

Pirólisis a baja temperatura para la valorización de fangos de EDAR en el marco de una economía circular

Se ha realizado un estudio de valorización de fangos de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) mediante técnicas de pirólisis a baja temperatura, poniendo de manifiesto la evolución en la composición elemental de las fracciones obtenidas en el proceso y condiciones ensayadas, así como el aprovechamiento energético conseguido. Los ensayos, a 350 °C y 450 °C, muestran un mayor porcentaje de carbono en las muestras pirolizadas a 350 °C, disminuyendo el poder calorífico de los productos obtenidos conforme se incrementaban las condiciones. El bioaceite de mayor poder calorífico fue el obtenido tras el tratamiento más sencillo ensayado. El elevado contenido en calcio, magnesio y potasio de los *biochars* los hace especialmente útiles como alcalinizantes de suelos ácidos, como los depósitos mineros abandonados. Así mismo, la presencia de estruvita les da un valor añadido como fertilizante agrícola, respetuoso con el medio ambiente. Se propone ensayar con temperaturas de pirólisis inferiores, con el fin de contrastar el rendimiento de productos con un menor consumo energético.

Palabras clave

Biochar, economía circular, fangos, pirólisis, temperatura.

LOW TEMPERATURE PYROLYSIS FOR THE VALORISATION OF WWTP SLUDGE IN THE FRAMEWORK OF A CIRCULAR ECONOMY

A study was carried out to valorise WWTP sludge using low temperature pyrolysis techniques, demonstrating the evolution in the elemental composition of the fractions obtained in the process and conditions tested, as well as the energy use achieved. The tests, at 350 °C and 450 °C, show a higher percentage of carbon in the pyrolysed samples at 350 °C, decreasing the calorific value of the products obtained as the conditions increased. The bio-oil with the highest calorific value was obtained after the simplest treatment tested. The high calcium, magnesium and potassium content of bio-chars makes them especially useful as alkalinizing acidic soil, such as abandoned mining deposits. Likewise, the presence of struvite gives them an added value as agricultural fertilizer, respectful of the environment. It is proposed to test with lower pyrolysis temperatures, in order to contrast the performance of products with lower energy consumption.

Keywords

Biochar, circular economy, sludge, pyrolysis, temperature.

Joaquín López-Castellanos

doctor, licenciado en Ciencias Biológicas, técnico de Investigación en el Centro Tecnológico de la Energía y el Medio Ambiente (Cetenma)

Andrés Lara Guillen

doctor, ingeniero químico, responsable del Área de Medio Ambiente en el Centro Tecnológico de la Energía y el Medio Ambiente (Cetenma)

Javier Bayo Bernal

doctor, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental del Área de Tecnologías del Medio Ambiente de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Caminos, Canales y Puertos y de Ingeniería de Minas de la Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT)

Sonia Olmos Espinar

grado en Ingeniería Civil, doctorando de la Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT)



1. INTRODUCCIÓN

La pirólisis es una tecnología alternativa para la gestión y valorización de residuos, que puede definirse como eficiente y limpia, pues consigue recuperar compuestos de elevado valor energético y reducir el volumen del residuo original a tratar (Chen *et al.*, 2014). Se trata de un proceso de descomposición térmica en ausencia de oxígeno, que origina como productos finales un biogás, un bioaceite y un residuo carbonoso denominado *biochar*, todos ellos con un uso final potencial que puede modularse variando las condiciones del proceso (Tian *et al.*, 2011).

Puesto que el principal objetivo de la economía circular es reducir el uso de recursos naturales, manteniendo el valor añadido de cada producto el mayor tiempo posible (Smol *et al.*, 2015), el aprovechamiento máximo de los fangos de depuradora a través de la pirólisis a baja temperatura se identifica como una nueva oportunidad de crecimiento económico, que limita el impacto medioambiental que supone el uso desmesurado de recursos naturales y lucha contra el cambio climático.

