Depuración de Aguas del Mediterráneo

EPSAR
ENTITAT DE SANEJAMENT D'AIGÜES

JORNADAS TÉCNICA: NUEVAS TECNOLOGÍAS APLICACIÓN AL SECTOR

Digestión anaerobia de fangos de EDAR: Valorización energética del fango y comportamiento de los contaminantes emergentes.

Javier E Sánchez Ramírez
Dpto I+D+i

Valencia, Noviembre 2016

Depuración de Aguas del Mediterráneo

Actividades

1. Estudio comparativo de la digestión anaerobia en condiciones Mesófilas y termófilas.

2. Análisis detallado de la calidad y cantidad del biogás generado.

3. Estudio de los compuestos de precipitación incontrolada.

4. Estudio del proceso de pirólisis del digestato para la obtención de biodiesel.

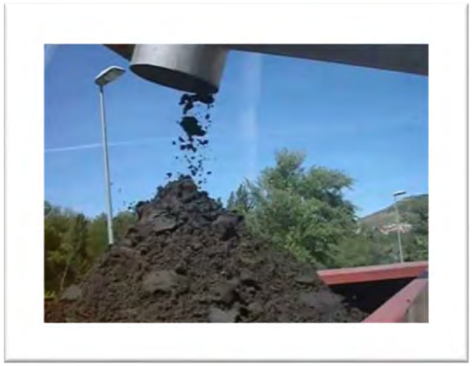
5. Estudio del comportamiento de los contaminantes emergentes presentes en el digestato producido en la digestión anaerobia en condiciones mesófilas y termófilas.

Depuración de Aguas del Mediterráneo

Introducción

Pirólisis de fangos de EDAR

- La pirólisis de fangos es un tratamiento térmico en ausencia de oxígeno realizado comúnmente a temperaturas (T) entre 500° C y 1000° C. Estas condiciones provocan la descomposición de la materia orgánica de los sólidos en tres fracciones: gas de pirólisis, líquidos de pirólisis y un residuo compuesto por material carbonizado (char-coque).



Depuración de Aguas del Mediterráneo

Introducción

Contaminantes emergentes

Contaminantes orgánicos previamente desconocidos o no reconocidos cuya presencia en el medio ambiente puede provocar consecuencia ambientales importantes. Se encuentran principalmente en el medio acuático en concentraciones del orden de µg/L o ng/L.

✓ Efectos sobre la salud y el medio ambiente:

- Persistencia : Resistencia a la degradación química o biológica.
- Bioacumulación: mayor afinidad por los tejidos (concentran).
- Transformación: en compuestos mas tóxicos.
- Sinergia: Contaminantes con iguales mecanismos.
- Disrupción endocrina: se comportan como hormonas.

Depuración de Aguas del Mediterráneo

Introducción

Contaminantes emergentes

Clase de compuesto	Ejemplo
Productos farmaceúticos	
Antibióticos	Trimetoprim, eritromicina, sulfametoxazol, cloritromicina
Analgésicos, antiinflamatorios	Ibuprofeno, diclofenaco, paracetamol, codeína, acido acetilsalicílico
Antiepilépticos	Carbamazepina
Esteroides y hormonas (anticonceptivos)	Estradiol, estrona, estriol, etinilestradiol
Citostáticos	Ciclofosfamida, metotrexate, bleomicina
Medicamentos psiquiátricos	Diazepam
Reguladores de lípidos	Bezafibrate, ácido clofíbrico, ácido fenofíbrico
β Bloqueantes	Metoprolol, propanolol, timolol
Medios contraste rayos X	Iopromide, iopamidol, diatrizoato
Drogas	Cocaína, opiáceos, cannabinoides, anfetaminas, éxtasis, metadona
Productos de cuidado personal	
Perfumes	Musks nitro
Protectores solares	Benzofenona, metilbenzilideno camfor
Repelentes de insectos	N,N-dietiltoluamida
Antisépticos	Triclosan, clorofeno
Aditivos y agentes industriales	Sulfonatos aromáticos
Aditivos de la gasolina	Dialquil éteres, Metil-t-butil éter (MTBE)
Nanomateriales	Fullereno

Depuración de Aguas
del Mediterráneo

OBJETIVOS

Depuración de Aguas del Mediterráneo

Objetivos generales

- Estudiar la valorización energética de lodos de depuradora mediante el proceso de pirolisis rápida para la obtención de biodiesel.

- Analizar la presencia y la degradación de los contaminantes emergentes en la fracción acuosa y sólida del fango digerido en condiciones mesófilas y termófilas.

