

CONAMA 2020

CONGRESO NACIONAL DEL MEDIO AMBIENTE

Valorización de residuos biomásicos mediante tratamiento hidrotermal.

Recuperación de energía y nutrientes, y generación de productos de valor añadido.





Autor Principal: Elena Díaz Nieto (UAM)

Otros autores: Angel F. Mohedano (UAM), María de los Ángeles de la Rubia (UAM), Montserrat Tobajas (UAM), Alicia Polo (UAM), Andrés Sarrión (UAM), Inés Sanchis (UAM), R. Paúl Ipiates (UAM), Gemma Mannarino (UAM - UniFI).

ÍNDICE

1. Resumen
2. Residuos biomásicos
3. Tratamiento hidrotermal
4. Descripción del proyecto
5. El futuro de la carbonización hidrotermal como vía de valorización de residuos

Bibliografía

Agradecimientos

1. RESUMEN

El proyecto plantea una investigación multidisciplinar orientada a la valorización de residuos biomásicos con alto contenido en humedad (biosólidos de depuradora, huesos de aceituna, semillas de uva, biorresiduos) mediante el empleo de un tratamiento hidrotermal a temperaturas comprendidas entre 140 y 250 °C y a la presión autogenerada en el proceso (10 – 25 bar). El tratamiento hidrotérmico da lugar a tres productos de reacción: una fracción gaseosa, minoritaria y compuesta principalmente por CO₂; una fracción sólida, denominada como hidrochar, enriquecida en carbono respecto a los residuos de partida; y una fracción líquida, agua de proceso, con elevada carga orgánica.

Con el empleo de esta tecnología se pretende, a partir del hidrochar generado, la obtención de carbones activos, por activación física y/o química, que permitan su empleo como adsorbentes carbonosos de contaminantes en fase acuosa, así como de soportes catalíticos, que se utilizan en la preparación de catalizadores metálicos utilizados en procesos avanzados de descontaminación de aguas residuales. Asimismo, se han establecido usos adicionales de este hidrochar como biocombustible, enmienda de suelo o fertilizante, como una vía de gestión alternativa para residuos biomásicos de elevada producción en España, que no contribuye al aumento de las emisiones de CO₂.

El agua de proceso generada en la carbonización presenta un alto contenido en materia orgánica, una toxicidad moderada y es parcialmente biodegradable, por lo que resulta posible su tratamiento por vía biológica, tanto aerobia como anaerobia. En este sentido, se ha considerado especialmente atractiva la degradación de la materia orgánica de estos efluentes del proceso mediante digestión/co-digestión anaerobia, lo que permite su valorización energética debido al biogás generado.

Finalmente, se ha evaluado el aprovechamiento de los nutrientes presentes en el agua de proceso de la carbonización hidrotermal de aquellos residuos que presentan una concentración significativa de N y P en su composición, adquiriendo esta fase líquida valor como fertilizante o como fuente de nutrientes para la fabricación de fertilizantes sintéticos.

2. RESIDUOS BIOMÁSICOS

La generación de residuos biomásicos, y su imprescindible gestión sostenible, se han convertido en problemas de elevada magnitud, que, en el contexto actual, requieren del desarrollo de tecnologías capaces de valorizar estos residuos. En particular, las características de los residuos biomásicos les convierte en potenciales recursos para la obtención de energía. Sin embargo, su estructura fibrosa, humedad, contenido en materia volátil y metales, baja densidad y pobre poder calorífico, hacen necesario la aplicación de tratamientos previos para lograr un uso eficiente de la biomasa como fuente de energía [1-3]. Asimismo, la normativa vigente en temática de residuos a nivel nacional (Ley 22/2011 de residuos y suelos contaminados) antepone en la jerarquía de residuos, la valorización material del residuo frente a la valorización energética, por lo que la recuperación de componentes de los residuos biomásicos que puedan convertirse en recursos se establece como vía prioritaria de tratamiento [4].