El presente trabajo muestra un estudio preliminar de pirólisis a baja temperatura (350 °C y 450 °C) aplicada a fangos de depuradora, con diferentes rampas de calentamiento y tiempo de pirólisis, analizando las características fisicoquímicas de los productos obtenidos para la optimización final del proceso.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Los ensayos de pirólisis se realizaron en el Centro Tecnológico de la Energía y del Medio Ambiente (Cetenma), ubicado en la ciudad de Cartagena (Región de Murcia). En total se procesaron 16 muestras con dos tratamientos diferentes de temperatura de pirólisis (350 °C y 450 °C), dos tipos distintos de rampas de calentamiento (5 °C/min y 20 °C/min) y dos tiempos de pirólisis (1 h y 3 h), en un reactor PARR 4568-HT-FG-HC de 600 mL de capacidad y una temperatura máxima de trabajo de 500 °C. El fango, mezcla de primario y secundario, procedía de la EDAR municipal Cabezo Beaza de Cartagena, previamente secado en estufa a 60 °C. De esta forma, se trataba en el pirolizador, obteniendo

un residuo mezcla de líquido y sólido, denominado pirolizado o alquitrán.

Posteriormente, este residuo se introducía en un horno termogravimétrico, obteniendo una fracción final denominada residuo seco o *biochar*. El análisis termogravimétrico acoplado al detector de espectrometría de masas (TGA-MS) permitió investigar la evolución térmica de los productos de descomposición de las diferentes fracciones de fango estudiadas. Para ello se contó con el dispositivo TGA/DSC 1HT (Mettler-Toledo, Schwerzenbach, Suiza). La composición elemental semicuantitativa se obtuvo por medio de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X de dispersión por longitud de onda, S4 Pioneer WDXRF (Bruker AXS, Berlín, Alemania) en el SAIT de la Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT). Las fases minerales se identificaron por difracción de rayos X de polvo (XRD), utilizando un instrumento Bruker D8 Advance (Bruker AXS, Berlín, Alemania), también en el SAIT (UPCT).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las principales características del fango digerido de partida y de los diferentes tratamientos de pirólisis realizados se muestran en la **Tabla 1**.

El porcentaje de carbono en las muestras pirolizadas varió desde un 15,1%, para *biochar* obtenido a 350 °C durante 3 h, con rampa de calentamiento de 20 °C/min, hasta un máximo de un 44,0% para el alquitrán conseguido a 350 °C durante 3 h con rampa de 5 °C/min. El contenido en hidrógeno osciló entre el 0,5 y el 5,7%, el de nitrógeno entre el 0,5 y el 8,6%, y el de azufre entre el 1,2 y el 1,9%. En cuanto a los poderes caloríficos superior (PCS) e inferior (PCI) se observa que ambos disminuyen con el incremento en las condiciones de trabajo, siendo siempre inferiores en el *biochar* que en el alquitrán inicial, tal y como se muestra en la **Figura 1**.

En el caso del *biochar*, en las condiciones más extremas de trabajo (450 °C, 20 °C/min, 3 h), carece por completo de PCI, siendo el PCS de apenas 37 cal/g. El valor del PCS del fango de partida, de 4.430 cal/g, es similar al encontrado por otros autores en muestras tam-

» Este trabajo muestra un estudio preliminar de pirólisis a baja temperatura (350 °C y 450 °C) aplicada a fangos de depuradora, con diferentes rampas de calentamiento y tiempo de pirólisis, analizando las características fisicoquímicas de los productos obtenidos para la optimización final del proceso

TABLA 1

CARACTERÍSTICAS Y COMPOSICIÓN DEL FANGO DE PARTIDA, ALQUITRÁN (A) Y BIOCHAR (B) GENERADOS A DOS TEMPERATURAS DIFERENTES Y DISTINTOS TIEMPOS DE PIROLIZADO. NOTA: * EL PORCENTAJE DE OXÍGENO SE HA OBTENIDO POR DIFERENCIA; PCI = PODER CALORÍFICO INFERIOR; PCS = PODER CALORÍFICO SUPERIOR.

