**, después del tratamiento térmico en flujo de aire, ambos CAG superan el valor de S_{BET} del carbón original para cualquiera de los tiempos de regeneración analizados (1-5 h). Además, se pueden establecer tiempos óptimos de regeneración, definiéndose como aquellos que maximizan el valor de la superficie específica. El objetivo de buscar un óptimo se debe a que una impregnación básica posterior de los carbones (de manera parcial o total) resulta en la disminución de la superficie disponible para la adsorción física y, por tanto, de retención

FIGURA 6. Propiedades texturales en función del tiempo de regeneración: S_{BET} (a) y V_{micro} (b).



de compuestos que se adsorban de tal manera (La Iglesia, 2016). En este contexto, el tiempo óptimo de regeneración se ha alcanzado antes para CAG-4 (3 h), lo que podría deberse a una combustión rápida de los COV adsorbidos físicamente, confiriendo además una mayor capacidad de adsorción al material en comparación con CAG-1. En el caso de este último, se ha requerido un mayor tiempo de regeneración (4h) para alcanzar un valor óptimo a la tempe-

ratura de 350 °C, lo que se encuentra relacionado con la adsorción química (quimisorción) de sulfuro de hidrógeno. Dicha quimisorción implica la formación de uniones fuertes entre las moléculas de adsorbato (H_2S) y el carbón activo impregnado (en este caso con NaOH). De esta manera, se consigue la reacción de los sulfuros en el gas para dar sustancias que quedan retenidas sin problema en el CAG. De un modo general, las reacciones son las siguientes (La Iglesia, 2016):



Finalmente, es importante destacar que todos los contaminantes gaseosos tienen diámetros moleculares inferiores a 2 nm, lo que significa que se adsorben preferentemente en los microporos del carbón activo (Carbotecnia, 2020). Por tanto, con el objetivo de estudiar la posible reutilización de los CAG regenerados en el proceso original (desodorización), se ha analizado paralelamente el volumen de microporo de los mismos a los tiempos de regeneración propuestos. Así, en la **Figura 6b** se comprueba que, tanto para CAG-1 como para CAG-4, los valores de volumen de microporo superan el valor de V_{micro} del CAG-0 para cualquiera de los tiempos de regeneración. Además, los V_{micro} se maximizan para los tiempos óptimos considerados anteriormente: 4 h en CAG-1 y 3 h en CAG-4. De esta manera, los resultados obtenidos demuestran que los carbones regenerados mantienen la porosidad del carbón activo original, basada en un sistema dual de microporos y mesoporos. Según esto, la EDAR mejoraría su actual contribución al desarrollo sostenible, reduciendo la disposición de residuos en vertedero y ahorrando recursos gracias a la posibilidad de regenerar el CAG mediante un proceso simple, rápido y de bajo coste.

4. CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes del presente trabajo son las siguientes:

- Las emisiones gaseosas de la EDAR objeto de estudio son eliminadas principalmente en los CAG



relacionados con la desodorización de la línea de aguas, que aporta el 98,86% de la emisión global de olor de la planta. En consonancia con ello, los rellenos mencionados (CAG-1 y CAG-2) son los que presentan mayor cantidad y variedad de compuestos odoríferos retenidos en el mismo tiempo de operación. Esta mayor retención de compuestos provoca una pérdida muy significativa de la microporosidad en CAG-1 y CAG-2, reduciéndose, con respecto al CAG prístino, en 93% y 73%, respectivamente.

- La concentración total de compuestos desorbidos y la concentración de olor específica han sido directamente correlacionadas a través de un modelo de regresión lineal simple ($R^2 = 0,9756$). Además, se ha comprobado que concentración de olor específica es inversamente proporcional al volumen de microporo determinado. Por tanto, dicha concentración podría ser un indicador de la pérdida de la capacidad adsorbente del CAG.

- En lo que a contribución odorífera se refiere, los compuestos sulfurados son los que más contribuyen al olor total ($C_o \approx 61-97\%$), independientemente de la operación unitaria que se tenga en cuenta, incluyendo la reducción del H_2S por la acción del cloruro férrico.

- La regeneración térmica oxidativa del CAG procedente del control de olores en EDAR es un método simple y adecuado para su valorización, obteniéndose un carbón susceptible de ser empleado nuevamente como lecho desodorizante. Así, para los tiempos óptimos de regeneración, se han alcanzado valores de S_{BET} de 569 y 606 m^2/g para CAG-1 y CAG-4, respectivamente, superando de forma considerable el valor de 406 m^2/g de la muestra prístina. Lo mismo ha sucedido para el V_{micro} , obteniéndose

se mayores valores (0,228 cm^3/g en CAG-1 y 0,252 cm^3/g en CAG-4) con respecto a CAG-0 (0,180 cm^3/g). Finalmente, dado que se han requerido menores temperaturas de operación (250-350 $^{\circ}C$) que en la pirólisis convencional y no se ha utilizado un gas inerte de elevado coste, la regeneración térmica oxidativa constituiría un método económico para regenerar el CAG usado en las EDAR.