Biosólidos de depuradora

En España se producen anualmente más de 1.400.000 t de lodos de depuradora, en base seca. Además de un elevado contenido en humedad (95 %), estos biosólidos se caracterizan por contener una amplia diversidad de componentes, algunos con valor agronómico (N, P, K, Ca) y otros con potencial contaminante (metales pesados, patógenos, compuestos orgánicos). La vía de gestión actual de los biosólidos consiste en la realización de diversos tratamientos en la propia depuradora (deshidratación, digestión anaerobia, compostaje) con el fin de adaptarlos a su destino final, que puede incluir la aplicación en suelos agrícolas, incineración/coincineración o depósito en vertedero. El Plan Estatal Marco de Gestión de Residuos (PEMAR) [5] establece como objetivo valorización material, en suelos u otro tipo de valorización, de como mínimo el 85 % de los lodos de depuradora producidos.

Residuos agrarios

La actividad agraria genera residuos de tipologías muy diversas que, además, no suelen concentrarse en una zona determinada del territorio. En particular, España lidera la producción de aceite de oliva, con más de 1,25 millones de toneladas al año, y es el tercer productor de vino a nivel mundial, generando más de 35 millones de hectolitros al año. Por ello, se genera una ingente cantidad de residuos en estos sectores, para los que se buscan diferentes vías de gestión. En concreto, las semillas de uva (143.000 t/año) y los huesos de aceituna (420.000 t/año) suelen destinarse a valorización energética y emplearse como combustible en calderas de biomasa [6].

Biorresiduos

En España se producen anualmente 22 millones de toneladas de residuos urbanos de los que el 75 % se consideran biorresiduos (residuos alimentarios y residuos biodegradables procedentes de jardines y parques). Los residuos alimentarios se caracterizan por presentar un alto contenido en humedad (60-90 %) y en carbono (40-60 %), además de una concentración significativa en nitrógeno (2-4 %). En la actualidad más del 60 % se gestionan vía deposición en vertedero, aunque se realizan esfuerzos ingentes en promover la recogida separada de estos residuos e

incentivar su valorización material para conseguir que la eliminación vía vertedero de estos residuos en el año 2035 no supere el 10 % [7].

3. TRATAMIENTO HIDROTHERMAL

La carbonización hidrotermal (HTC, por sus siglas en inglés hydrothermal carbonization) se presenta como una tecnología prometedora para valorizar material y energéticamente residuos biomásicos. Las condiciones de operación (temperatura y tiempo de reacción) y la composición del residuo a tratar influyen en el rendimiento del proceso y en la selectividad a los productos de reacción.

La carbonización hidrotermal es un proceso termoquímico exotérmico que se realiza en atmósfera húmeda o en suspensión con agua, a temperaturas comprendidas entre 140 y 250 °C, y a la presión autogenerada por el aumento de la presión de vapor en el interior del reactor [4]. En estas condiciones, el agua se convierte en un disolvente ideal, y los componentes de la biomasa sufren reacciones de hidrólisis, condensación, aromatización, descarboxilación y deshidratación [8]. La reacción de carbonización da lugar a tres fracciones: i) un sólido denominado “hidrochar”, enriquecido en C respecto a la biomasa de partida y con mayor poder calorífico; ii) una fracción líquida, usualmente denominada agua de proceso, con alta carga orgánica (80 – 100 g_{DQO}/L); y iii) una fracción gaseosa, mayoritariamente formada por CO₂, poco significativa a temperaturas bajas y medias de carbonización [9-10]. Las principales ventajas de esta tecnología radican en la posibilidad de tratar residuos con alto contenido en humedad, a temperaturas moderadas, si se comparan con las requeridas para el proceso de pirólisis, obteniendo rendimientos a hidrochar superiores al 60 % [11].