| Característica | Fango | 350° | | | | | | | | 450 °C | | | | | | | |
|----------------|-------|----------|-------|---------|-------|-----------|-------|---------|------|----------|------|---------|------|-----------|------|---------|------|
| | | 5 °C/min | | | | 20 °C/min | | | | 5 °C/min | | | | 20 °C/min | | | |
| | | 1 hora | | 3 horas | | 1 hora | | 3 horas | | 1 hora | | 3 horas | | 1 hora | | 3 horas | |
| | | A | B | A | B | A | B | A | B | A | B | A | B | A | B | A | B |
| C (%) | 35,6 | 42,3 | 33,6 | 44,0 | 35,5 | 42,7 | 35,6 | 40,3 | 15,1 | 35,8 | 16,2 | 33,7 | 22,2 | 33,5 | 15,6 | 33,5 | 16,3 |
| H (%) | 5,1 | 5,7 | 2,3 | 4,1 | 1,6 | 5,5 | 2,1 | 5,5 | 1,6 | 5,0 | 0,9 | 3,8 | 0,5 | 4,4 | 0,8 | 3,8 | 0,9 |
| N (%) | 4,6 | 7,0 | 5,8 | 5,8 | 6,1 | 7,1 | 6,0 | 6,6 | 5,2 | 7,4 | 2,8 | 8,3 | 0,5 | 8,6 | 2,9 | 8,2 | 2,9 |
| S (%) | 1,3 | 1,3 | 1,4 | 1,6 | 1,5 | 1,5 | 1,3 | 1,3 | 1,5 | 1,4 | 1,5 | 1,4 | 1,9 | 1,2 | 1,5 | 1,4 | 1,3 |
| O (%)* | 31,9 | 18,3 | 15,5 | 19,0 | 6,8 | 17,7 | 15,2 | 20,3 | 17,7 | 23,0 | 23,8 | 22,0 | 20,4 | 24,3 | 24,1 | 23,3 | 13,9 |
| Cenizas (%) | 21,5 | 25,4 | 41,4 | 25,5 | 48,5 | 25,5 | 39,8 | 26,0 | 58,9 | 27,4 | 54,8 | 30,8 | 54,5 | 28,0 | 55,1 | 29,8 | 64,7 |
| PCI (cal/g) | 4.156 | 4.098 | 1.230 | 4.368 | 931 | 4.302 | 2.312 | 4.258 | 735 | 3.526 | 317 | 3.222 | 206 | 2.764 | 472 | 2.623 | -10 |
| PCS (cal/g) | 4.430 | 4.405 | 1.351 | 4.590 | 1.018 | 4.598 | 2.427 | 4.553 | 823 | 3.793 | 367 | 3.428 | 231 | 3.002 | 514 | 2.828 | 37 |

bién procedentes de fangos de depuradoras urbanas, como es el caso de Domínguez *et al.* (2006), que hablan de 3.987 cal/g.

A su vez, este valor es similar al que tienen combustibles convencionales y no convencionales, como el carbón de bajo rango, el papel, la madera o el licor negro

obtenido de convertir la madera en pasta de celulosa mediante proceso Kraft (Perry, 1984).

La **Figura 2** muestra la evolución de cada uno de los productos obtenidos en la etapa final tras la termogravimetría (*biochar* y *bioaceite*) y respecto al alquitrán o pirolizado de partida (alquitrán y gas).

FIGURA 1. Evolución del PCS y PCI de (a) alquitrán y (b) *biochar*, obtenidos tras el proceso de pirolizado en las diferentes condiciones de trabajo.

