



TESIS DOCTORAL

Tratamiento integral de fangos de refinería: Hacia una gestión sostenible en el marco de la Economía Circular

Autora:

Sara Jerez Uriarte

Directores:

Juan Antonio Melero Hernández

María Isabel Pariente Castilla

Programa de Doctorado en Tecnologías Industriales: Química, Ambiental,
Energética, Electrónica, Mecánica y de los Materiales

Escuela Internacional de Doctorado

2022

D. Juan Antonio Melero Hernández, Catedrático de Universidad en el área de Ingeniería Química del Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos,

y

Dña. María Isabel Pariente Castilla, Profesora Titular de Universidad en el área de Ingeniería Química del Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos,

Certifican:

Que el presente trabajo de investigación, titulado: “*Tratamiento integral de fangos de refinería: Hacia una gestión sostenible en el marco de la Economía Circular*” constituye la memoria que presenta Dña. Sara Jerez Uriarte para aspirar al grado de Doctora en Ingeniería Química por la Universidad Rey Juan Carlos, y que ha sido realizado en los laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos bajo nuestra supervisión.

Fdo: Juan Antonio Melero Hernández

Fdo: María Isabel Pariente Castilla

“Those who dwell as scientists among the beauties and mysteries of the earth are never alone or weary of life “

- Rachel Carson-

“Who run the world? “

-Beyoncé-

Agradecimientos

El tiempo ha pasado volando, pero recuerdo con claridad el primer día en el que comencé este camino. A lo largo de estos años, he crecido no sólo como investigadora, sino también en otros muchos aspectos, y sobre todo me he dado cuenta de lo mucho que me apasiona lo que hago. Espero que este sea el comienzo de un camino aún más largo y emocionante.

Durante estos años he compartido muchos días, y muchas horas con personas que me han apoyado y me han ayudado. Por ello quiero agradecer en primer lugar a mis directores, el Dr. Juan Antonio Melero y la Dra. María Isabel Pariente, por la oportunidad que me brindasteis y por confiar en mí. A los dos, gracias por vuestro tiempo y dedicación. He podido aprender mucho de ambos, y espero poder seguir haciéndolo, pero sobre todo gracias por los consejos y el apoyo cuando más me hacía falta.

Otra de las personas que ha sido un pilar fundamental para mí, es la Dra. María Ventura. A ti María te quiero agradecer lo mucho que me has enseñado, y por estar siempre dispuesta a dedicarme tu tiempo. Has sido y eres una inspiración para mí, y espero algún día ser como tú.

Por supuesto, no me olvido de mis compañeros y compañeras. Estos años de tesis no habrían sido lo mismo sin vosotros.

Nora, quien ha sido mi mejor amiga. Gracias por escucharme y apoyarme siempre que lo he necesitado, por calmarme y darme ánimos y sobre todo por todas las risas que hemos compartido.

Gracias a mi equipo: Luis, Javi y Sara. Comenzar este camino juntos fue de las mejores casualidades. Quiero agradeceros todos los momentos compartidos, las charlas entre amigos y sobre todo por ser el mejor equipo que podía tener.

Gracias a todos y todas los demás, que sois muchos, por los ratos juntos, las risas, y por hacer mi día a día más feliz.

Agradecimientos

Thank you to all my colleagues of Imperial College of London. Thank you, Andrea, Jesús, Silvia, Angus, María, Richard, Heather, Helen and of course Dra. Magda Titirici for gave me the opportunity to work with such an amazing team. I carry you in my heart, you made me feel lucky and fully. That time together was amazing, and I hope we can see each other again soon.

A mis padres y a mi hermana, por su cariño, pero sobre todo por haberme dado siempre la libertad para decidir y enseñarme qué lo más importante es el trabajo duro y esfuerzo. A mi pareja, Adrián, quien no ha dudado nunca de lo que soy capaz, quien más me ha animado a continuar siempre; y a mi pequeña Lilo, por acompañarme en mi día a día y hacerme más feliz. Sin vosotros mi vida no sería la misma, gracias por estar siempre a mi lado y creer en mí incondicionalmente.

A mis abuelos, Rafael y Ángela, que se fueron antes de tiempo y a quienes quiero dedicarles una especial parte de esta dedicatoria. Allá donde estéis, os guardo siempre un sitio en mi corazón, y estoy segura que estaréis muy orgullosos, como lo habéis estado siempre. Os quiero.

A todos y todas, gracias por hacerme este camino más bonito.

Artículos publicados en revistas científicas

- Jerez, S., Ventura, M., Molina, R., Pariente, M. I., Martínez, F., & Melero, J. A. (2021). Comprehensive characterization of an oily sludge from a petrol refinery: A step forward for its valorization within the circular economy strategy. *Journal of Environmental Management*, 285, 112124. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.112124

La revista se encuentra indexada en el Journal of Citation Report del Science Citation Index con un factor de impacto de 8.910 en el año 2021. Ocupa el puesto 34 en la categoría Environmental Sciences de un total de 279 revistas indexadas (Q1). Número de citas: 7 (Scopus, Octubre 2022).

- Jerez, S., Ventura, M., Molina, R., Martínez, F., Pariente, M. I., & Melero, J. A. (2022). Application of a Fenton process for the pretreatment of an iron-containing oily sludge: A sustainable management for refinery wastes. *Journal of Environmental Management*, 304, 114244. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.114244

La revista se encuentra indexada en el Journal of Citation Report del Science Citation Index con un factor de impacto de 8.910 en el año 2021. Ocupa el puesto 34 en la categoría Environmental Sciences de un total de 279 revistas indexadas (Q1). Número de citas: 2 (Scopus, Octubre 2022).

Enviados

- Jerez, S., San Martín J., Ventura M., Pariente M.I., Segura Y., Puyol D., Molina R., Martínez F., Melero J.A. (2022). Thermal hydrolysis of oily sludge reduces volume and provides nutrients to anaerobic photo-biological treatment of oily wastewater. *Process Safety and Environmental Protection*.

La revista se encuentra indexada en el Journal of Citation Report del Science Citation Index con un factor de impacto de 7.926 en el año 2021. Ocupa el puesto 13 en la categoría Environmental Engineering de un total de 54 revistas indexadas (Q1).

