

### O.4.3. Aplicación de la carbonización hidrotermal para la valorización de residuos

M.A. de la Rubia\*, E. Díaz, E. Gómez-Herrero, J. Manzano, J.D. Marín-Batista, I.F. Mena, A. Polo, M. Tobajas, J.A. Villamil, J.J. Rodríguez, A.F. Mohedano

Sección departamental de Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Madrid. Campus de Cantoblanco, C.P.28049 – Madrid

[angeles.delarubia@uam.es](mailto:angeles.delarubia@uam.es)

#### Resumen

El objetivo del proyecto se centra en el desarrollo de adsorbentes y catalizadores de carbón activo obtenido a partir de diferentes residuos (lodos secundarios de EDAR deshidratados (LSD) y desechos agroindustriales) mediante su carbonización hidrotermal (HTC) y su posible activación. En los estudios de HTC se han optimizado la temperatura y tiempo de reacción para conseguir un adecuado grado de carbonización y rendimiento del proceso. El desarrollo de porosidad en los hidrochar (HC) obtenidos se ha realizado mediante el empleo de agentes activantes tanto químicos ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{KOH}$ ) como físicos (aire) alcanzándose superficies específicas superiores a los  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$  con HC obtenido a partir de pepitas de uva y huesos de aceituna sometidos a HTC a  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  y activado posteriormente con  $\text{KOH}$  a  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  (ratio másico 3:1,  $\text{KOH}/\text{HC}$ ). Los materiales obtenidos se emplean como adsorbentes y soportes catalíticos en tratamientos avanzados de aguas residuales con contaminantes emergentes, obteniéndose resultados satisfactorios en la adsorción de líquidos iónicos y en su eliminación mediante reacciones de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno (CWPO), en las que se han empleado catalizadores de  $\text{Fe}/\text{HC}$ , los cuales han mostrado elevada estabilidad en condiciones de reacción ( $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH } 3$ ). Además, se ha estudiado la valorización de la fracción líquida generada en el proceso HTC (FL) de LSD mediante digestión anaerobia: como sustrato único ( $180 \text{ mL CH}_4/\text{g DQO}_{\text{ad}}$ ) y mediante codigestión con fango primario de EDAR en discontinuo ( $248 \text{ mL CH}_4/\text{g DQO}_{\text{ad}}$ ) y en semicontinuo ( $172 \text{ mL CH}_4/\text{g DQO}_{\text{ad}}$ ), aumentando así el rendimiento energético global del proceso.

**Palabras Clave:** carbonización hidrotermal (HTC), catalizadores, digestión anaerobia, residuos biomásicos, tratamiento de aguas residuales.

#### Introducción

La carbonización hidrotermal (HTC) es un proceso termoquímico mediante el cual se puede convertir un residuo orgánico con alta humedad en un producto sólido rico en carbono (hidrochar (HC)) con un poder calorífico mayor que el del biochar producido a partir de carbonización convencional a temperaturas similares (Kambo y Duta, 2015). Este proceso térmico se realiza a temperaturas relativamente bajas ( $180\text{-}375 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y presión autogenerada, convirtiéndose en una opción atractiva para la valorización de distintos tipos de residuos. El producto de HTC se puede separar en una fracción sólida y otra líquida. La fracción sólida contiene una mayor proporción de C y menor de O que la biomasa de partida, como consecuencia de las reacciones de deshidratación y descarboxilación que tienen lugar, y un bajo contenido en cenizas derivado de la liberación de los componentes inorgánicos a la fase líquida durante el proceso (Fang et al., 2018). El HC obtenido puede utilizarse como combustible sólido, enmienda de suelo, material para la fabricación de supercondensadores, adsorbente o soporte catalítico, siendo en estos dos últimos casos habitual someter el hidrochar a activación química o física para mejorar las propiedades texturales del sólido (Ravi y Vadukumpully, 2016). En la fracción líquida de HTC (FL) queda un remanente de al menos el 15% del C inicial (Broch et al., 2014) por lo que puede usarse como fuente potencial de productos químicos o combustibles, o valorizarlo mediante digestión anaerobia (de la Rubia et al., 2018; Qiao et al., 2011; Villamil et al., 2018; Wirth et al., 2015).