En la actualidad el estudio de la carbonización hidrotermal de residuos se centra, por un lado, en profundizar en el conocimiento de los mecanismos de reacción [12,13] y la cinética del proceso [14] y, por otro, en la potencial aplicación de los productos obtenidos: empleo de hidrochar como enmienda del suelo [15], captura de CO₂ [16], biocarbón [17], sistemas de almacenamiento de energía [18], fertilizante [19], adsorbente [20], soporte catalítico [21]; mientras que el agua de proceso se evalúa como fuente de nutrientes para el crecimiento de algas [22], biocombustible [23], fertilizante [24], y en la obtención de productos de alto valor añadido [25].

4. DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO

El proyecto plantea una investigación multidisciplinar orientada a la valorización de residuos biomásicos con elevado contenido en humedad (biosólidos de depuradora, huesos de aceituna, semillas de uva, biorresiduos) mediante el empleo de la carbonización hidrotermal. La composición del residuo y las condiciones de operación son el punto de partida de una estrategia de tratamiento centrada en la valorización material y energética de los productos mayoritarios obtenidos en la carbonización, hidrochar y agua de proceso, cuando se opera en condiciones de temperatura y presión moderadas (Figura 1).

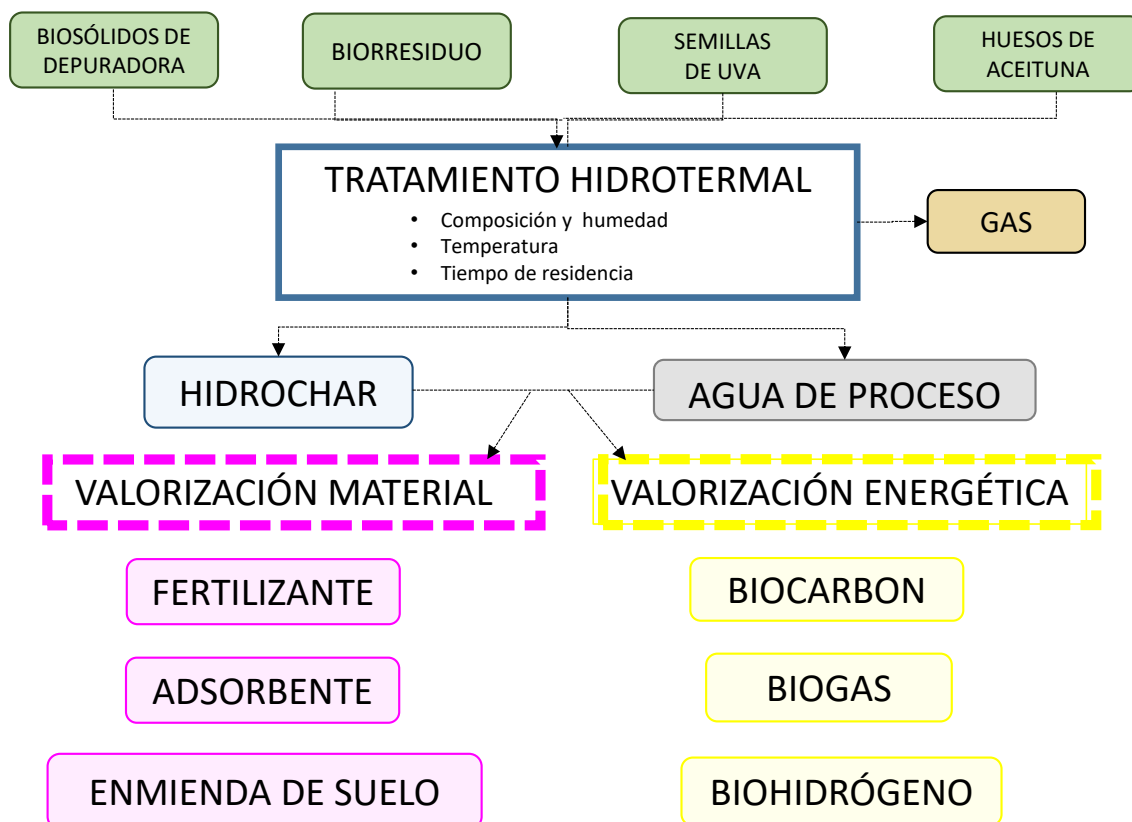


Figura 1. Descripción del proyecto

El objetivo principal del proyecto de investigación es la evaluación de las diferentes posibilidades que ofrece la carbonización hidrotérmica de cara a una gestión global y eficiente de residuos biomásicos, evaluando los usos potenciales del hidrochar y el agua de proceso. A partir del hidrochar generado se ha estudiado la obtención de carbones activos, por activación física y/o química, que permitan su empleo como adsorbentes carbonosos de diversos contaminantes, así como de soportes catalíticos, que se utilizan en la preparación de catalizadores metálicos utilizados en procesos de descontaminación de aguas residuales. Asimismo, se han establecido usos adicionales de este hidrochar como biocombustible, enmienda del suelo o fertilizante. El agua de proceso generado en la carbonización presenta un alto contenido en materia orgánica, una toxicidad moderada y es parcialmente biodegradable, por lo se ha considerado especialmente atractiva la degradación de la materia orgánica de estos efluentes del proceso mediante digestión/co-digestión anaerobia, lo que permite su valorización energética debido al biogás generado, o mediante fermentación oscura de cara a la producción de biohidrógeno. En los casos en los que el agua de proceso contiene un elevado contenido en nutrientes, se ha evaluado su uso como fertilizante.