Trabajos científicos fruto de la presente investigación

En preparación

- Jerez, S., Ventura, M., Molina, R., Martínez, F., Pariente, M. I., & Melero, J. A. Carbonaceous materials from primary oily sludge: Synthesis and Environmental applications. Applied Catalysis B-Environmental.

La revista se encuentra indexada en el Journal of Citation Report del Science Citation Index con un factor de impacto de 24.319 en el año 2021. Ocupa el puesto 1 en la categoría Environmental Engineering de un total de 54 revistas indexadas (Q1).

- Jerez, S., Ventura, M., Molina, R., Martínez, F., Pariente, M. I., & Melero, J. A. Sustainable management for oily refinery sludge: A comparative study of thermal Hydrolysis, Fenton, and Wet Air Oxidation treatments. Journal of Environmental Chemical Engineering.

Publicación por invitación. La revista se encuentra indexada en el Journal of Citation Report del Science Citation Index con un factor de impacto de 7.968 en el año 2021. Ocupa el puesto 12 en la categoría Environmental Engineering de un total de 54 revistas indexadas (Q1).

- San Martín, J., Jerez, S., Segura, Y., Puyol, D., Melero, J. A. & Martínez, F. Valorisation potential of pre-treated refinery oily sludge by phototrophic purple bacteria. Journal of Hazardous Materials.

Publicación en la revista se encuentra indexada en el Journal of Citation Report del Science Citation Index con un factor de impacto de 14.224 en el año 2021. Ocupa el puesto 3 en la categoría Environmental Engineering de un total de 54 revistas indexadas (Q1).

Asistencia a congresos

- ANQUE-ICCEE 2019 3rd International Congress of Chemical Engineering (Santander, España). Valorization of oily waste by coupling thermal hydrolysis and anaerobic digestion. Presentación oral.
-

Trabajos científicos fruto de la presente investigación

- REMTAVARES 2020 Workshop Innovative technologies for sustainable management of urban and industrial waste streams (Madrid, España). Valorization of a refinery oily sludge into carbon-based materials. Presentación oral.
 - REMTAVARES 2021 Workshop Enhancing Wastewater Treatment and Waste Valorization Technologies (Madrid, España). Comparative study of different pretreatments applied to an oily sludge: A sustainable management for refinery wastes. Presentación oral.
 - THESSALONIKI 2021 8th International Conference on Sustainable Solid Waste Management (Thessaloniki, Grecia). Application of an autocatalytic Fenton process for the pretreatment of an oily sludge. Presentación oral.
 - CIS Young researchers 2021 (Madrid, España). Synthesis of carbonaceous catalysts y thermochemical treatment of petroleum oily sludge solid particles. Presentación oral.
 - CIPOA 2022 5th Iberoamerican Conference on Advanced Oxidation Technologies (Cusco, Perú). Sustainable management for oily refinery sludge: Thermal Hydrolysis, Fenton, and Wet Air Oxidation treatments. Presentación en formato póster.
-

Índice

1. RESUMEN.....	21
2. INTRODUCCIÓN.....	33
2.1. Refinerías de petróleo del siglo XXI	38
2.2. Corrientes residuales de refinería: efluentes acuosos y fangos	44
2.3. Problemática de los fangos de refinería	47
2.4. Tratamientos de los fangos de refinería	51
2.4.1. Recuperación de aceites	51
2.4.2. Disposición final.....	61
2.4.3. Tecnologías alternativas para el tratamiento de fangos residuales..	67
2.4.3.1. <i>Tratamientos biológicos</i>	68
2.4.3.2. <i>Tratamientos no oxidativos</i>	69
2.4.3.3. <i>Tratamientos oxidativos</i>	73
2.5. Preparación de materiales carbonosos	78
3. OBJETIVOS	85
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	89
4.1. Separación y extracción de fases	91
4.2. Técnicas analíticas empleadas en la caracterización del fango y de sus fases	92
4.2.1. Caracterización del fango de refinería	92
4.2.1.1. <i>Determinación de pH</i>	92
4.2.1.2. <i>Determinación de la densidad</i>	93
4.2.1.3. <i>Determinación del poder calorífico</i>	93
4.2.1.4. <i>Análisis termogravimétricos</i>	95
4.2.1.5. <i>Determinación de la demanda de química de oxígeno total</i>	95
4.2.1.6. <i>Determinación de sólidos totales y volátiles</i>	96
4.2.1.7. <i>Determinación del nitrógeno Kjeldahl total</i>	97

Índice

4.2.1.8. Análisis por espectroscopía de emisión atómica con fuente de plasma acoplado por inducción	99
4.2.1.9. Determinación del contenido total en hidrocarburos del petróleo	99
4.2.1.10. Determinación de la composición química mediante análisis elemental	101
4.2.1.11. Determinación del tiempo de succión capilar	101
4.2.1.12. Ensayos de producción de metano.....	102
4.2.2. Caracterización de la fase aceitosa	103
4.2.2.1. Análisis mediante cromatografía de líquidos de alta resolución con detector de índice de refracción.....	103
4.2.2.2. Análisis mediante resonancia magnética nuclear.....	103
4.2.2.3. Análisis mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas	104
4.2.3. Caracterización de la fase acuosa.....	104
4.2.3.1. Determinación de la demanda química de oxígeno soluble	104
4.2.3.2. Determinación de carbono orgánico total	105
4.2.3.3. Determinación de nitrógeno amoniacal	106
4.2.3.4. Determinación de fosfato	106
4.2.3.5. Análisis mediante cromatografía de gases	107
4.2.3.6. Ensayos de biodegradabilidad.....	108
4.2.4. Caracterización de la fase sólida	113
4.2.4.1. Análisis mediante difracción de rayos X	113
4.2.4.2. Análisis mediante fluorescencia de rayos X	113
4.2.4.3. Determinación del área superficial y volumen de poros	114
4.2.4.4. Análisis mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	115
4.2.4.5. Determinación de centros básicos mediante valoraciones Boehm ..	115
4.2.4.6. Determinación de isothermas de adsorción de CO ₂	116