Depuración de Aguas
del Mediterráneo

MATERIALES Y MÉTODOS

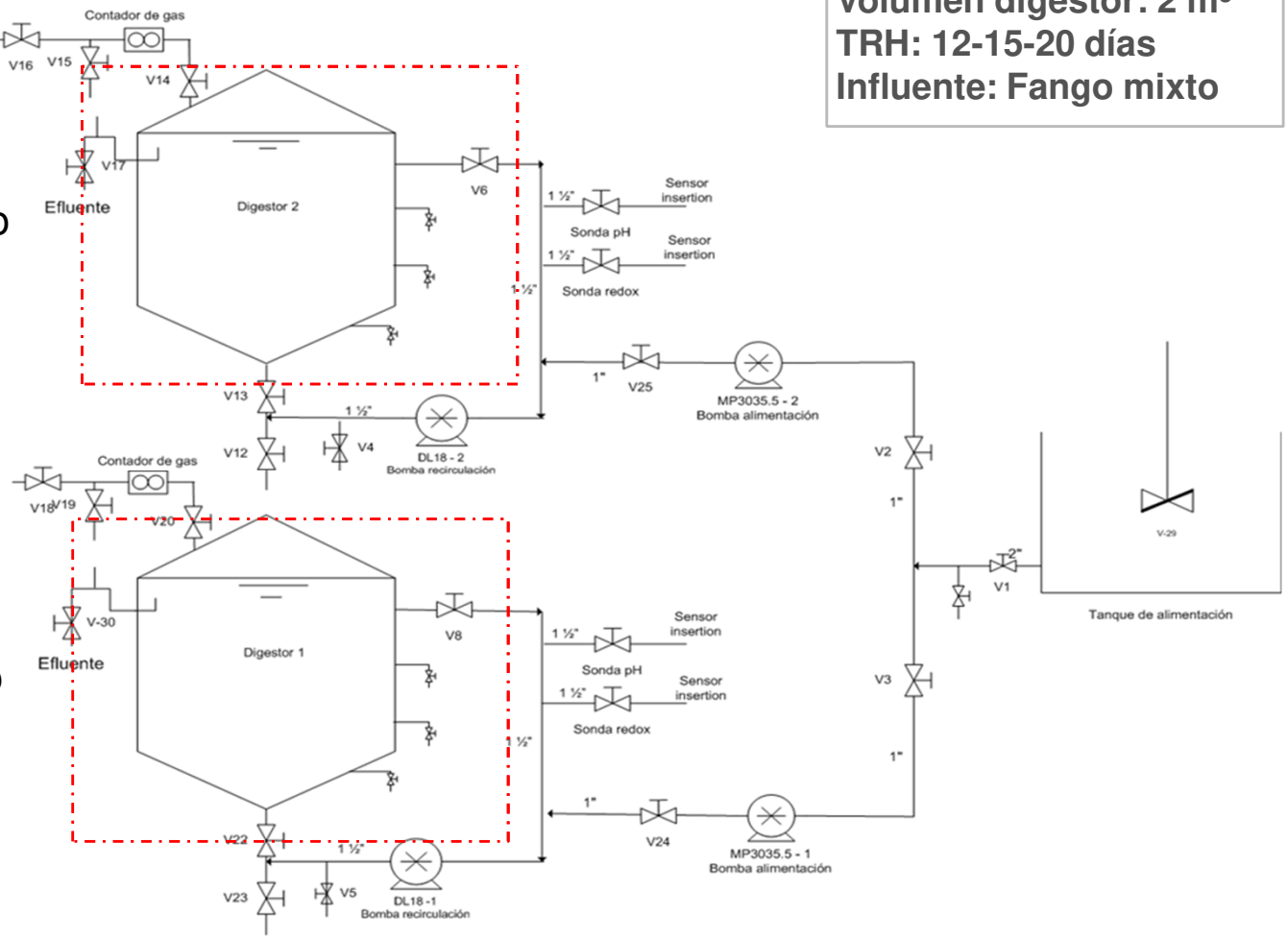
Depuración de Aguas del Mediterráneo

Esquema de la planta piloto

Volumen digestor: 2 m³
TRH: 12-15-20 días
Influente: Fango mixto

Termófilo R2

Mesófilo R1



www.dam-aguas.es

Depuración de Aguas del Mediterráneo

Planta piloto de digestión anaerobia

Depuración de Aguas del Mediterráneo

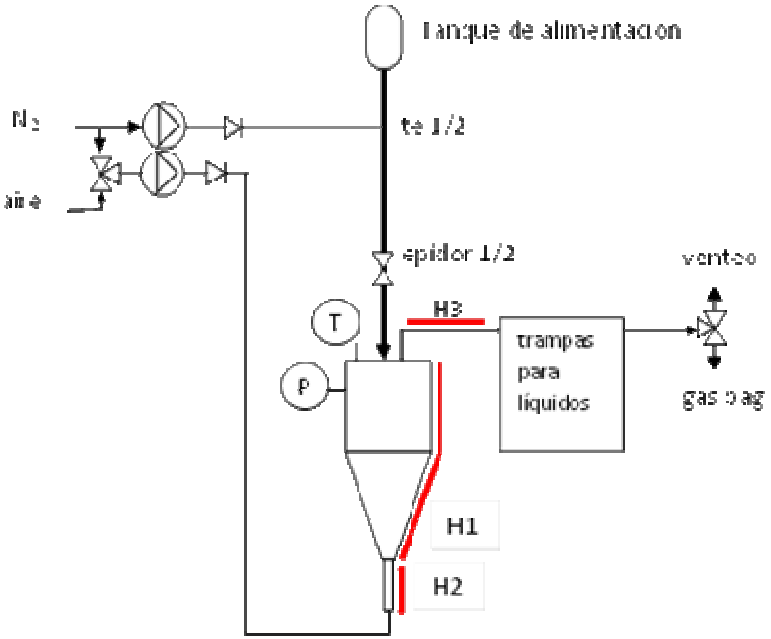
RESULTADOS

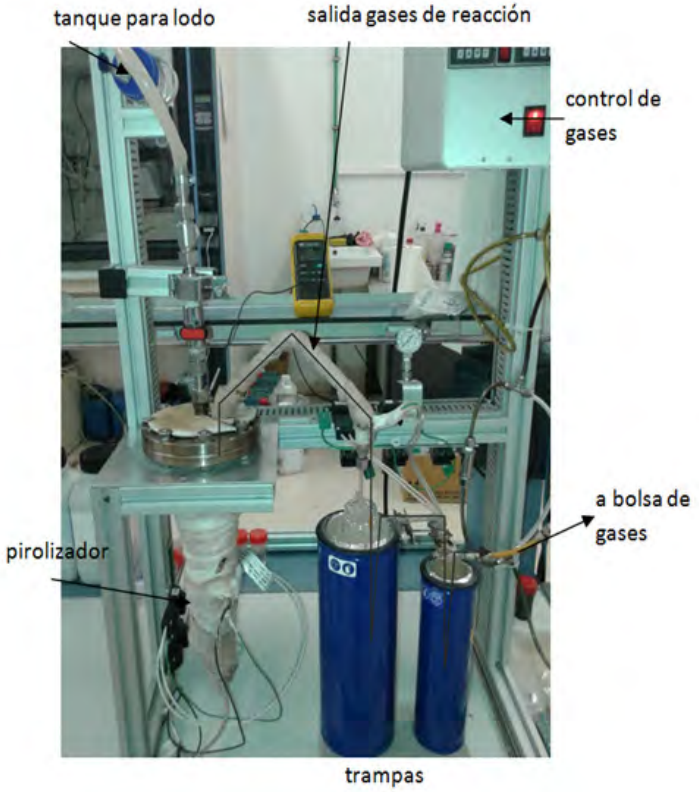
1. Valorización energética del digestato mediante pirólisis.

Depuración de Aguas del Mediterráneo

Valorización energética del fango mediante pirólisis

- El estudio se desarrollo en colaboración con el ITQ de la Universidad Politécnica de Valencia (España).





Depuración de Aguas del Mediterráneo

Valorización energética del fango mediante pirólisis

Digestión anaerobia → 10 Kg Fango 80% humedad → Secado estufa 105ºC / 24h → Caracterización Análisis elemental

Caracterización Análisis elemental → Análisis termogravimétrico Análisis Karl-Fischer **21% humedad**

	Fracción orgánica (64,3%)					H/C	H/O
Cenizas	C	H	N	S	O (diferencia)	Atómico	Atómico
35,7	34	5	4,8	2,7	18,3	1,79	4,37

Análisis termogravimétrico Análisis Karl-Fischer **21% humedad** → Estudio de la influencia de la Temperatura y la humedad

Fango seco : 2% humedad

Fango poco húmedo: 21%

Temperatura: 400 – 550ºc

Depuración de Aguas del Mediterráneo

Valorización energética del fango mediante pirólisis

- Influencia temperatura: Fango seco 2% humedad.