A continuación, se describen tres casos de estudio en los que cuatro residuos biomásicos de diferente procedencia y composición (Cuadro 1) se someten al proceso de carbonización hidrotérmica con tres finalidades distintas. Los biosólidos de depuradora, con alto contenido en humedad, se han valorizado energéticamente; los residuos agrarios (semillas de uva y huesos de aceituna) que presentan un importante contenido en carbono se han utilizado como precursores de carbón activo; los biorresiduos, con concentraciones significativas de N y P, se han evaluado como fuente de recuperación de nutrientes.

Cuadro 1. Caracterización de los residuos biomásicos

	Biosólido de depuradora	Semilla de uva	Hueso de aceituna	Biorresiduo
Humedad (%)	85	22	18	93
C (%) ^a	41,5	56,5	49,9	44,5
S (%) ^a	0,7	0,1	0,1	0,2
N (%) ^a	6,8	1,8	0,1	3,1
P (%) ^a	2,1	-	0,005	0,5
Cenizas (%) ^a	13,7	2,4	0,4	11,8
Materia volátil (%) ^a	73,6	73,3	77,2	68,5
Carbono fijo (%) ^a	12,7	24,3	21,6	12,3
Poder calorífico (MJ/kg) ^a	17,6	23,6	17,4	18,9

^a Expresados en base seca

En el plan de trabajo del proyecto se pretende recuperar el máximo valor asociado a cada residuo, y realizar el tratamiento oportuno de las corrientes residuales que se producen en el proceso con el objetivo de aproximarse a alcanzar un “vertido cero”. Por ello, aunque se destaque una estrategia de valorización para cada uno de los residuos reseñados es importante señalar que en el marco del proyecto se actúa sobre todas las corrientes generadas.

4.1. Valorización energética de biosólidos de depuradora: producción de un combustible sólido y biometano.

El biosólido de depuradora empleado, procedente de un biorreactor de membrana que trata las aguas residuales de una industria cosmética, se sometió a tratamiento hidrotermal (140 – 220 °C) con el fin de obtener un hidrochar con características para ser empleado como combustible sólido. Por su parte, el agua de proceso, con elevada carga orgánica se trató mediante digestión anaerobia con el objetivo de obtener biometano. En la Figura 2 se resume el procedimiento experimental.