4.4. Tratamientos aplicados al fango de refinería.....	117
4.3.1. Hidrólisis térmica	117
4.3.2. Oxidación avanzada tipo Fenton.....	118
4.3.3. Oxidación húmeda.....	120
4.4.4. Estudio comparativo de los pretratamientos	122
4.5. Valorización de la fase sólida del fango de refinería: Síntesis de materiales porosos y aplicación catalítica	123
4.5.1. Valorización de la fase sólida del fango de refinería.....	123
4.5.2. Valorización del residuo sólido tras los pretratamientos del fango .	125
4.5.3. Test catalíticos: oxidación húmeda catalítica.....	125
4.6. Evaluación tecno-económica de procesos	127
4.6.1. Diseño de los equipos	127
4.6.2. Cálculo de costes de equipos	131
4.6.3. Cálculo de costes de inversión.....	131
4.6.4. Cálculo de los costes de amortización	132
4.6.5. Cálculo de costes de operación	133
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	135
5.1. Caracterización fraccionada del fango de refinería.....	139
5.1.1. Caracterización fisicoquímica del fango de refinería	142
5.1.2. Caracterización fraccional del fango de refinería.....	151
5.1.2.1. Caracterización de la fracción aceitosa.....	151
5.1.2.2. Caracterización de la fracción acuosa	158
5.1.2.3. Caracterización de la fracción sólida.....	160
5.1.3. Estrategias de valorización	164
5.2. Valorización de la fase sólida: Soportes catalíticos y adsorbentes	171
5.2.1. Síntesis y caracterización de materiales porosos	174
5.2.2. Aplicación como soportes catalíticos	185
5.2.3. Aplicación como adsorbentes de CO ₂	195

Índice

5.3. Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería	203
5.3.1. Tratamiento de hidrólisis térmica	207
5.3.2. Tratamiento de oxidación avanzada tipo Fenton	211
5.3.3. Tratamiento de oxidación húmeda.....	219
5.3.4. Comparativa de pretratamientos aplicados al fango de refinería ...	222
5.3.5. Digestión anaerobia: Estrategia 2.....	232
5.3.6. Valorización fraccional: Estrategia 3.....	235
5.4. Integración en el esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería: Evaluación tecno-económica.....	243
5.4.1. Escenario I: Evaluación tecno-económica del proceso de hidrólisis térmica	247
5.4.2. Escenario II: Evaluación tecno-económica del proceso de oxidación avanzada tipo Fenton	258
5.4.3. Escenario III: Evaluación tecno-económica del proceso de oxidación húmeda	268
5.4.4. Comparativa de la evaluación económica de los pretratamientos aplicados al fango de refinería.....	276
5.4.5. Integración de los pretratamientos en el esquema actual de refinería.	279
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	283
7. BIBLIOGRAFÍA	291
8. SUMMARY.....	309
8.1. State of the art: Background and motivation.....	311
8.1.1. Wastewater treatment in petrol refinery	312
8.1.2. Composition of the oily sludge and treatment technologies	313
8.2. Objectives	315
8.3. Experimental methodology.....	316
8.3.1. Oily sludge samples	316
8.3.2. Oily sludge characterization	316

8.3.3.	Oil phase characterization	317
8.3.4.	Aqueous phase characterization	317
8.3.5.	Solid phase characterization	318
8.3.6.	BMP assays.....	318
8.3.7.	Respirometric assays	319
8.3.8.	Pretreatments of the sludge	319
8.3.9.	Evaluation of potential applications of porous materials	319
8.4.10.	Techno-economical assessment.....	320
8.4.	<i>Results and discussion</i>	320
8.4.1.	Chapter 1: Comprehensive characterization of the oily sludge.....	320
8.4.2.	Chapter 2: Valorization of the solid phase: Porous materials with potential catalytic and adsorption applications.....	328
8.4.3.	Chapter 3. Pretreatments applied to oily sludge: Biodegradability enhancement and phases recovery	336
8.4.4.	Chapter 4: Integration of the proposed alternative within the conventional refinery wastewater treatment scheme: Techno-economical assessment.	342
8.4.5.	Conclusions	346
8.5.	<i>References</i>	349

1. Resumen

La presente Tesis Doctoral ha sido realizada en el Departamento de Tecnología Química y Ambiental en el marco del proyecto OIL2BIO: Nueva estrategia integral de depuración y valorización de aguas y fangos residuales de refinería con producción de energía y productos de alto valor añadido (Referencia: CTM2017-82865-R) financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación.

La industria del refino de petróleo continúa siendo hoy en día una de las principales alternativas para la producción de energía, así como de muchos otros productos derivados del petróleo, los cuales son empleados a diario en numerosos y diversos sectores. Sin embargo, el creciente desarrollo y la concienciación medioambiental evidencian las notables consecuencias para el medioambiente que el uso de estos productos derivados de este combustible fósil conlleva.

La tecnología del petróleo es muy madura, está ampliamente desarrollada, y además ha sido capaz de adaptarse a las nuevas políticas ambientales adoptadas a lo largo de muchas décadas. En la actualidad estas medidas se centran en la reducción de corrientes residuales, como son las emisiones atmosféricas, aguas residuales y residuos sólidos. Estas nuevas medidas se enfocan en la transformación de la industria del petróleo hacia un nuevo concepto de refinerías del siglo XXI, enmarcado en el ámbito de la sostenibilidad y de la Economía Circular.

Resumen

La generación de residuos supone, especialmente, uno de los principales retos para la industria del refino de petróleo. Durante el procesado del petróleo y sus derivados, se generan grandes cantidades de aguas y fangos residuales que hay que gestionar adecuadamente.

En la actualidad existen diversas tecnologías con el objetivo de tratar estos efluentes residuales procedentes de refinería. Las aguas residuales de refinería son tratadas en las propias plantas de refinería mediante tecnologías o tratamientos que permiten la eliminación, en primer lugar, de su contenido en aceites y partículas sólidas, y posteriormente mediante procesos biológicos para la eliminación de contaminantes, generando finalmente un agua tratada que cumple con la normativa ambiental vigente. Sin embargo, durante este tratamiento de las aguas residuales se generan otros residuos, como son los fangos de refinería, con características peligrosas, y, que, son gestionados externamente, acabando en muchas ocasiones en depósitos de seguridad, con las graves consecuencias medioambientales que esto implica, y sin aprovechar los recursos que estos residuos pueden contener.