Experimento PY-DAM	5		4		9		6	
Temperatura (º C)	400		450		500		550	
Carga procesada (g)	9,87		9,08		9,83		8,92	
Orgánicos en la carga (g)	6,14		5,65		6,13		5,56	
Balance de materia (% peso)	95		97,9		94,3		95,1	
	Rendimientos (% peso)							
	S.N[1]	N[2]	S.N[1]	N[2]	S.N[1]	N[2]	S.N[1]	N[2]
Gases (% peso)	**7,43**	**12,32**	**8,75**	**14,24**	**10,14**	**16,9**	**12,26**	**20,31**
CO	0,43	0,71	0,6	0,98	0,87	1,44	1,36	2,26
CO2	6,43	10,66	7,23	11,77	8,05	13,41	9,14	15,14
H2S	0,19	0,31	0,15	0,25	0,11	0,19	0,11	0,18
CH4	0,11	0,18	0,19	0,31	0,31	0,52	0,44	0,74
Otros	0,28	0,47	0,57	0,93	0,8	1,34	1,2	1,99
Líquidos	**31,56**	**48,91**	**33,46**	**51,15**	**35,85**	**56,26**	**36,22**	**56,59**
Fase acuosa	10,09	13,3	10,16	13,25	10,77	14,46	11,79	16,1
Fase orgánica	21,47	35,61	23,3	37,9	25,08	41,8	24,44	40,49
Char/coque	**61,01**	**38,77**	**57,79**	**34,61**	**54,01**	**26,84**	**51,52**	**23,1**

Depuración de Aguas del Mediterráneo

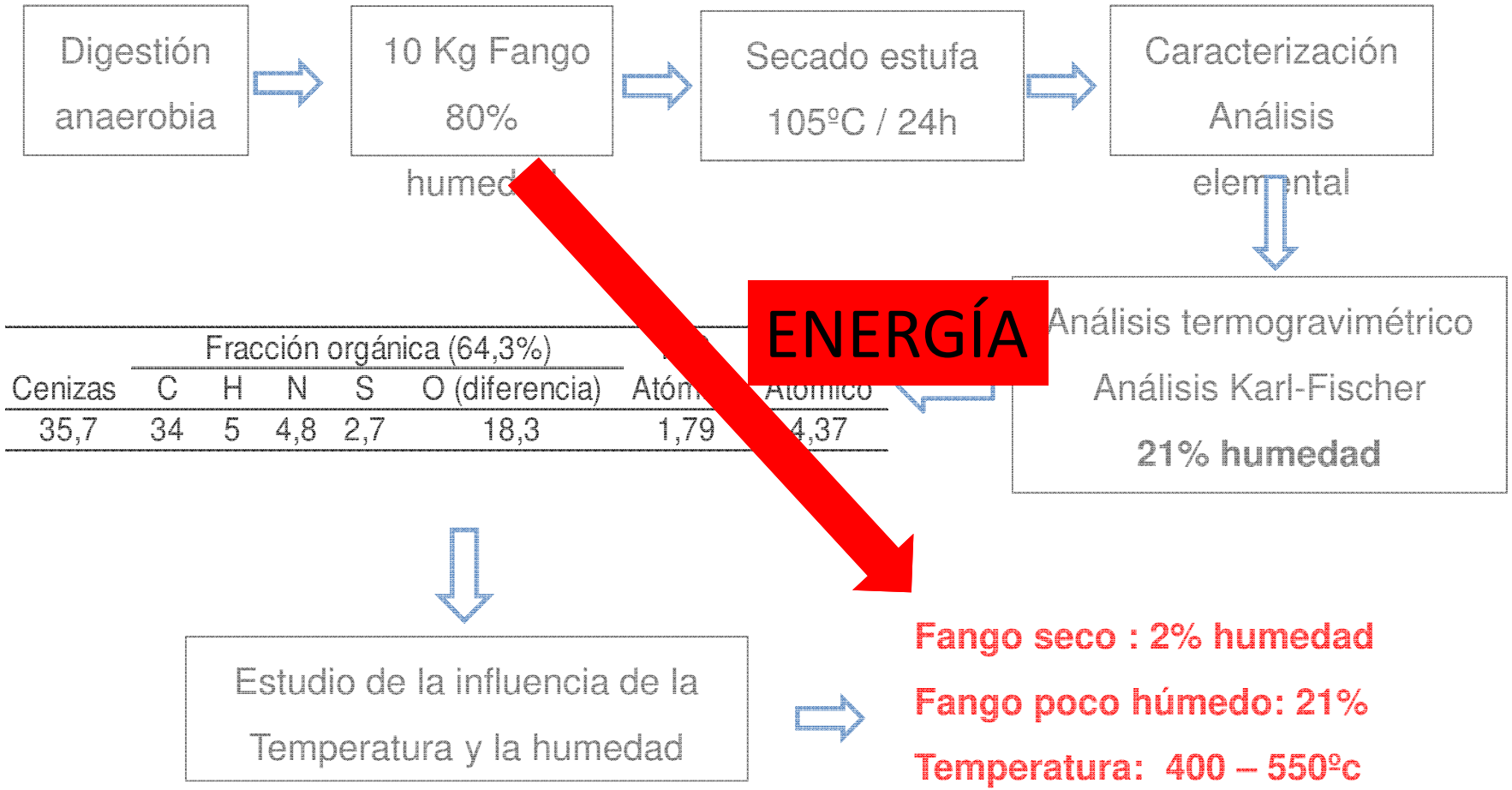
Valorización energética del fango mediante pirólisis

- Influencia humedad : Fango seco (2%) y poco húmedo (21%).