Los materiales obtenidos presentan una composición elemental similar a la de un carbón tipo lignito. En el Cuadro 2 se recogen las características de los hidrochars obtenidos a distintas temperaturas. Estos chars cumplen con los estándares de calidad de combustibles biomásicos destinados a uso industrial (ISO 17225-8) en términos de poder calorífico superior (> 17 MJ/kg), contenido en azufre (< 0,5 %) y materia volátil (< 75 %); sin embargo exceden el contenido máximo en nitrógeno (< 3 %) y el contenido en cenizas (< 10 %), siendo necesario de cara a su empleo, mezclar este biocombustible con otro que permita valorizar el residuo cumpliendo con las exigencias indicadas en la normativa [26]. En todos los casos la recuperación energética es significativa, alcanzado un valor del 57,9 % cuando la carbonización se realiza a la menor temperatura estudiada (180 °C), como consecuencia del mayor rendimiento en fracción sólida. Por debajo de dicha temperatura el proceso de carbonización hidrotermal no resulta efectivo.

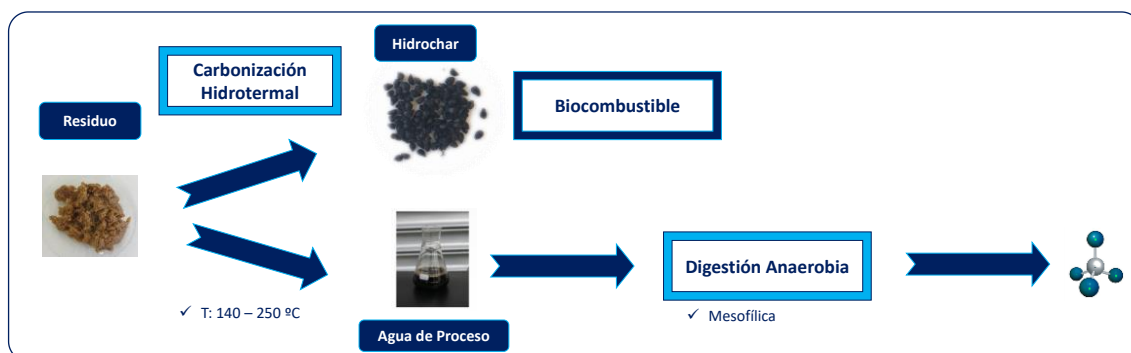


Figura 2. Esquema de tratamiento de los biosólidos de depuradora

Cuadro 2. Caracterización del hidrochar.

	Hidrochar (T=180 °C)	Hidrochar (T=208 °C)	Hidrochar (T=220 °C)
C (%)	40,7	43,1	41,5
S (%)	0,2	0,2	0,2
N (%)	4,6	4,6	4,1
Cenizas (%)	19,3	19,7	22,8
Materia volátil (%)	67,2	65,4	63,3
Poder calorífico (MJ/kg)	20,8	21,6	22,3
Recuperación de energía (%)	57,9	49,5	40

(% en peso en base seca)

El agua de proceso obtenida en la carbonización hidrotermal del biosólido de depuradora a 180 °C se caracteriza por contener una elevada DQO (> 100 g/L), una relación C/N próxima a 5 como consecuencia de su alto contenido en N ($\approx 8,5$ g/L) y una alta concentración de ácidos grasos volátiles (≈ 4.800 mg/L expresados como ácido acético), lo que contribuye a la eficiencia del proceso de digestión anaerobia de esta fracción líquida. El análisis energético del proceso en su conjunto (hidrochar + biogás) proporciona una recuperación de energía 4,5 veces superior (≈ 20 MJ/kg_{lodo}) que la obtenida por la digestión anaerobia de un lodo mixto (4,4 MJ/kg_{lodo}) [27].