Los fangos de refinería son residuos sólidos o semisólidos catalogados como residuos peligrosos, los cuales, presentan típicamente tres fases diferenciadas: aceitosa, acuosa y sólida, y una composición altamente contaminante, debido a la presencia de compuestos tóxicos. Actualmente existen numerosas tecnologías convencionales, las cuales, permiten su tratamiento, pudiendo englobar estas tecnologías convencionales, en dos grupos según su objetivo final: tratamientos para la recuperación de aceites o tratamientos para su disposición final.

Los tratamientos enfocados en la recuperación de aceites se centran en conseguir separar el contenido en hidrocarburos procedentes del petróleo que están típicamente presentes en estos fangos de refinería, con el objetivo de poder recircular y reutilizar esta fracción de nuevo en el esquema de refino. Entre estas tecnologías se deben destacar la centrifugación, la extracción con disolventes, la extracción con surfactantes, flotación por aire disuelto, congelación/descongelación, pirólisis, irradiación de microondas, irradiación de ultrasonidos o métodos electroquímicos. Todos estos procesos consiguen en la mayoría de los casos una elevada eficiencia en la separación de la fase aceitosa del fango de refinería. Sin

embargo, los costes energéticos y de operación son muy elevados, y además su principal inconveniente reside en su incapacidad para tratar de manera integral el fango de refinería y por tanto no permiten conseguir su valorización.

Por otro lado, debido a la necesidad actual de su disposición final, también se han desarrollado diferentes tecnologías centradas en disminuir la toxicidad del fango antes de su depósito en vertedero, como son la incineración, estabilización/solidificación, descontaminación de suelos, compostaje, o bio-slurry. Sin embargo, los tratamientos convencionales que hoy en día se aplican para el tratamiento de los fangos residuales de refinería resultan ser insuficientes para alcanzar una valorización total del residuo. Estos tratamientos, como se ha visto anteriormente sólo son capaces de paliar o reducir algunos de los efectos nocivos asociados a los fangos de refinería, por lo que aún es necesario desarrollar tecnologías que permitan alcanzar este objetivo.

Siguiendo esta problemática, se plantea la posibilidad de emplear diversas tecnologías desarrolladas para el tratamiento de fangos procedentes de estaciones depuradoras de aguas residuales, ya que estos residuos son también considerados peligrosos, y presentan en su composición un elevado contenido en agua, metales pesados y compuestos refractarios.

Estas tecnologías empleadas para tratar fangos de depuradora se clasifican en tres grupos principales: tratamientos biológicos, no oxidativos y oxidativos; y se centran en cuatro objetivos fundamentales, que son, la reducción de sólidos y eliminación de compuestos orgánicos; la minimización del residuo; la generación de un efluente de mayor biodegradabilidad; y la recuperación de compuestos de valor añadido.

La digestión anaerobia es el tratamiento biológico más empleado para tratar los fangos de depuradora, generando como producto final biogás, gracias a la degradación de la materia orgánica por acción de microorganismos anaerobios, por lo que resulta ser un tratamiento eficaz para alcanzar la valorización energética de estos residuos. Sin embargo, su eficacia es baja, debido a la etapa de hidrólisis del proceso, que resulta ser la más limitante.

Es por ello, que en numerosas ocasiones se combina este tratamiento biológico con un tratamiento previo no oxidativo, como la hidrólisis térmica,

Resumen

la cual favorece la posterior generación de biogás. Sin embargo, el proceso de digestión anaerobia ha sido poco estudiado para fangos de refinería.

Los tratamientos no oxidativos más aplicados, son principalmente la hidrólisis térmica y la carbonización hidrotermal. La hidrólisis térmica, es un proceso muy estudiado el cual se aplica a baja temperatura (100 - 200 °C) y en ausencia de agentes oxidantes. Permitiendo la destrucción del contenido en sólidos y por tanto minimizando la cantidad de residuo finalmente.

La hidrólisis térmica es la tecnología más madura y aplicada sobre fangos de depuradora, debido a sus bajos requerimientos energéticos y su elevada eficiencia. Además, como ya se ha mencionado, este tratamiento no oxidativo es comúnmente aplicado como un pretratamiento seguido de un tratamiento de digestión anaerobia, ya que la degradación previa de los compuestos presentes en el residuo permite que el proceso de digestión anaerobia se vea favorecido aumentando así la generación de biogás.

Por tanto, este tratamiento de hidrólisis térmica se plantea como una nueva posibilidad de tratamiento para los fangos de refinería, ya que en la actualidad no se ha estudiado su aplicación.

La carbonización hidrotermal, es otra de las tecnologías no oxidativas más empleadas. Es un tratamiento aplicado a temperaturas algo más elevadas (180 - 250 °C) durante horas, y en ausencia de agentes oxidantes, consiguiendo también la reducción del contenido en sólidos y por tanto la minimización del residuo. Además, este tratamiento permite transformar el residuo en diferentes subproductos, como son una fase sólida o *hydrochar*, una fase líquida y una fase gaseosa (principalmente CO₂), las cuales pueden ser posteriormente aprovechadas para la producción de otros productos de valor añadido.

Finalmente, para los tratamientos oxidativos se debe destacar la oxidación húmeda, así como los procesos de oxidación avanzada. La oxidación húmeda, consiste en un tratamiento a alta temperatura (150 - 320 °C) y presión (20 - 150 bar), en presencia de aire u oxígeno, consiguiendo oxidar compuestos tanto orgánicos como inorgánicos presentes en la fase acuosa del residuo. Es por ello, que este tratamiento se aplica principalmente a fangos y efluentes industriales, para conseguir degradar compuestos refractarios o de elevado peso molecular hacia otros de menor peso

molecular, que podrían ser tratados finalmente mediante procesos biológicos.