Experimento PY-DAM	9		7		6		8	
Temperatura (º C)	500				550			
Contenido en agua (%peso)	2,0		21,0		2,0		21,0	
Carga procesada (g)	9,83		7,53		8,92		7,38	
Orgánicos en la carga (g)	6,13		3,85		5,56		3,77	
Balance de materia (%peso)	94,3		93,6		95,1		95,6	
	Rendimientos (%peso)							
	S.N[1]	N[2]	S.N[1]	N[2]	S.N[1]	N[2]	S.N[1]	N[2]
Gases (%peso)	**10,14**	**16,9**	**9,11**	**19,07**	**12,26**	**20,31**	**10,85**	**22,18**
CO	0,87	1,44	0,74	1,55	1,36	2,26	1,17	2,4
CO2	8,05	13,41	7,2	15,07	9,14	15,14	8,11	16,58
H2S	0,11	0,19	0,15	0,31	0,11	0,18	0,11	0,22
CH4	0,31	0,52	0,29	0,6	0,44	0,74	0,39	0,81
Otros	0,8	1,34	0,74	1,54	1,2	1,99	1,06	2,18
Líquidos	**35,85**	**56,26**	**45,74**	**48,78**	**36,22**	**56,59**	**45,99**	**49,16**
Fase acuosa	10,77	14,46	28,63	12,96	11,79	16,1	27,99	12,34
Fase orgánica	25,08	41,8	17,12	35,82	24,44	40,49	18,00	36,82
Char/coque	**54,01**	**26,84**	**45,15**	**32,15**	**51,52**	**23,1**	**43,16**	**28,66**

Depuración de Aguas del Mediterráneo

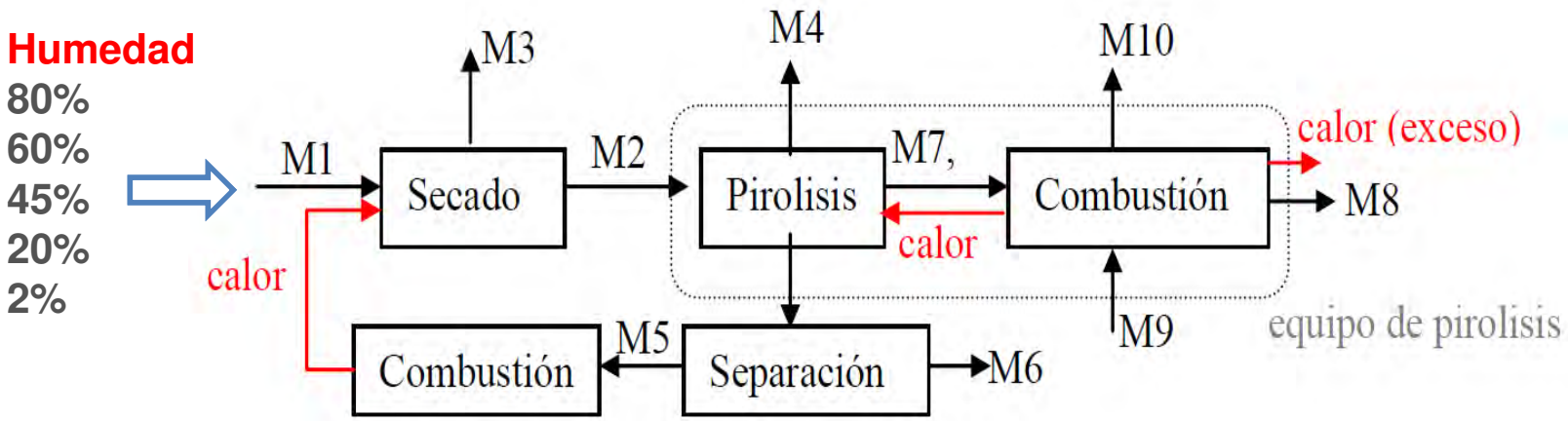
Valorización energética del fango mediante pirólisis



Depuración de Aguas del Mediterráneo

Valorización energética del fango mediante pirólisis

- Operación combinada secado + pirólisis



"Es posible procesar en un proceso combinado de secado más pirolisis, lodos con humedades superiores al 42% y menores al 60% a temperaturas entre 400-500ºC manteniendo el consumo energético de forma autosuficiente, utilizando los productos obtenidos en la pirolisis"

Depuración de Aguas del Mediterráneo

Valorización energética del fango mediante pirólisis

- Mediante el proceso de pirólisis rápida sería posible reducir a la mitad la cantidad de materia sólida comparado con el fango seco, además de obtener más de un tercio de líquidos que se podrían valorizar como fertilizantes o como hidrocarburos líquidos.