4.2. De las semillas de uva y los huesos de aceituna a la obtención de un adsorbente carbonoso.

Las semillas de uva, procedentes de la industria vinícola “tinta de Toro” (Zamora) y los huesos de aceituna suministrados por la Cooperativa de Villanueva del Arzobispo (Jaén) se seleccionaron como residuos biomásicos para la producción de hidrochar. Los ensayos de carbonización hidrotermal se llevaron a cabo a temperaturas comprendidas entre 180 y 300 °C durante 16 h. El hidrochar se sometió a ensayos de activación química con el objetivo de preparar carbones activos, empleando como agentes activantes H₃PO₄, FeCl₃ y KOH [28,29]. Los carbones activos se caracterizaron para determinar su superficie específica y composición superficial, y se emplearon como adsorbentes de un contaminante emergente de aguas residuales, el sulfametoxazol (SMX), seleccionado como compuesto modelo. La Figura 3 recoge un esquema del procedimiento experimental.

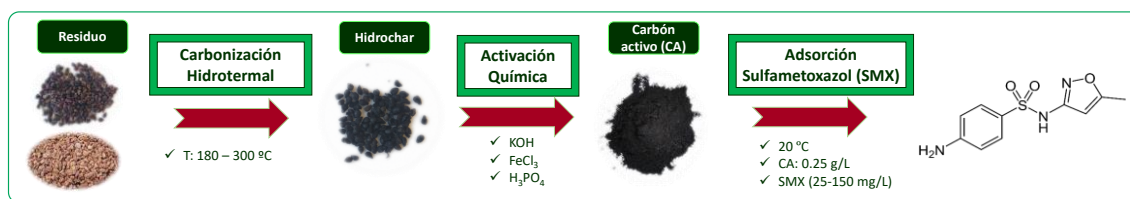


Figura 3. Esquema de tratamiento de las semillas de uva y huesos de aceituna.

El proceso de carbonización y activación de los residuos permitió obtener carbones activos con superficies específicas entre 400 y 2200 m²/g y diferente acidez superficial. En el Cuadro 3 se recogen las características más relevantes de los materiales obtenidos tras carbonización de los residuos a 220 °C y activación química con una relación másica agente activante a hidrochar 3:1. Además, se muestran las capacidades máximas de adsorción de SMX, calculadas mediante ajuste de los resultados experimentales a la ecuación de Langmuir. Los materiales adsorbentes obtenidos mediante la activación con KOH de los hidrochar mostraron una capacidad de adsorción superior a las de un carbón activo comercial [30]. Además, se observó que la capacidad de adsorción de SMX por estos materiales está directamente relacionada con la porosidad de los materiales.

Cuadro 3. Características de los carbones activos. (CA: carbón activo; q_L: capacidad máxima de adsorción)

Material adsorbente	Superficie específica (m ² /g)	pH slurry	q _L (mg/g)
Carbón activo comercial	800	7,7	222
CA-Semillas de uva-KOH	2.194	7,6	650
CA-Semillas de uva-FeCl ₃	417	8,1	147
CA-Semillas de uva-H ₃ PO ₄	596	2,2	129
CA-Huesos de aceituna-KOH	2.122	8,0	506
CA- Huesos de aceituna -FeCl ₃	383	6,5	170
CA- Huesos de aceituna -H ₃ PO ₄	1.155	1,8	322

4.3. Recuperación de nutrientes a partir de biorresiduos.

El tercer caso de estudio recoge la posibilidad de aprovechar los nutrientes (N y P) presentes en el agua de proceso de la carbonización hidrotermal de biorresiduos. Los ensayos se llevaron a cabo a temperaturas comprendidas entre 180 y 230 °C durante 1 h. Además, se realizaron ensayos adicionales de carbonización en presencia de HCl (0,1-0,5 M) con el fin de favorecer la extracción de nutrientes del sólido al agua de proceso. La Figura 4 representa un esquema del proceso realizado.