Los procesos de oxidación avanzada son procesos que se llevan a cabo en condiciones cercanas a las ambientales, utilizando como oxidante el radical hidroxilo. Uno de los tratamientos avanzados más utilizados, para el tratamiento de aguas no biodegradables es el proceso tipo Fenton. Este tratamiento emplea peróxido de hidrógeno, para la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ al reaccionar con alguna sal de hierro. Estos radicales $\cdot\text{OH}$ permiten oxidar los compuestos orgánicos presentes en la fase acuosa, generando otros de menor peso molecular. Además, se destacan estos tratamientos oxidativos por su capacidad de reducir la resistencia específica a la filtración de los fangos.

Por tanto, la presente Tesis Doctoral abordará el estudio de estos tratamientos con el objeto de favorecer la valorización integral de estos fangos de refinería.

La preparación de materiales porosos a partir de estos residuos se presenta como otra potencial vía de valorización de residuos con elevado contenido en carbono, siendo numerosos los investigadores que han aplicado esta tecnología a residuos de biomasa o fangos procedentes de depuradora, siguiendo diferentes metodologías de síntesis empleando una activación tanto física como química. El estudio de esta tecnología para los fangos de refinería es reciente y han sido pocos los investigadores que han trabajado en ello, sin embargo, los resultados obtenidos son prometedores por lo que en la presente Tesis Doctoral también se abarca esta nueva vía de valorización para los fangos de refinería.

Es por ello, que la presente Tesis Doctoral se centra en dar solución a esta actual problemática que presentan los fangos primarios de refinería procedentes del separador API, para la industria del petróleo, y para el medio ambiente. De manera que, el objetivo que se quiere alcanzar con este trabajo es no sólo evitar o minimizar su impacto sino desarrollar nuevas tecnologías que permitan su valorización. De esta manera, el trabajo realizado se divide en cuatro capítulos.

En primer lugar, el **capítulo 1** se centra en la caracterización del fango de refinería, con el objetivo de conocer de manera exhaustiva su composición,

Resumen

para posteriormente poder proponer diferentes estrategias de aprovechamiento o valorización.

Los resultados obtenidos tras realizar la caracterización fisicoquímica del fango de refinería muestran un elevado contenido en materia orgánica e inorgánica, debido a la elevada concentración en DQO y metales, principalmente Fe, seguido de Ca y Al, entre otros, respectivamente.

Estos fangos además presentan un elevado contenido en hidrocarburos totales del petróleo (HTP), asociados a la fase aceitosa, de elevado peso molecular, compuestos principalmente por hidrocarburos de C₁₇-C₂₀ (60 %). Además, esta fase contiene una concentración significativa de metales.

La fase acuosa, por otro lado, presenta una baja concentración en materia orgánica, en forma de DQOs, así como de nutrientes, aunque los metales pesados si se encuentran en una concentración elevada, principalmente por Ca (187 mg/L), seguido de Mg o K entre otros.

La fase sólida, se caracteriza por presentar un elevado contenido en carbono y al mismo tiempo metales, siendo el Fe el presente en mayor concentración (16 %). Sin embargo, estas partículas sólidas presentan una elevada heterogeneidad.

Se evalúa también la biodegradabilidad del fango mediante la realización de test de producción de biometano (BMP), mediante un proceso de digestión anaerobia. Sin embargo, los resultados muestran como el proceso se ve inhibido por la presencia principalmente de hidrocarburos de elevado peso molecular, así como de metales pesados.

Una vez se conocen las propiedades del fango de refinería se plantean tres nuevas estrategias de valorización, los cuales se desarrollan en los siguientes capítulos de la presente Tesis Doctoral.

El **capítulo 2** estudia la valorización de la fracción sólida del fango de refinería mediante la síntesis de materiales porosos con potenciales aplicaciones como catalizadores o adsorbentes. Para ello, se evalúan diferentes tratamientos termoquímicos con el objetivo final de obtener materiales con interesantes propiedades y que por tanto pueden ser empleados en diversas aplicaciones, como catalizadores y/o adsorbentes.

La fase sólida inicial presenta un área superficial y una porosidad muy baja ($<1 \text{ m}^2/\text{g}$), aunque su composición es altamente interesante, ofreciendo la posibilidad de emplear esta fase del fango de refinería para la producción de materiales porosos. Tras la síntesis aplicada empleando una activación termoquímica, los materiales porosos sintetizados presentan una elevada área superficial, alcanzado hasta $762 \text{ m}^2/\text{g}$ (para una relación másica 2:1 de KOH:sólido y aplicando etapa de carbonización y activación), así como una mayor porosidad, con un volumen total de poros de hasta $0,61 \text{ cm}^3/\text{g}$. Además, los resultados de difracción de rayos X (DRX), muestran materiales de mayor cristalinidad, con señales que pueden relacionarse con la formación de estructuras cristalinas de carbono y metales. Es por ello, que, tras su caracterización, estos materiales son estudiados para su aplicación en primer lugar, como soportes catalíticos en reacciones de oxidación húmeda para la eliminación de contaminantes orgánicos tóxicos de efluentes acuosos residuales, y en segundo lugar como adsorbentes, para la captura y/o almacenamiento de CO_2 .

Los ensayos de oxidación húmeda catalítica muestran una alta capacidad de eliminación de DQOs, alcanzando hasta un 64%, y además mostrando la viabilidad de la reutilización de estos materiales, hasta en tres ciclos catalíticos, manteniendo un rendimiento de eliminación final prácticamente invariable. Además, tras la aplicación de este tratamiento, se determina la biodegradabilidad del efluente, obteniendo un aumento de la biodegradabilidad de hasta un 84 % con respecto a un 31 % inicialmente. Demostrando así, no sólo la viabilidad de estos materiales como soportes catalíticos, sino también, su elevada estabilidad la cual permite su reutilización, sin generar además fenómenos de lixiviado de metales. Por tanto, los materiales porosos sintetizados permiten la valorización de la fase sólida del fango de refinería, empleándolos como soportes catalíticos en reacciones de oxidación húmeda para el tratamiento de efluentes residuales de refinería.