- Desde el punto de vista del rendimiento y sin tener en cuenta la naturaleza y la calidad de los hidrocarburos producidos, parece más interesante procesar los fangos secos (2 % en peso de agua) que los fangos húmedos (>20 % en peso de agua).

- El elevado contenido de NH4 en los líquidos de pirólisis obtenidos es elevado, motivo por el cual es necesario estudiar tratamientos que permitan disminuir los niveles de este compuesto y evitar la formación de gases de efecto invernadero como los NOX.

Depuración de Aguas del Mediterráneo

RESULTADOS

2. Presencia y degradación de contaminantes emergentes en la digestión anaerobia.

Depuración de Aguas del Mediterráneo

Microcontaminantes

- El análisis de los contaminantes se realizó en colaboración con el IUPA de la Universidad Jaume I (Castellón). Se empleó la cromatografía liquida y espectrometría de masas de alta resolución con analizador hibrido cuádruplo-tiempo de vuelo (LC-QTOF-MS).

- Estudio la presencia de microcontaminantes orgánicos en el fango alimentando y en la salida del digestor termófilo y mesófilo, para los TRH de 15 días (11 muestras) y 20 días (13 muestras). Se realizó el análisis de los contaminantes por duplicado.

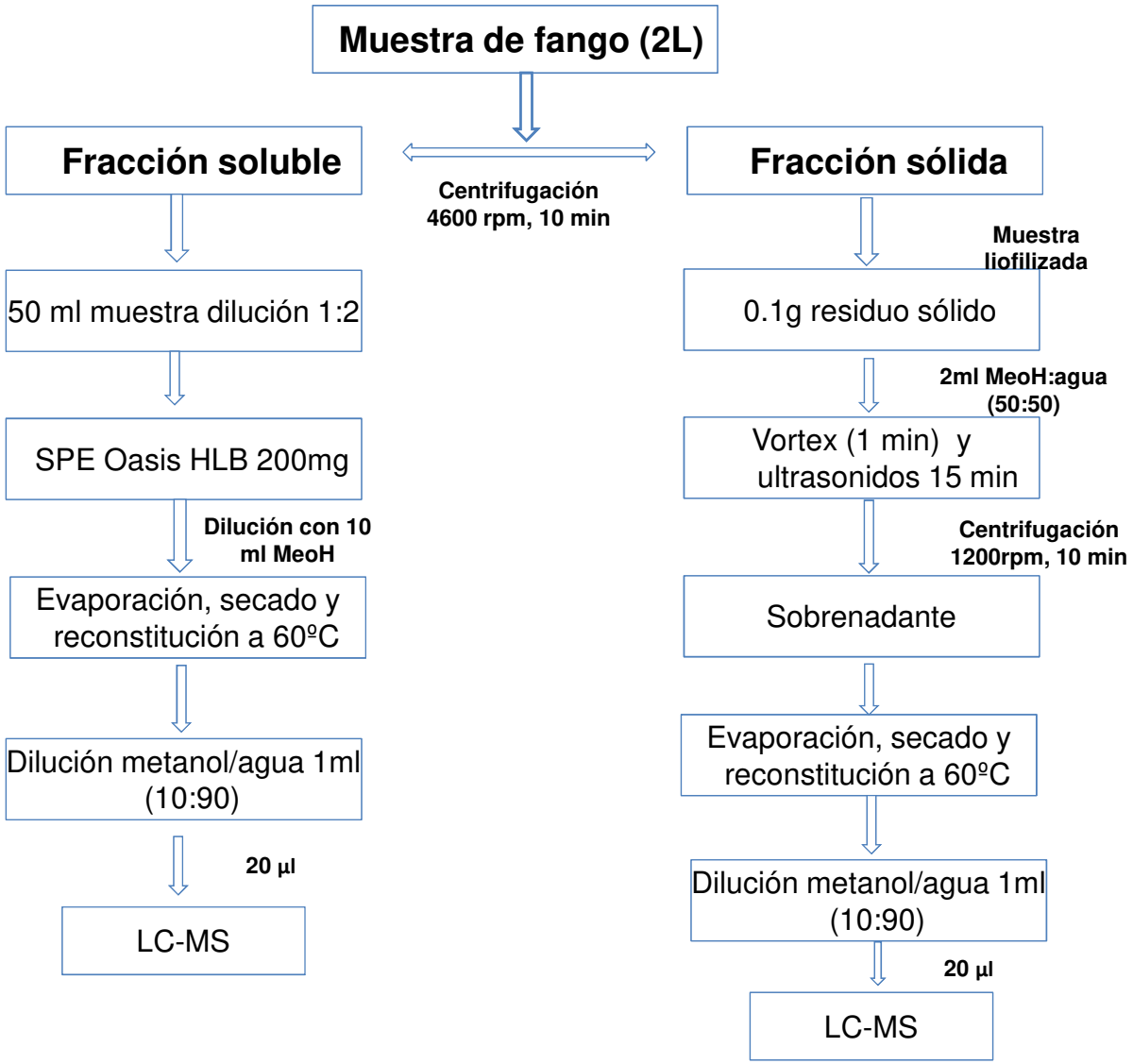
- Análisis del comportamiento de los contaminantes emergentes en cada digestor.