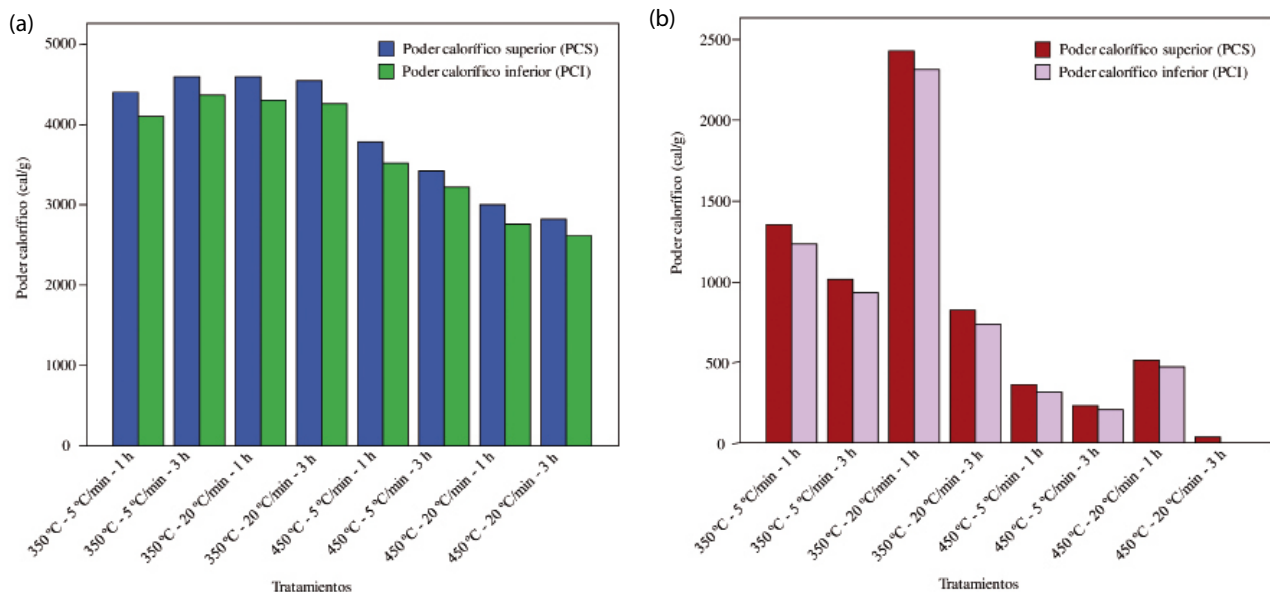
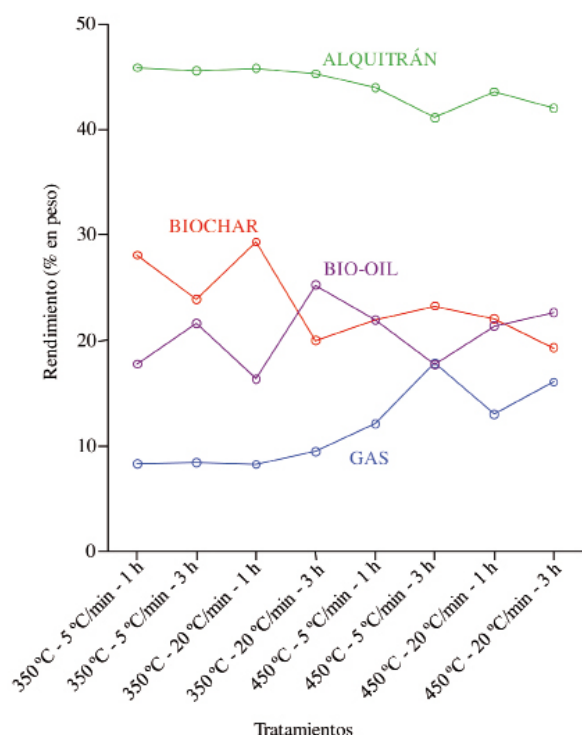




FIGURA 2. Rendimientos (% en peso) en la obtención de los distintos productos tras el tratamiento último de termogravimetría.



El mejor rendimiento, o punto crítico del proceso, en referencia a la obtención de un bioaceite, estuvo en la pirólisis realizada a 350 °C durante 3 h, con una rampa de calentamiento de 20 °C/min. Con este tratamiento, se observó el mayor porcentaje de producción de bioaceite. Por ello, cabría la posibilidad de probar temperaturas más bajas de pirólisis, manteniendo la rampa de calentamiento y el tiempo, para contrastar el rendimiento de productos frente a lo obtenido en estos en-

sayos, con un menor consumo aún de energía. Recientemente, Kantarli *et al.* (2016), en un proceso de licuefacción hidrotérmica realizado con heces procedentes de aves de corral, encontraron el mayor rendimiento a temperaturas comprendidas entre los 200 °C y 225 °C.

La **Tabla 2** muestra la composición elemental, en porcentaje en peso, y los poderes caloríficos inferior y superior de los distintos bioaceites generados en los 8 tratamientos seguidos.

A pesar de que la muestra pirolizada a 350 °C durante 3 h, con una rampa de temperaturas de 20 °C/min, fue la que dio mayor porcentaje de bioaceite, este no fue el de mayor poder calorífico, que por el contrario lo obtuvo el generado con el tratamiento más sencillo de los ensayados. Por ello, hay que insistir una vez más en la necesidad de probar estos procesos de pirólisis a menores temperaturas de las testadas en este estudio inicial. Kantarli *et al.* (2016) encontraron un PCS de 38,2 MJ/kg para residuos de gallinácea que siguieron un proceso de licuefacción hidrotérmica a 325 °C, similar a los 38,6 MJ/kg encontrados en este estudio para el primer tratamiento.