Por otro lado, la capacidad de almacenamiento de CO_2 está directamente relacionada con el área superficial de estos materiales. Es por ello, que el material sintetizado con un área superficial de $762 \text{ m}^2/\text{g}$, es el que presenta una mayor adsorción de este gas permitiendo alcanzar valores de $1,6 \text{ mmol/g}$ de CO_2 adsorbidos. Esta nueva aplicación para los materiales sintetizados a partir de la fase sólida del fango de refinería ofrece otra

alternativa de valorización, y, además, dentro del concepto de Economía Circular y de las nuevas estrategias propuestas en el concepto de refinerías del siglo XXI para la captura y almacenamiento de CO₂.

El **capítulo 3**, explora la aplicación de diversos pretratamientos oxidativos y no oxidativos al fango de refinería con el objetivo de degradar los compuestos presentes hacia otros de menor peso molecular y que mejoren las propiedades de éste para su posterior valorización. De esta manera, se aplican sobre el fango de refinería diferentes pretratamientos no oxidativos, como la hidrólisis térmica (HT), y oxidativos, como la oxidación húmeda (OH) y avanzada tipo Fenton (FT).

La hidrólisis térmica se aplica sobre el fango de refinería a diferentes temperaturas (175 - 200 °C) y tiempos de reacción (15, 30 y 60 min), permitiendo generar la degradación de compuestos de elevado peso molecular hacia otros de menor peso molecular, generando así la solubilización de materia orgánica hacia la fase acuosa en forma de DQOs (1,8 g/L), N-NH₄⁺ (51 mg/L), así como permitiendo destruir hasta un 51 % de su contenido en sólidos.

La oxidación avanzada tipo Fenton se aplica sobre el fango de refinería a diferentes temperaturas (25, 40, 60 y 80 °C), estudiando al mismo tiempo la concentración de H₂O₂ empleada como agente oxidante (20, 45 y 90 g/L). El objetivo de este pretratamiento de nuevo es degradar los compuestos tóxicos presentes en el fango de refinería para generar finalmente un efluente de mayor biodegradabilidad. Las condiciones estudiadas han permitido generar una solubilización de materia orgánica hacia la fase acuosa en forma de DQOs (2,4 g/L), N-NH₄⁺ (88 mg/L), y, además, consiguiendo destruir hasta un 78 % de su contenido en sólidos. Esta solubilización y reducción de sólidos se asocia con el efecto oxidante de los radicales ·OH generados en esta reacción, los cuales permiten alcanzar un elevado grado de oxidación de estos compuestos.

La oxidación húmeda se aplica sobre el fango de refinería a una temperatura de 200 °C y un tiempo de reacción de 60 min, aplicando como agente oxidante, una presión de aire inicial de 50 bar. Este pretratamiento permite alcanzar una significativa degradación de los compuestos presentes en el fango de refinería, debido a las elevadas condiciones de oxidación, permitiendo solubilizar hacia la fase acuosa materia orgánica en forma de

DQOs (16,7 g/L), N-NH_4^+ (447 mg/L), así como permitiendo destruir hasta un 77 % de su contenido en sólidos.

Además, es importante destacar, que estos pretratamientos aplicados al fango de refinería permiten romper la emulsión de las fases que componen el fango. De manera que, tras su aplicación es posible conseguir la separación de sus fases mediante sedimentación gravitatoria, sustituyendo al actual tratamiento de centrifugación empleado y permitiendo una valorización diferencial de cada una de las fases.

Finalmente, estos pretratamientos aplicados sobre el fango de refinería son comparados con el objetivo de evaluar su eficacia en la degradación de compuestos orgánicos, así como el aumento de la biodegradabilidad del efluente obtenido. En este sentido, se evalúa el contenido en HTP inicialmente (30 %), y tras los pretratamientos disminuyendo su contenido a un 23, 20 y 6 %, para la HT, FT y OH, respectivamente. Estos compuestos degradados, son solubilizados hacia la fase acuosa, determinando su contenido mediante GC/MS, aumentando su concentración en compuestos de bajo peso molecular, entre los que se destaca el ácido acético, siendo su concentración mayor para los más intensivos (FT y OH).

Por otro lado, debido a la degradación de compuestos de elevado peso molecular y su solubilización hacia la fase acuosa, se evalúa la biodegradabilidad de esta fase presente en el fango de refinería, como tras los pretratamientos estudiados.

De esta manera los resultados muestran un aumento de su biodegradabilidad desde un 18 % inicial, hasta un 66 % para los pretratamientos de HT, FT y OH, respectivamente. Evidenciando así, la generación de un efluente acuoso de elevada biodegradabilidad tras estos pretratamientos, el cual, podría ser posteriormente tratado en la planta de depuración de aguas residuales de la refinería.

Finalmente, se realizan ensayos BMP del fango de refinería tras estos pretratamientos mediante un proceso de digestión anaerobia, con el objetivo de evaluar la producción de metano tras pretratar el fango de refinería. Sin embargo, aunque la producción de metano es ligeramente superior a la obtenida con el fango de refinería sin tratar, estos resultados son cercanos a cero, y por tanto no se alcanza la valorización energética del fango de

Resumen

refinería mediante esta tecnología. Esto puede estar relacionado con el contenido en metales disueltos presentes en el fango de refinería, ya que estos suponen un papel fundamental en el proceso de inhibición o baja producción de metano, al igual que el contenido en hidrocarburos, los cuales pueden generar problemas de toxicidad durante este proceso.

Finalmente, en el **capítulo 4** se lleva a cabo una evaluación tecno-económica preliminar de los pretratamientos evaluados con el objeto de determinar el más viable para su integración en el esquema actual de tratamiento de aguas de la refinería. En este capítulo, se ha realizado el diseño y la evaluación económica de cada uno de los pretratamientos estudiados. Se realiza, en primer lugar, el diseño de los equipos necesarios para posteriormente, estimar los costes tanto de inversión (CAPEX) como de operación (OPEX). El pretratamiento de HT presenta un coste de tratamiento de 78,3 €/m³. Este coste es bastante inferior a los cálculos para el proceso de FT de 203,7 €/m³ y el de OH 107,2 €/m³. En el caso del proceso FT los costes de operación se disparan debido al uso de H₂O₂, reactivo de alto coste. En el caso del proceso de OH el mayor coste unitario es debido al aumento de los costes de inversión por la necesidad de trabajar con aire presurizado.