- Screening (Análisis cualitativo) de 300 contaminantes, donde se seleccionaron 13 contaminantes más relevantes y con más abundancia para su análisis cuantitativo.

- Contaminantes detectados: fármacos, pesticidas y drogas de abuso.

Depuración de Aguas del Mediterráneo

Microcontaminantes : Tratamiento de la muestra



Depuración de Aguas del Mediterráneo

Microcontaminantes: Screening y usos

- Metabolitos Dipirona (4AA-4FA-4AAA). **Fármaco - Analgésico**
- Tiabendazol. **Pesticida**
- Venlafaxina. **Antidepresivo**
- Benzoilecgonina (BE). **Antidepresivo, metabolito cocaína**
- Carbamazepina. **Anticonvulsico, antidepresivo**
- Irbesartan. **Fármaco hipertensión arterial**
- Valsartan. **Antihipertensivo**
- Diclofenalco. **Antiinflamatorios**
- Acido salicílico. **Aspirina**
- Acesulfamo. **Edulcorante**
- Fenofibrato. **Fármaco control triglicéridos**

En las EDARs se gestiona en promedio de 2 a 5 g/día medicamentos por cada 1000 habitantes

Depuración de Aguas del Mediterráneo

Chemosphere

Volume 163, November 2016, Pages 296–304

Behaviour of emerging contaminants in sewage sludge after anaerobic digestion

C. Boix[a], M. Ibáñez[a], D. Fabregat-Safont[a], E. Morales[a], L. Pastor[b], J.V. Sancho[a], J.E. Sánchez-Ramírez[b], F. Hernández[a]

Show more

Microcontaminantes : TRH 20 días

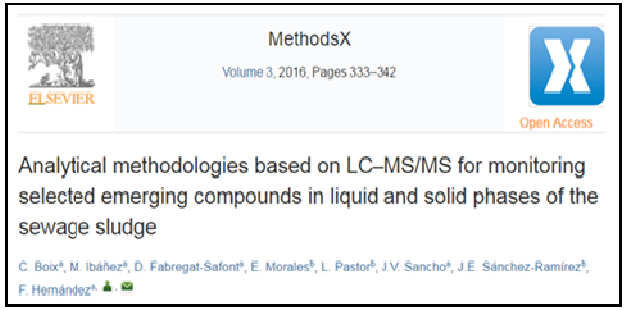
TRH : 20 Días

	Fracción soluble ($\mu g \cdot l^{-1}$)					Fracción solida ($\mu g \cdot Kg^{-1}$)				
Compuesto	**Influente**	**Efluente R2**	**EFluente R1**	**%Elim R2**	**%Elim R1**	**Influente**	**Efluente R2**	**EFluente R1**	**%Elim R2**	**%Elim R1**
4-AA	0,595 (0,14)	1,024 (0,36)	0,786 (0,30)	-	-	74,93(16,41)	100,51(19,24)	111,26(27,48)	-	-
4-FAA	0,836 (0,17)	0,944 (0,25)	1,040 (0,56)	-	-	56,63(6,91)	83,10(9,79)	87,00(13,86)	-	-
4-AAA	2,231 (0,51)	2,636 (0,58)	2,512 (1,25)	-	-	122,70(19,13)	160,09(27,22)	181,48(39,74)	-	-
Thiabendazole	0,797(0,38)	1,051(0,25)	1,813(0,33)	-	-	952,51(244,74)	893,75(163,67)	1825,17(338,80)	6,2	-
Venlafaxine	0,376(0,15)	0,188(0,05)	0,156(0,11)	50,0	58,5	65,05(6,81)	152,57(14,39)	143,80(15,19)	-	-
BE	0,241(0,07)	0,118(0,05)	0,159(0,10)	51,0	34,0	15,85(1,45)	12,037(3,14)	15,24(3,95)	24,1	3,8
Carbamazepine	0,011(0,01)	0,006(0,01)	0,008(0,01)	45,5	27,3	5,49(2,24)	6,604(0,643)	6,219(1,503)	-	-
Irbesartán	0,136(0,05)	0,029(0,01)	0,062(0,02)	78,7	54,4	35,61(5,42)	13,32(1,42)	15,56(2,95)	62,6	56,3
Valsartán	1,381(0,59)	1,856(0,70)	1,640(0,58)	-	-	72,61(20,27)	63,72(13,51)	83,77(28,34)	12,2	-
Diclofenac	0,364(0,19)	0,543(0,15)	0,604(0,34)	-	-	110,43(32,97)	103,08(16,37)	114,29(18,15)	6,7	-
Silic acid	31,26(14,2)	45,95(17,04)	30,7(23,06)	-	-	1646,5(629,9)	3270,1(792,2)	2717,4(1143,2)	-	-
Acesulfame	966,1(443,4)	613,6(458,4)	785,6(790,7)	36,5	18,7	-	-	-		
Fenofibric acid	53,59(29,1)	209,1(50,7)	181,0(58,6)	-	-	-	-	-		