El trabajo se centra en la valorización de residuos carbonosos (lodos secundarios de EDAR (LSD), pepitas de uva (GS) y huesos de aceituna (OS)) mediante el proceso de HCT y posterior activación de la fracción sólida (HC) con el fin de obtener materiales carbonosos con aplicación como adsorbentes o catalizadores en procesos avanzados de tratamiento de aguas. Por otro lado, la carbonización hidrotermal de LDS y la posterior codigestión anaerobia de la fracción líquida generada con lodo primario (LP) puede proporcionar una solución potencial que permita la integración de HTC en el esquema de procesamiento de lodos en una EDAR. La Fig. 1 muestra una propuesta de diagrama de flujo para este enfoque. Para ello se han llevado a cabo distintos estudios de digestión anaerobia, inicialmente de la FL de LSD como sustrato único y posteriormente mediante codigestión con LP en modos discontinuo y semicontinuo.



Fig. 1. Integración de HTC de lodo secundario deshidratado en el esquema de tratamiento de lodos de una EDAR.

## Materiales y Métodos

**Carbonización hidrotermal.** LSD (85% de humedad) procedente de un biorreactor de membrana que trata aguas residuales de una industria cosmética (Madrid), GS (22 % humedad) y OS (18 % humedad) se sometieron a HTC en un reactor de acero inoxidable de 4 L (Zipperclave) (1,5 kg por ensayo), a temperaturas comprendidas entre 200 y 240 °C y 1 h de tiempo de reacción. El sistema se calienta usando una rampa de 3 °C /min y se agita a 150 rpm. La mezcla de hidrochar y fracción líquida se separa mediante centrifugación y filtrado. El hidrochar seco, se tritura y se tamiza. La fracción  $\phi < 0,5$  mm se caracteriza mediante la determinación de cenizas, materia volátil, humedad y carbono fijo (según normas ASTM) y análisis elemental (analizador LECO CHNS- 932). El análisis de la estructura porosa (área BET (Brunauer-Emmett-Teller), volumen de microporos y de mesoporos) se realizó a partir de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C (Micromeritics modelo Tristar II), previa desgasificación a vacío y 100 °C durante 7 h (Micromeritics modelo VacPrep 061). El poder calorífico se determinó de acuerdo a la norma UNE-EN 5400 para combustibles sólidos recuperados (IKA C-2000). La fracción líquida se caracterizó mediante la determinación de sólidos totales y volátiles y pH (APHA, 1998), demanda química de oxígeno (DQO) total (Raposo et al., 2008) y carbono orgánico total (COT) (TOC-VCPN (Shimadzu)).

**Activación del hidrochar.** El HC, tras ser triturado y tamizado ( $< 250 \mu\text{m}$ ), se sometió a activación física con aire (300 mL/N/min, 300-450 °C, 2 h) en un horno horizontal (Nabertherm R750/12-C6) y a activación química mediante mezcla del HC con diferentes agentes activantes (KOH,  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) variando la relación agente activante:HC (2:1, 3:1, 4:1 w/w) y calentamiento entre 500 y 800 °C (1 h) en atmósfera de  $\text{N}_2$  (100 mL N/min). El material resultante se lavó con una disolución de HCl o NaOH 0,1 M y posteriormente con agua desionizada hasta alcanzar pH constante.

**Ensayos de adsorción.** Se realizaron en un agitador orbital a 20 °C y una velocidad de agitación equivalente a 200 rpm. Se utilizaron partículas de adsorbente ( $< 100 \mu\text{m}$ ) a una concentración de 500 mg/L y concentraciones de adsorbato (líquido iónico (LI) 1-butil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonilimida (BmimNTf<sub>2</sub>)) comprendidas entre 0,25 y 5 mM. La concentración del LI en el medio acuoso se determinó mediante cromatografía líquida (HPLC UV-Vis, Varian Prostar 325) y análisis del COT.

**Reacción CWPO.** El HC-LSD activado con  $\text{FeCl}_3$  se empleó como catalizador (Fe/HC) en la oxidación catalítica con peróxido de hidrógeno (CWPO) de 1-butil-3-metilimidazolio acetato (BmimAc) ([LI: 1 mM; [Catalizador]: 40 mg/L de Fe; 80 °C, pH 3,  $\tau$ : 0.133 kg<sub>Fe</sub> h/ mol<sub>BmimAc</sub>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: estequiométrica). El contenido en Fe del catalizador se determinó mediante TXRF (Si-Li detector TXRF Extra-II Rich & Seifert spectrometer). Se analizó el efluente de reacción para determinar la concentración de LI, TOC y Fe (espectrometría UV/Vis (Cary 60, Agilent); Sandell, 1959).