Sin embargo, la selección del pretratamiento óptimo para tratar los fangos de refinería no sólo debe considerar los costes asociados, sino también los objetivos que quieren alcanzarse finalmente para la valorización del fango de refinería. De esta manera, aunque el tratamiento de HT alcanza una menor reducción de sólidos y aceites, permite obtener un efluente acuoso de elevada biodegradabilidad, que puede ser posteriormente tratado mediante procesos biológicos convencionales (lodos activos), y al mismo tiempo aplicando la estrategia de valorización integral de la presente Tesis Doctoral, la fase aceitosa puede ser recirculada a refinería, y la fase sólida empleada para la producción de materiales porosos. Por tanto, este pretratamiento no oxidativo podría ser el idóneo para la valorización de los fangos API de refinería. No obstante, si el objetivo es maximizar la recuperación de carbono y nutrientes en la fase acuosa para su tratamiento en procesos biológicos avanzados, el proceso de OH es muy recomendable al favorecer la máxima solubilización de estos compuestos en la fase acuosa.

2. Introducción

El desarrollo económico a nivel mundial deriva en una creciente demanda energética, obtenida principalmente de fuentes no renovables, como el petróleo o el gas natural (54,5 %), y/o renovables (45,5 %), como son la energía eólica o solar, según datos del año 2020 (Red Eléctrica de España 2021). Esta tendencia seguirá creciendo y para 2030 las necesidades energéticas mundiales aumentarán en un 50% respecto a las alcanzadas en el año 2007 (Urpí 2008). En términos de la demanda de petróleo, éste sigue siendo el combustible y la materia prima más relevante en la actualidad y se espera que la demanda mundial de hidrocarburos y otros derivados continúe aumentando al menos hasta el año 2040 (Dirección General de Política Energética y Minas 2019).

Esta continua y creciente demanda de hidrocarburos, está íntimamente relacionada con los numerosos y diversos productos que es posible obtener a partir del petróleo, por lo que la industria ha evolucionado continuamente para poder dar respuesta a la demanda de productos cada vez de mejor calidad por parte de los consumidores. Así surge la industria del refino de petróleo.

La tecnología del refino de petróleo es una tecnología madura, ya que su desarrollo se inicia en el año 1861 en Estados Unidos para la destilación de queroseno, utilizado en las conocidas lámparas de queroseno o de parafina.

Introducción

Décadas más tarde, se comienza a desarrollar la tecnología para la fabricación de lubricantes, asfaltos, gasolinas y gasóleos. En el año 1913 comienza a realizarse el proceso de *craqueo* térmico de fracciones pesadas al aumentar la demanda de gasolina y gasóleo. A partir de los años 30, se desarrollan nuevos procesos en refinería como son el *craqueo* catalítico, reformado térmico, polimerización catalítica, coquización de residuos, entre otros, y aparecen en las refinerías subproductos como el coque, aromáticos, parafinas y otros productos clave para la industria petroquímica. Actualmente, en las refinerías de petróleo se continúan empleando la mayoría de estas tecnologías desarrolladas a lo largo de estos años, aunque han mejorado y continúan mejorándose hoy en día.

En la actualidad, las refinerías de petróleo son capaces de generar numerosos productos de valor que se clasifican en términos generales como combustibles, productos petroquímicos, disolventes, aceites de proceso, lubricantes y productos especiales como cera, asfalto y coque (Kraus 2012). Sin embargo, el empleo de esta materia prima ha ido disminuyendo progresivamente en los últimos años, introduciéndose progresivamente energías renovables para la obtención de energía eléctrica e incluso recientemente la electrificación en el sector del transporte, debido principalmente al impacto medioambiental que la industria del petróleo conlleva.

Durante la extracción y el transporte del petróleo, junto con los procesos de refino que se emplean en la producción de numerosos productos derivados, es necesario la aplicación de medidas que regulen la protección y el respeto por el medio ambiente. La normativa legal vigente en materia de Política Ambiental y Sistema de Gestión Ambiental ha establecido nuevas medidas cada vez más estrictas, que junto con las nuevas tecnologías desarrolladas han permitido alcanzar este compromiso con el objetivo final de minimizar su impacto medioambiental. Para ello, además las plantas de refino cuentan con protocolos de identificación y evaluación de aspectos medioambientales, con el objetivo de detectar posibles efectos derivados del normal desarrollo de sus actividades, accidentes e incidentes, así como las materias primas consumidas. Dichos protocolos abarcan aspectos ambientales directos como los generados durante las actividades cotidianas de la planta, e indirectos como son las actividades desarrolladas fuera de sus instalaciones, y todos ellos se clasifican en diversas categorías:

emisiones atmosféricas, residuos sólidos, aguas residuales, otras emisiones como ruidos y olores, y consumo directo de recursos naturales (CEPSA 2019).

Para continuar con la mejora de su gestión ambiental también se establecen objetivos anuales como la reducción de las emisiones atmosféricas, mejora de la gestión de residuos, renovación de certificaciones medioambientales o mejora en la formación medioambiental.

Principalmente las nuevas medidas adoptadas están relacionadas con las emisiones generadas, como son las emisiones atmosféricas, generación de aguas residuales y de residuos sólidos. En concreto, para evitar posibles accidentes relacionados con la generación de residuos sólidos como fangos de hidrocarburos, fangos procedentes del tratamiento de efluentes líquidos o asfalto residual, se implementan una serie de medidas de seguridad, como la clasificación de los residuos según su tipología y peligrosidad en almacenes temporales dispuestos para este objetivo, para posteriormente ser inventariados y gestionados de acuerdo con la normativa vigente (Lista Europea de Residuos y Real Decreto 8533/1988 de residuos tóxicos y peligrosos). Por otro lado, en relación con la generación de aguas residuales son también clasificadas según su origen y sus características fisicoquímicas, para poder ser tratadas posteriormente mediante tratamientos fisicoquímicos seguido de tratamientos biológicos e incluso tratamientos terciarios como procesos de aditivación y filtración que permite la reutilización de parte del agua tratada. Y, por último, las emisiones atmosféricas son monitorizadas de manera continua y se cumple con los valores límite de emisión establecidos para cada una de las sustancias generadas, como NO_x, SO_x y partículas, así como gases de efecto invernadero (GEI).