*Media (Desviación estandar)

Distribución del contaminante: Fracción sólida ≈ 70%
Fracción líquida ≈ 30%

Depuración de Aguas del Mediterráneo



Microcontaminantes : TRH 15 días

TRH : 15 Días

Compuesto	Fracción soluble (µg·l^{-1}) Influente	Efluente R2	EFluente R1	%Elim R2	%Elim R1	Fracción solida (µg·Kg^{-1}) Influente	Efluente R2	EFluente R1	%Elim R2	%Elim R1
4-AA	1,619(1,73)	1,419(0,70)	1,936(0,33)	12,4	-	131,28(80,74)	305,25(53,20)	156,88(44,68)	-	-
4-FAA	3,534(0,98)	2,126(0,22)	2,295(0,12)	39,8	35,1	204,79(108,04)	276,32(115,51)	203,59(43,27)	-	0,6
4-AAA	5,328(1,79)	3,880(0,22)	3,735(0,08)	27,2	29,9	242,73(117,87)	419,55(117,58)	281,29(79,63)	-	-
Thiabendazole	2,522(0,32)	3,914(1,39)	7,109(1,91)	-	-	967,60(458,19)	926,79(107,81)	1032,24(268,53)	4,2	-
Venlafaxine	0,885(0,13)	0,477(0,07)	0,500(0,09)	46,1	43,5	70,726(23,07)	81,38(12,79)	103,057(14,99)	-	-
BE	0,577(0,41)	0,214(0,09)	0,303(0,08)	62,9	47,5	16,363(10,501)	21,914(12,212)	21,870(6,55)	-	-
Carbamazepine	0,006(0,01)	0,126(0,05)	0,058(0,06)	-	-	5,58(3,149)	10,875(3,274)	9,945(0,720)	-	-
Irbesartán	0,531(0,17)	0,102(0,01)	0,281(0,06)	80,8	47,1	50,57(20,12)	22,33(3,140)	28,539(3,078)	55,8	43,6
Valsartán	4,420(2,12)	3,715(0,42)	4,100(0,27)	16,0	7,2	221,032(80,34)	376,78(150,24)	336,89(140,91)	-	-
Diclofenac	0,644(0,18)	1,220(0,39)	1,863(0,18)	-	-	82,21(26,56)	179,55(6,37)	163,31(23,09)	-	-
Silic acid	55,75(39,5)	181,7(9,92)	99,38(14,0)	-	-	2403,0(1758,2)	10377,1(2370,7)	7070,3(1372,3)	-	-
Acesulfame	399,7(439,0)	248,2(32,1)	448,0(171,7)	37,9	-	-	-	-		
Fenofibric acid	44,5(21,6)	131,8(16,7)	209,1(60,38)	-	-	-	-	-		

*Media (Desviación estandar)

Distribución del contaminante: Fracción sólida ≈ 70%
Fracción líquida ≈ 30%

Depuración de Aguas del Mediterráneo

Conclusiones

- Los contaminantes emergentes detectados en el fango corresponden principalmente a drogas de abuso, fármacos y pesticidas. En total se identificaron 13 contaminantes emergentes que se encuentran en mayor abundancia. En ambos casos los resultados muestran que los contaminantes en su mayoría quedan retenidos en la fracción sólida.

- En ambos digestores existe rompimiento de precursores que ocasiona un aumento de los contaminantes emergentes en el digestor.

- La distribución del contaminantes en el efluente es de aproximadamente un 30% en la fracción acuosa y 70% en la fracción sólida.

Gracias por su atención

Email: Javier.sanchez@dam-aguas.es

Av. Benjamín Franklin, 21
46980 Parque Tecnológico
Paterna (Valencia)
www.dam-aguas.es