**Determinación del potencial de metano de FL.** En viales de 120 mL de volumen se añadieron el inóculo anaerobio, sustrato, solución de nutrientes y agua desionizada. Fijando la concentración de inóculo en 15 g DQO/L, se utilizó una relación inóculo/sustrato de 2. Tras sellar y gasear los viales con  $\text{N}_2$  se mantuvieron en un baño con agitación a 80 rpm y 35 °C. Para cada condición estudiada se prepararon 3 reactores además de blancos y controles. El volumen de biogás se midió con un manómetro electrónico (ifm, PN 7097) y la composición se analizó con un cromatógrafo de gases Thermo Scientific Trace 1310 (de la Rubia et al., 2018a).

Inicialmente se estudió el efecto del inóculo utilizado (un lodo floculento de un digestor anaerobio que trata lodos de EDAR (LE) y un lodo granular de un reactor de circulación interna que trata aguas residuales de cervecera (LG)) y de su concentración (CI) (10 y 25 g DQO/L). Seguidamente se analizó la codigestión de FL de LSD con LP, en discontinuo (con distintas relaciones FL/LP, en base a DQO (0FL, 25FL, 50FL, 75FL y 100FL). Finalmente se realizaron ensayos en semicontinuo (con relaciones FL/LP en base a DQO 0FL, 5FL y 10FL), utilizando reactores de 2 L de volumen útil operados a 35 °C y velocidades de carga orgánica (VCO) de 1,5 y 2,5 g DQO/ L d.

## Resultados y discusión

### Fracción sólida: Hidrochar

En la Tabla 1 se recoge la caracterización de los HC obtenidos en las condiciones óptimas de reacción, las cuales se seleccionaron en función del rendimiento y contenido en carbono del sólido obtenido. En general, no se observaron diferencias significativas en las características de los HC obtenidos entre 200 y 220 °C. El HC procedente de LSD presenta un alto contenido en cenizas y un valor de superficie específica superior a 20 m<sup>2</sup>/g, mientras que los HC resultantes de la HCT de GS y OS contienen un alto porcentaje en carbono ( $\approx 70\%$ ) y elevado poder calorífico, comparable al de un carbón vegetal, pudiendo ser empleados como combustible sólido.

Tabla 1. Caracterización de los HC

Biomasa	T (°C)	Rendimiento (%)	C (%)	Cenizas (%)	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Volumen poro (cm <sup>3</sup> /g)	Poder calorífico (MJ/kg)
Lodo de depuradora (LSD)	208	40	43,1	19,7	21	0,026	21,6
Pepita de uva (GS)	220	60	69,1	2,77	7	0,04	27,6
Hueso de aceituna (OS)	220	50	67,8	0,64	15	0,09	26,1

El HC se sometió a distintos procesos de activación, físicos y químicos, que mejoraron las propiedades texturales de los sólidos. En la Tabla 2 se muestran los valores de superficie específica y volumen de poros obtenidos en las condiciones óptimas de cada proceso de activación. La activación química resultó más ventajosa que la activación física de cara a obtener

un material con elevada porosidad. En este sentido, la activación con KOH (ratio 3:1) a 750 °C dio lugar a la formación de materiales con superficie específica superior a 2000 m<sup>2</sup>/g, independientemente de la materia prima empleada para producir el HC, siendo ésta esencialmente microporosa. Por su parte el empleo de FeCl<sub>3</sub> como agente activante conllevó la incorporación de una elevada cantidad de Fe al sólido carbonoso (10-40 % w/w), mientras que usando H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> se obtuvieron materiales con superficie específica ligeramente superior a los 1000 m<sup>2</sup>/g, con importante contribución de la mesoporosidad.

Tabla 2. Condiciones del proceso de activación óptimo y características texturales de los materiales obtenidos.

Biomasa	Activación (Agente / Ratio / T)	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Volumen poros (cm <sup>3</sup> /g)
Lodo de depuradora (LSD)	Aire / 30 mL N/min / 325°C	99	0,12
Pepita de uva (GS)	KOH / 3:1 / 750°C	2194	0,98
	FeCl <sub>3</sub> / 3:1 / 750°C	417	0,17
Hueso de aceituna (OS)	KOH / 3:1 / 750°C	2122	0,96
	FeCl <sub>3</sub> / 3:1 / 750°C	383	0,18
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> / 3:1 / 500°C	1154	0,49