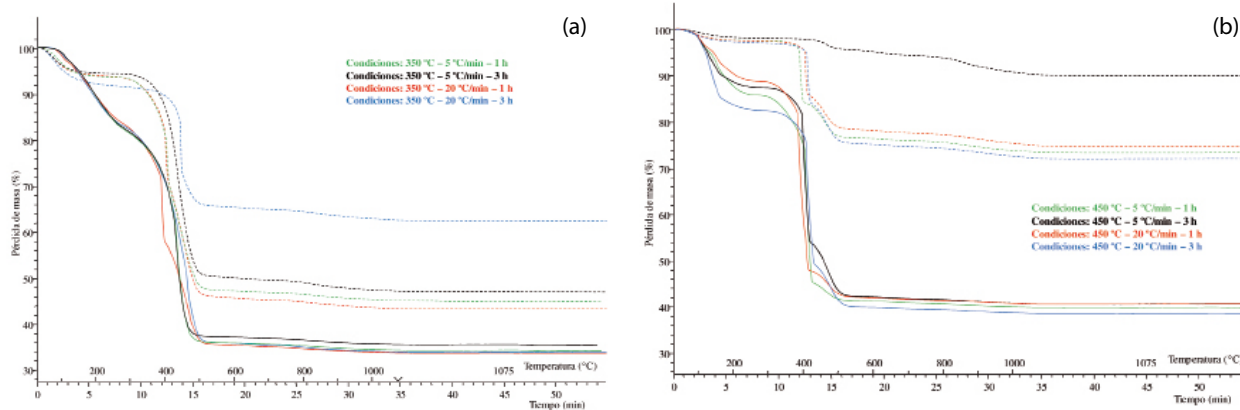
El análisis termogravimétrico mostró el mayor porcentaje de pérdida de masa en la segunda etapa (**Figura 3**), asociada fundamentalmente a la pérdida de peso por la degradación térmica de hidratos de carbono y lípidos (Nasri *et al.*, 2014). Así mismo, las temperaturas iniciales de esta segunda etapa fueron superiores para las muestras tratadas a 450 °C que para las de 350 °C. La principal razón para este incremento podría explicarse por la baja capacidad de conducción del calor que tiene el fango, lo que origina un gradiente transversal de temperatura en el mismo, que a temperatura de pirólisis más baja puede asumirse lineal.

TABLA 2

ANÁLISIS ELEMENTAL DEL BIOACEITE PRODUCIDO EN LOS OCHO TRATAMIENTOS DE PIRÓLISIS REALIZADOS AL FANGO. NOTA: * EL PORCENTAJE DE OXÍGENO SE HA OBTENIDO POR DIFERENCIA; PCI = PODER CALORÍFICO INFERIOR; PCS = PODER CALORÍFICO SUPERIOR.

| Tratamiento | C | H | N | S | O* | PCI (cal/g) (MJ/kg) | PCS (cal/g) (MJ/kg) |
|--------------------------|------|------|------|-----|------|---------------------|---------------------|
| 350 °C - 5 °C/min - 1 h | 55,9 | 11,2 | 8,9 | 1,1 | 22,9 | 8.632 (36,1) | 9.232 (38,6) |
| 350 °C - 5 °C/min - 3 h | 53,4 | 6,9 | 5,4 | 1,7 | 32,6 | 8.166 (34,2) | 8.538 (35,7) |
| 350 °C - 20 °C/min - 1 h | 55,5 | 11,5 | 9,1 | 1,7 | 22,2 | 7.871 (32,9) | 8.490 (35,5) |
| 350 °C - 20 °C/min - 3 h | 60,4 | 8,5 | 7,8 | 1,1 | 22,2 | 7.046 (29,5) | 7.504 (31,4) |
| 450 °C - 5 °C/min - 1 h | 55,5 | 9,0 | 12,1 | 1,3 | 22,1 | 6.743 (28,2) | 7.228 (30,2) |
| 450 °C - 5 °C/min - 3 h | 74,8 | 8,2 | 18,5 | 0,8 | 0 | 7.150 (29,9) | 7.591 (31,8) |
| 450 °C - 20 °C/min - 1 h | 51,9 | 8,2 | 14,6 | 0,9 | 24,4 | 5.131 (21,5) | 5.571 (23,3) |
| 450 °C - 20 °C/min - 3 h | 48,2 | 6,3 | 12,7 | 1,5 | 31,3 | 4.696 (19,6) | 5.036 (21,1) |