5. AGRADECIMIENTOS

Al personal de Emasesa, por su constante y amable colaboración para hacer realidad el presente trabajo. A los organismos financiadores de esta investigación: Ministerio de Educación, Cultura y Deporte (beca FPU/2016), Ministerio de Economía, Industria y Competitividad, Agencia Estatal de Investigación y Fondo Europeo de Desarrollo Regional (proyecto CTM2017-88723-R), Consejería de Economía, Conocimiento, Empresas y Universidad de la Junta de Andalucía (proyecto UCO-FEDER-1262384-R) y Asociación Chelonia (proyecto Mares Circulares). Al Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química de la Universidad de Córdoba, por ceder sus instalaciones de investigación.

Bibliografía

- [1] Bylinski, H.; Aszyk, J.; Kubica, P.; Szopinska, M.; Fudala-Ksiazek, S.; Namiesnik, J. (2019). Differences between selected volatile aromatic compound concentrations in sludge samples in various steps of wastewater treatment plant operations. *J. Environ. Manag.*, núm. 249, 109426. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109426>.
- [2] Carbotecnia (2020). ¿Qué tipo de carbón activado es el más adecuado para purificar aire y gases? [www document]. URL: <https://www.carbotecnia.info/encyclopedia/que-es-el-carbon-activado/> (accessed 2.25.20).
- [3] Chen, Y.; Zhu, Y.; Wang, Z.; Li, Y.; Wang, L.; Ding, L.; Gao, X.; Ma, Y.; Guo, Y. (2011). Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process - A review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, núm. 163, págs. 39-52. <https://doi.org/10.1016/J.CIS.2011.01.006>.
- [4] Chiu, C.A.; Hristovski, K.; Huling, S.; Westerhoff, P. (2013). *In situ* regeneration of saturated granular activated carbon by an

iron oxide nanocatalyst. *Water Res.*, núm. 47, págs. 1.596-1.603. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.12.021>.

[5] Easter, C.; Witherspoon, J.; Voigt, R.; Cesca, J. (2008). An odor control master planning approach to public outreach programs. *Pap. Present. 3rd IWA Int. Conf. Odour VOCs*, Barcelona, Spain.

[6] El Gamal, M.; Mousa, H.A.; El-Naas, M.H.; Zacharia, R.; Judd, S. (2018). Bio-regeneration of activated carbon: A comprehensive review. *Sep. Purif. Technol.*, núm. 197, págs. 345-359. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.015>.

[7] EN 13725, 2003. *Air Quality - Determination of Odour Concentration by Dynamic Olfactometry*. European Committee for Standardization, Brussels.

[8] European Parliament and Council, 2018. Directive (EU) 2018/850 of the European Parliament and of the Council of 30 May 2018 amending Directive 1999/31/EC on the landfill of waste. Brussels.

[9] Gebicki, J.; Bylinski, H.; Namiesnik, J. (2016). Measurement techniques for assessing the olfactory impact of municipal sewage treatment plants. *Environ. Monit. Assess.*, núm. 188, págs. 1-15. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-5024-2>.

[10] La Iglesia, J. (2016). Desodorización. Módulo gestión de aguas residuales y reutilización [www document]. URL: <https://www.eoi.es/es/file/51128/download?token=hCWCPBqd> (accessed 2.24.20).

[11] Lebrero, R.; Bouchy, L.; Stuetz, R.; Muñoz, R. (2011). Odor assessment and management in wastewater treatment plants: a review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, núm. 41, págs. 915-950. <https://doi.org/10.1080/10643380903300000>.

[12] Muñoz, R. (2010). Oxidación biológica. En: Muñoz, R.; Lebrero, R.; Estrada, J.M. (Eds.), *Caracterización y gestión de olores en estaciones depuradoras de aguas residuales*. Gráficas Germinal, Valladolid, págs. 127-140.

[13] Nagata, Y. (2003). Odor measurement review, measurement of odor threshold by triangle odor bag method. *Minist. Environ. Gov. Japan*, págs. 122-123.

[14] Nguyen, T.K.L.; Ngo, H.H.; Guo, W.; Chang, S.W.; Nguyen, D.D.; Nghiem, L.D.; Liu, Y.; Ni, B.; Hai, F. (2019). Insight into greenhouse gases emissions from the two popular treatment technologies in municipal wastewater treatment processes. *Sci. Total Environ.*, núm. 671, págs. 1.302-1.313. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.386>.

[15] Orzi, V.; Scaglia, B.; Lonati, S.; Riva, C.; Boccasile, G.; Alborali, G.L.; Adani, F. (2015). The role of biological processes in reducing both odor impact and pathogen content during mesophilic anaerobic digestion. *Sci. Total Environ.*, núm. 526, págs. 116-126. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.038>.

[16] Sabio, E.; González, E.; González, J.; González-García, C.; Ramiro, A.; Gañán, J. (2004). Thermal regeneration of activated carbon saturated with p-nitrophenol. *Carbon N.Y.*, núm. 42, págs. 2.285-2.293. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2004.05.007>.

[17] VDI guideline 3880, 2011. *Olfactometry - Static Sampling*. Beuth Verlag GmbH, Berlin, págs. 10.772, n.d.

[18] Water Environment Federation (2017). *Liquid stream fundamentals: odor management and control* [Fact Sheet] [www document]. URL: https://www.wef.org/globalassets/assets-wef/direct-download-library/public/03---resources/wsec-2017-fs-028-liquid-stream-fundamentals--odor-control_final.pdf (accessed 3.11.20).