La Fig. 2 muestra los resultados obtenidos en el empleo de los materiales activados en procesos de tratamiento de aguas residuales contaminadas con LI, dado el creciente interés en emplear estas sustancias como disolventes en la industria química (Castillo et al., 2016). Lis de la familia imidazolio, BmimNTf<sub>2</sub> y BminAc, se emplean como compuestos modelo. Todos los materiales obtenidos mostraron alta capacidad de adsorción de BmimNTf<sub>2</sub>, compuesto refractario a otros tratamientos avanzados (Mena et al., 2018), aunque la mayor capacidad de adsorción (q<sub>max</sub> = 1,49 mM/g (Lagmuir)) se obtuvo al emplear el HC GS activado con KOH, gracias a su elevada superficie específica. En la Fig. 2A se representa la isoterma de adsorción obtenida con este material y la resultante de emplear un carbón activo comercial (CA, Merck, 799 m<sup>2</sup>/g, 89,6 % C), quedando patente la eficiencia de este material como adsorbente. Por otra parte, el alto contenido en Fe de los HC activados con FeCl<sub>3</sub>, hace posible su uso como catalizadores en reacciones CWPO, en los que el Fe tiene un papel predominante en la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a radicales hidroxilo. La Fig. 2B muestra los resultados obtenidos en la CWPO de BmimAc empleando como catalizador HC GS activado con FeCl<sub>3</sub> (Fe/HC). En las condiciones de operación estudiadas se obtuvo una conversión de LI del 40%, estable durante todo el ensayo (80 h), sin alcanzar una significativa mineralización del COT. El análisis del contenido en Fe en el efluente de reacción reveló que la lixiviación de éste se produce en las primeras horas de reacción y no supera el 5%, no observándose desactivación del catalizador durante su uso en reacción (Ribeiro et al., 2015).

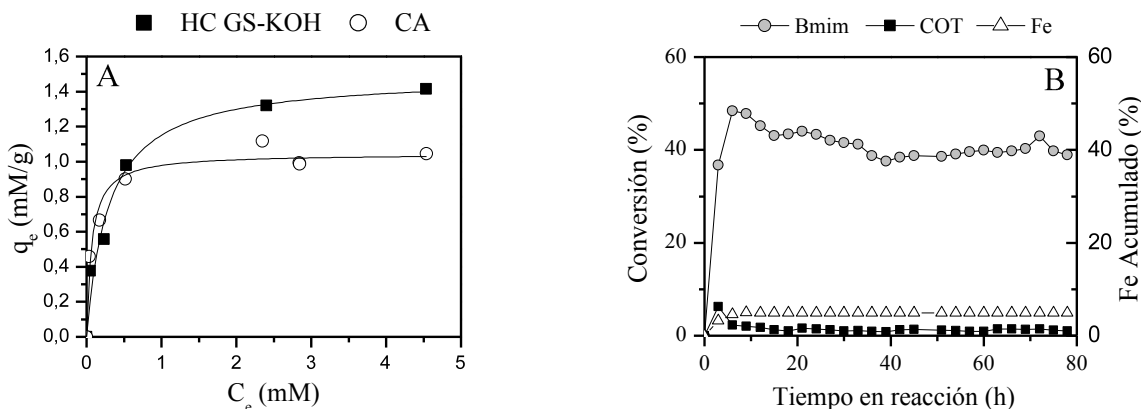


Fig 2. A) Isothermas de adsorción de BmimNTf<sub>2</sub> sobre HC de GS activado con KOH y carbón activo Merck. B) CWPO de BmimAc empleando como catalizador HC de LSD activado con FeCl<sub>3</sub>.