FIGURA 3. Curvas termogravimétricas correspondiente al pirolizado del fango (líneas continuas) y al residuo seco tras horno termogravimétrico (líneas discontinuas) para las condiciones de trabajo: temperatura de pirólisis a 350 °C (a) y a 450 °C (b) y diferentes rampas de temperaturas y tiempos de pirólisis.



Los resultados del análisis elemental en porcentaje para todas las muestras (**Figura 4**) revelaron que el constituyente principal fue el calcio, seguido del fósforo, silicio y magnesio (Bayo *et al.*, 2015). Esta composición hace de estas fracciones un material especialmente útil para su reutilización en construcción.

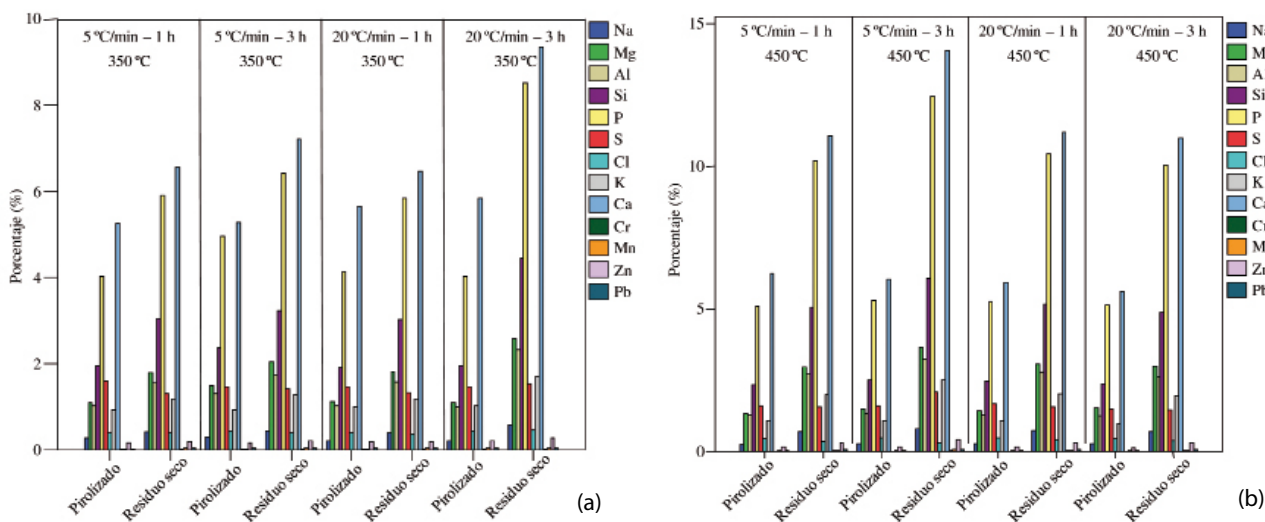
En cuanto a sólidos cristalinos o fases minerales, se observó un predominio de la estruvita en las muestras tratadas con mayor rampa de temperaturas (20 °C/min), pirolizadas durante 1 h (20 % de estruvita) y 3 h (29 % de estruvita), aunque este mineral apareció también en los otros dos tratamientos. Este mineral tiene un valor comercial añadido como fertilizante agrícola, respetuoso con el medio ambiente y que puede hacerlo más atractivo que otros fertilizantes comerciales, por la pre-

sencia adicional de magnesio en su composición (Sinha *et al.*, 2014). En cambio, en las muestras procesadas a 450 °C, el componente principal en la mayoría de ellas fue una tiopiranona, con un amplio espectro de actividad farmacológica (Shyshkina *et al.*, 2011), aunque para su empleo sería necesario el aislamiento y extracción de entre el conjunto de estructuras cristalinas y amorfas que forman parte de las muestras.