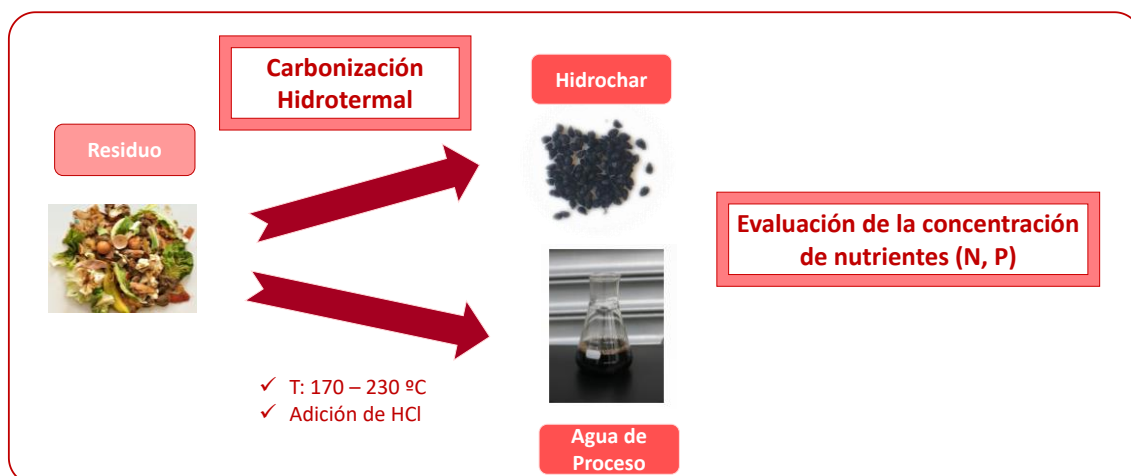


Figura 4. Esquema de tratamiento del biorresiduo.

El Cuadro 4 recoge el contenido en N y en P del hidrochar y del agua de proceso en función de la temperatura de carbonización y de la posible adición de HCl. En ausencia de HCl aproximadamente un 65 % del N se libera al agua de proceso, mientras que la mayoría del P permanece el hidrochar, sin que exista una influencia significativa de la temperatura. En la carbonización hidrotérmica mediada por HCl se observa como el 92 % del P y el 97 % del N, se concentran en el agua de proceso a la menor temperatura de operación. Un análisis de la especiación de dichos elementos mostró que el P se encuentra en el agua de proceso en forma de ortofosfato, mientras que en las condiciones de operación seleccionadas, el 20 % del N se encuentra en forma amoniacal, apareciendo el resto como nitrógeno orgánico.

Cuadro 4. Concentración de nitrógeno y fósforo en hidrochar (HC) y agua de proceso (AP)

Temperatura (°C)	HCl (M)	N – HC g _N /kg _{biorresiduo}	N – AP g _N /kg _{biorresiduo}	P – HC g _P /kg _{biorresiduo}	P – AP g _P /kg _{biorresiduo}
170	-	10,2	21,5	3,5	1,7
200	-	12,1	19,8	5,2	0,4
230	-	12,6	19,7	5,9	0,1
170	0,5	0,7	31,1	0,5	4,9
200	0,3	4,2	28,1	2,2	2,9
230	0,5	1,1	30,7	3,1	2,3

5. EL FUTURO DE LA CARBONIZACIÓN HIDROTHERMAL COMO VÍA DE VALORIZACIÓN DE RESIDUOS

La investigación realizada ha permitido profundizar en el aprovechamiento de residuos biomásicos con alto contenido en humedad mediante el empleo de la carbonización hidrotérmica, convirtiéndola en una tecnología potencial para la gestión de este tipo de residuos mediante dos vías: valorización material y valorización energética.

La selección de las diferentes vías de actuación vendrá determinada por la composición del residuo de partida. En todos los residuos evaluados hasta el momento, el hidrochar obtenido tiene propiedades para ser utilizado como combustible sólido, y en el caso de que esta opción no sea la más sostenible, existe la posibilidad de transformarlo mediante activación química utilizando KOH en un carbón activo con potencial para ser empleado como adsorbente o soporte catalítico. En cuanto al agua de proceso, su elevada carga orgánica la convierte en un sustrato interesante para ser digerido o co-digerido anaeróbicamente para producir biogás, lo que proporciona valor añadido a la gestión del residuo de partida. Finalmente, la aplicación más prometedora evaluada hasta el momento, en el caso de gestionar residuos que presenten alto contenido en nutrientes, es priorizar su recuperación mediante la introducción de facilitadores de su extracción en el proceso de carbonización. Así, el empleo de esta tecnología mediada con ácidos ha permitido extraer buena parte del N y P presente en el residuo de partida, adquiriendo el agua de proceso valor por sí mismo como fertilizante o como fuente de nutrientes para la fabricación de fertilizantes sintéticos.