#### Fracción líquida. FL

La valorización de la FL se llevó a cabo mediante digestión anaerobia. Como se muestra en la Fig. 3a para LE se obtuvieron rendimientos de metano similares para ambas CI ( $\approx 135$  mL CH<sub>4</sub>/ g DQO<sub>ad</sub>) y para LG el aumento del CI mejoró el rendimiento de metano en un 23% obteniéndose el valor más alto del estudio ( $177 \pm 5$  mL CH<sub>4</sub>/ g DQO<sub>ad</sub>) (de la Rubia et al., 2018b). Así pues, el lodo granular dio los mayores rendimientos de metano, tal como se había reportado previamente para otros residuos (Neves et al., 2004; Rincón et al., 2011), por tanto se eligió para estudiar la codigestión de FL de LSD con LP. La Fig. 3b muestra cómo la producción de metano aumentó (1,74 veces) al disminuir la proporción de FL/LP:  $248 \pm 11$  mL CH<sub>4</sub>/ g DQO<sub>ad</sub> para el experimento FL 25 comparado con FL 100. En los ensayos semicontinuos (Fig. 3c), los mejores resultados se obtuvieron para FL 10 a VCO 1,5 g DQO/ L d ( $172 \pm 11$  mL CH<sub>4</sub>/ g DQO<sub>ad</sub>), operando a un tiempo de retención de 44 d. Una producción un 15% mayor que el control, lo que revela una sinergia entre ambos sustratos, también observada (7% de mejora) para el experimento FL 5 y la misma VCO. La producción de metano operando a 2,5 g DQO/ L d fue similar para FL 5 ( $164 \pm 2$  mL CH<sub>4</sub>/ g DQO<sub>ad</sub>) pero menor para FL 10 ( $151 \pm 1$  mL CH<sub>4</sub>/ g DQO<sub>ad</sub>), que la obtenida para VCO 1,5. Sin embargo, para esta VCO la producción media de metano en el reactor control (FL 0) fue de  $211 \pm 1$  mL CH<sub>4</sub>/ g DQO<sub>ad</sub>. Por lo tanto, para este VCO, la codigestión no muestra sinergia. La producción obtenida en los experimentos LG 2,5 y FL 10 a VCO 1,5 g DQO/ L d es

similar al obtenido por Wirth et al. (2015) (103-178 mL CH<sub>4</sub>/ g DQO<sub>ad</sub>) en la digestión de FL de lodo de EDAR digerido. Mientras que la obtenida por Qiao et al. (2011) (257 mL CH<sub>4</sub>/ g DQO<sub>ad</sub>) con un reactor UASB alimentando FL de lodo mixto es similar a la obtenida para FL 25. De la Rubia et al. (2018a) obtuvieron rendimientos de metano de 194±1 mL CH<sub>4</sub>/ g DQO<sub>ad</sub> codigiriendo FL de LSD con FORSU.

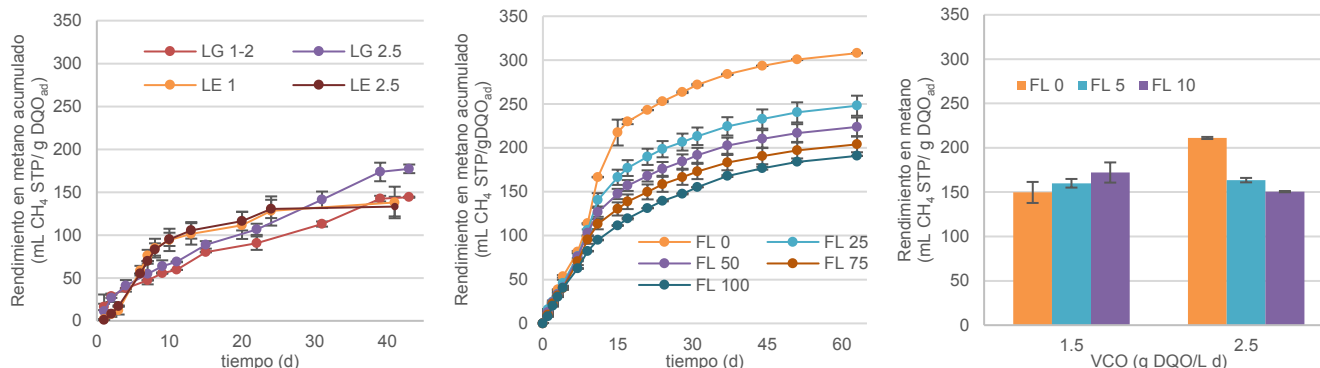


Fig. 3. Metano acumulado: en la digestión anaerobia de FL (a), codigestión de LP y FL con lodo granular como inóculo (b) y producción media de metano frente a la velocidad de carga orgánica en la codigestión de LP y FL (c).

### Conclusiones

La carbonización hidrotermal de lodo secundario deshidratado, pepita de uva o huesos de aceituna dio lugar a la formación de un hidrochar con alto contenido en carbono (43-70 % w/w) y poder calorífico (21-28 MJ/kg) que puede ser utilizado como combustible sólido. La activación de los mismos mediante agentes químicos modificó las características texturales y de composición de los hidrochar produciendo materiales carbonosos que han sido utilizados con éxito como adsorbentes o catalizadores en tratamientos de aguas residuales contaminadas con líquidos iónicos.