4. CONCLUSIONES

Los ensayos de pirólisis a baja temperatura de fangos de depuración han mostrado una disminución del poder calorífico con el incremento en las condiciones de trabajo, y un mayor porcentaje de bioaceite para la temperatura más baja ensayada, por lo que se propone en-

FIGURA 4. Contenido elemental de las muestras procesadas a 350 °C (a) y 450 °C (b).





sayar con temperaturas de pirólisis más bajas en futuras experiencias, manteniendo la rampa de calentamiento y el tiempo de pirólisis.

No obstante, el elevado porcentaje en nitrógeno en cualquiera de los bioaceites obtenidos haría necesaria su reducción antes de cualquier uso como combustible. El mayor porcentaje de carbono se obtuvo en las muestras pirolizadas a más baja temperatura, con un incremento de un 23,6 % respecto del fango original. Los fangos pirolizados a 350 °C inician la segunda etapa de pérdida de peso en termogravimetría a menor temperatura que los pirolizados a 450 °C, hecho que puede explicarse por la baja capacidad de conducción del calor que tiene el fango, que crea un gradiente transversal de temperaturas.

El elevado contenido en calcio, magnesio y potasio de los *biochars* los hace especialmente útiles como alcalinizantes de suelos ácidos, como es el caso de depósitos mineros abandonados, y la presencia del mineral estruvita los hacen más atractivos que otros fertilizantes comerciales. Los altos niveles de ceniza obtenidos para el *biochar* lo clasifican como un combustible de baja graduación, con bajo poder calorífico, siendo siempre mayor el del alquitrán de pirólisis en igualdad de condiciones de tratamiento. Este hecho apoya, de nuevo, la experimentación con pirólisis a temperaturas más bajas.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el trabajo y la colaboración de personal de la EDAR Cabezo Beaza en la recogida de las muestras de fangos.

Bibliografía

- [1] Bayo, J.; López-Castellanos J.; Martínez-García, R.; Alcolea, A.; Lardín, C. (2015). Hydrocyclone as a cleaning device for anaerobic sludge digesters in a wastewater treatment plant. *Journal of Cleaner Production*, núm. 87, págs. 550-557.
- [2] Chen, T.; Zhang, Y.; Wang, H.; Lu, W.; Zhou, Z.; Zhang, Y.; Ren, L. (2014). Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. *Bioresource Technology*, núm. 164, págs. 47-54.
- [3] Domínguez, A.; Menéndez, J.A.; Inguanzo, M.; Pis, J.J. (2006). Production of bio-fuels by high temperature pyrolysis of sewage sludge using conventional and microwave heating. *Bioresource Technology*, núm. 97, págs. 1.185-1.193.
- [4] Kantarli, I.C.; Kabadayi, A.; Ucar, S.; Yanik, J. (2016). Conversion of poultry wastes into energy feedstocks. *Waste Management*, núm. 56, págs. 530-539.
- [5] Nasri, N.S.; Hamza, U.D.; Ismail, S.N.; Ahmed, M.M.; Mohsin, R. (2014). Assessment of porous carbons derived from sustainable palm solid waste for carbon dioxide capture. *Journal of Cleaner Production*, núm. 71, págs. 148-157.
- [6] Perry, R.H. (1984). *Perry's Chemical Engineers Handbook*. McGraw Hill, New York, USA.
- [7] Shyshkina, O.O.; Popov, K.S.; Gordivska, O.O.; Tkachuk, T.M.; Kovalenko, N.V.; Volovnenko, T.A.; Volovenko, Y.M. (2011). Synthesis and chemical properties of cyclic-keto sulfones (review). *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, núm. 47, págs. 923-945.
- [8] Smol, M.; Kulczycka, J.; Henclik, A.; Gorazda, K.; Wzorek, Z. (2015). The possible use of sewage sludge ash (SSA) in the construction industry as a way towards a circular economy. *Journal of Cleaner Production*, núm. 95, págs. 45-54.
- [9] Tian, Y.; Zuo, W.; Ren, Z.; Chen, D. (2011). Estimation of a novel method to produce bio-oil from sewage sludge by microwave pyrolysis with the consideration of efficiency and safety. *Bioresource Technology*, núm. 102(2), págs. 2.053-2.061.

CONSULTE OTROS ARTÍCULOS
TÉCNICOS, REPORTAJES Y
DEMÁS INFORMACIONES
DEL SECTOR DEL AGUA
EN NUESTRA WEB:
WWW.TECNOAQUA.ES