En todo caso, una vez seleccionada la estrategia de tratamiento que potencie sosteniblemente la valorización material del residuo, el resto de corrientes residuales podrán valorizarse energéticamente para la obtención del reto de “vertido cero”.

BIBLIOGRAFIA

- [1] FAO (2013) World fertilizer trends and outlook to 2020.
- [2] INE (2010-2016) Estadísticas sobre recogida y tratamiento de residuos urbanos.
- [3] Estrategia de Gestión Sostenible de los residuos de la Comunidad de Madrid 2017/202.
- [4] Kumar et al. (2018) Renew. Sustain. Energ. Rev. 81,1742-1770.
- [5] Plan Marco Estatal de Residuos (PEMAR) 2016 – 2022.
- [6] www.mapa.gob.es/es/agricultura/temas/producciones-agricolas
- [7] Directiva 218/851 del Parlamento Europeo y del Consejo de 30 de mayo de 2018 que modifica la Directiva 2008/98/CE sobre los residuos.
- [8] Lynam et al., (2012) Fuel, 99, 271-273.
- [9] Hoekman et al., (2011) Energ. Fuel. 25, 1802-1810.
- [10] Kambo et al. (2015) J. Renew. Sustain. Energ. 45, 359-378.
- [11] Fang et al., (2018) J. Ind. Eng. Chem. 57, 15-21
- [12] Ren et al. (2006) J. Environ. Sci. 18, 1012-1019.
- [13] Körner et al. (2019) React. Chem. Eng. 4, 272-762.
- [14] Heidari et al. (in press) J. Energy Inst. 2018

- [15] Kannan et al. (2019) *Energy Fuel* 31, 4068-4077.
- [16] Naisse et al. (2015) *GCB Bioenergy* 7, 488-496.
- [17] Arkasu et al. (2019) *Bioresour. Technol.* 292, 121959.
- [18] Titirici, M.M. (2012) *Hydrothermal Carbons: Synthesis, Characterization, and Applications*. In *Novel Carbon Adsorbents*, 1st ed., Tascón, J.M.D., Ed., Elsevier Ltd., Oxford, UK, pp. 351-399.
- [19] Zhao et al., (2018) *Biomass Conv. Bioref.* 8, 423-436.
- [20] Parshetti et al. (2014) *Bioresour. Technol.* 161, 310-319.
- [21] Titirici et al. (2006) *Chem. Mater.* 18, 3808-3812.
- [22] Belete et al. (2019) *Bioresour. Technol.* 290, 121758.
- [23] Marin-Batista et al. (2019) *Bioresour. Technol.* 395-402.
- [24] Zhang et al. (2019) *J. Environ. Manag.* 236, 108-117.
- [25] Ozel et al. (2019) *Bioresour. Technol.* 289, 121627.
- [26] Villamil et al. (2020) *Molecules* 25, 3534-3550.
- [27] Villamil et al. (2020) *J. Env. Man.* 231, 726-733.
- [28] Sevilla et al. (2017) *Carbon N. Y.* 114, 50-58.
- [29] Bedia et al. (2018) *Chem. Eng. J.* 333, 58-65.
- [30] Diaz et al. (2019) *Appl. Sci.* 9, 5127-5141.

AGRADECIMIENTOS

La investigación ha sido financiada a través de los siguientes proyectos: MINECO (Proyecto CTM2016-76564-R), MINECO (Proyecto PID2019-108445RB-I00) y la COMUNIDAD DE MADRID (BIOTRES S2018/EMT-4344).