La digestión anaerobia de la fracción líquida obtenida tras la carbonización de lodo secundario deshidratado, permite una valorización global de este sustrato gracias a la tecnología HTC. Además, la sinergia mostrada en la codigestión de bajos porcentajes de fracción líquida de lodo secundario deshidratado con lodo primario abre una puerta a un nuevo concepto para el tratamiento de lodos de EDAR.

### Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida de la Comunidad de Madrid (Proyecto P2013/MAE-2716), del MINECO (Proyecto CTM2016-76564-R) y de UAM-SANTANDER-EEUU (2017/EEUU/07). M.A. de la Rubia agradece la financiación recibida de MINECO (RyC-2013-12549). J. Manzano e I.F. Mena desean agradecer a la Comunidad de Madrid (PEJ16/AMB/AI-1327) y al MINECO y ESF (BES-2014-069986), respectivamente, sus contratos de investigación.

### Bibliografía

- APHA, 1998. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th edn, American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation. Washington DC.
- Broch, A., Jena, U., Hoekman, S.K. and Langford, J. (2014) Analysis of solid and aqueous phase products from hydrothermal carbonization of whole and lipid-extracted algae. *Energies* 7, 62-79.
- Castillo, A.S.R., Guihéneuf, S., Le Guével, R., Biard, P-F., Paquin, L., Amrane, A., Couvert, A. (2016) Synthesis and toxicity evaluation of hydrophobic ionic liquids for volatile organic compounds biodegradation in a two-phase partitioning bioreactor. *J. Hazard. Mat.* 307, 221-230.
- De la Rubia, M.A., Villamil, J.A., Rodríguez, J.J., Borja, R. and Mohedano, A.F. (2018a) Mesophilic anaerobic co-digestion of the organic fraction of municipal solid waste with the liquid fraction from hydrothermal carbonization of sewage sludge. *Waste Manage.* doi:https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.046.
- De la Rubia, M.A., Villamil, J.A., Rodríguez, J.J., and Mohedano, A. F. (2018b). Effect of inoculum source and initial concentration on the anaerobic digestion of the liquid fraction from hydrothermal carbonisation of sewage sludge. *Renew. Energy*. 127, 697-704.
- Fang J., Zhan L., Ok Y.S., Gao, B. (2018) Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. *J. Environ. Chem. Eng.* 57, 15-21.
- Kambo, H.S. and Dutta, A. (2015) A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 45, 359-378.
- Mena, I.F., Cotillas, S., Díaz, E., Saez, C., Rodríguez, J.J., Cañizares, P., Mohedano, A.F., Rodrigo M.A. (2018) Electrolysis with diamond anodes: Eventually, there are refractory species! *Chemosphere* 195, 771-776.
- Neves, L., Oliveira, R. and Alves, M.M. (2004) Influence of inoculum activity on the bio-methanization of a kitchen waste under different waste/inoculum ratios. *Process Biochem.* 39, 2019-2024.
- Qiao, W., Peng, C., Wang, W. and Zhang, Z. (2011) Biogas production from supernatant of hydrothermally treated municipal sludge by upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Bioresour. Technol.* 102, 9904-9911.
- Ravi S., Vadukumpully S. (2016) Sustainable carbon materials: recent advances and its applications in energy and environmental remediation. *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 835-856.
- Ribeiro, R.S. Silva, A.M.T., Pastrana-Martinez, L.M., Figueiredo, J.L., Faria, J.L., Gomes H.T. (2015) Graphene-based materials for the catalytic wet peroxide oxidation of highly concentrated 4-nitrophenol solutions. *Catal. Today* 249, 204-212.
- Rincón, B., Portillo, M.C., González, J.M., Fernández-Cegri, V., De la Rubia, M.A. and Borja, R. (2011) Feasibility of sunflower oil cake degradation with three different anaerobic consortia. *J. Environ. Sci. Heal. A* 46, 1409-1416.
- Sandell, E.B., third ed., Interscience Pubs, New York, NY, 1959.
- Villamil, J.A., Mohedano, A., Rodríguez, J.J. and De la Rubia, M.A. (2018) Valorisation of the liquid fraction from hydrothermal carbonisation of sewage sludge by anaerobic digestion. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 98, 450-456.
- Wirth, B., Reza, T. and Mumme, J. (2015) Influence of digestion temperature and organic loading rate on the continuous anaerobic treatment of process liquor from hydrothermal carbonization of sewage sludge. *Bioresour. Technol.* 198, 215-222.