Estas nuevas medidas adoptadas por la industria del refino cumplen con el Plan de Acción de Economía Circular de la Unión Europea (UE), cuyo fin es establecer una serie de iniciativas interrelacionadas con el objetivo final de establecer un marco sólido y coherente respecto a la política de productos favoreciendo la sostenibilidad de productos, servicios y modelos de negocio. Además, las iniciativas que establece este Plan de Acción generan un cambio en las pautas de consumo, evitando así la generación de residuos. En este Plan se adoptan también medidas para reducir la generación de

Introducción

residuos y establecer un marco en la UE que garantice un mercado interior de materias primas secundarias de alta calidad, así como una política de responsabilidad de los residuos generados (Comisión Europea 2020).

Por todo ello, aunque la industria de petróleo continúa siendo una de las principales fuentes de energía, se enfrenta a numerosos retos para mantener la producción y al mismo tiempo cumplir con la normativa medioambiental vigente la cual impone cada vez restricciones más exigentes para respetar y cuidar el medio natural (Gudde y col. 2019).

Con este objetivo, la industria de refino de petróleo en la UE, ya ha comenzado a realizar una transición hacia un nuevo concepto de refinería con bajas emisiones de CO₂, mediante la inversión en proyectos de I+D y el desarrollo e implementación de nuevas tecnologías. Estas nuevas tecnologías, permitirán sustituir paulatinamente las materias primas convencionales por nuevas que reduzcan las emisiones de GEI y la generación de residuos contaminantes producidos durante el refino de petróleo y las procedentes del uso de sus productos (Gudde y col. 2019).

2.1. Refinerías de petróleo del siglo XXI

Las refinerías de petróleo son instalaciones industriales encargadas de transformar el crudo de petróleo en productos de valor añadido desde gases ligeros como propano y butano, fracciones intermedias como gasolina y aceites lubricantes, hasta fracciones más pesadas como fuelóleo y asfalto, mediante diferentes operaciones o procesos de refino. Además, la industria petroquímica es también capaz de generar otros productos de elevado valor como plásticos, disolventes, detergentes o caucho sintético entre otros muchos derivados.

Los procesos de refino se pueden clasificar por orden de realización en destilación, conversión y tratamiento. El proceso de refino comienza con la realización de la destilación del crudo. Tras realizar este fraccionamiento, los productos obtenidos de la destilación a su vez se tratan mediante procesos de craqueo, reformado y otros procesos de conversión para modificar sus características físicas y moleculares. Finalmente, estos productos son tratados y separados, mediante diversas operaciones como extracción, hidrotratamiento y eliminación de mercaptanos, para obtener

productos terminados. Todos estos procesos se llevan a cabo en las refinerías integradas, mientras que las refinerías más sencillas simplemente realizan los procesos de destilación atmosférica y a vacío (Kraus 2012).

De esta manera, la industria de refino de petróleo da lugar a una amplia gama de productos de valor añadido que satisfacen la demanda energética actual. La Figura 1 muestra la distribución de los productos obtenidos en las refinerías de petróleo. Como se puede observar, aproximadamente el 65% del crudo refinado en la Unión Europea está destinado a su uso como combustible en el sector del transporte, el 10% a la generación de materias petroquímicas y el 25 % restante a otros productos (Gudde y col. 2019).

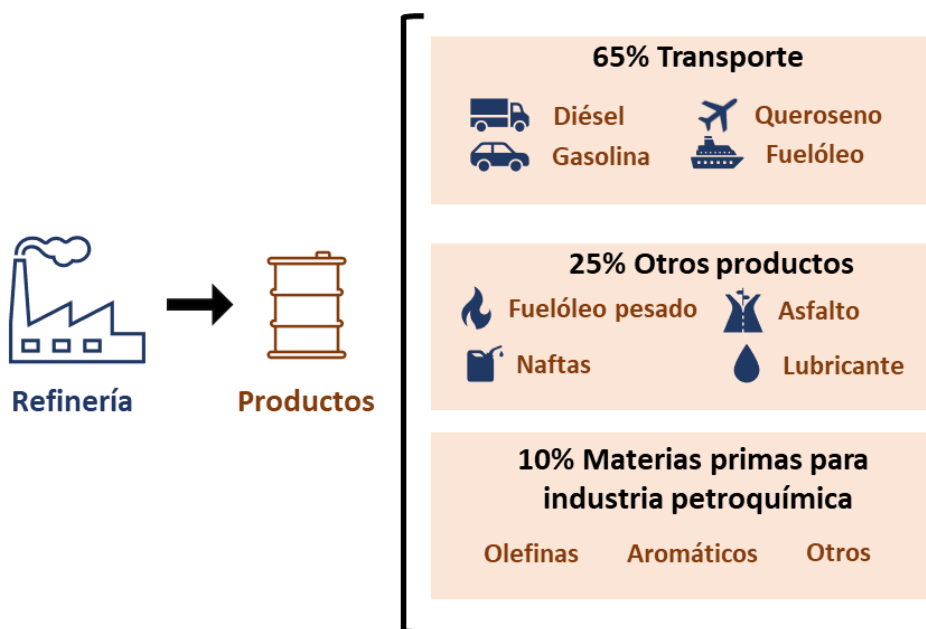


Figura 1: Distribución de los principales productos obtenidos en refinería en la Unión Europea y sus fines.

Sin embargo, la visión de la producción de las refinerías de 2050 engloba una serie de cambios o modificaciones con respecto al concepto de refinería convencional anteriormente comentado. Estos cambios vienen motivados fundamentalmente para alcanzar los objetivos establecidos por la UE para 2050 con relación al cambio climático. Estos objetivos se centran en la transición tecnológica de las actuales refinerías de petróleo hacia la eficiencia energética, empleando nuevas materias primas que sustituyan el

Introducción

petróleo, como pueden ser las energías renovables, **el aprovechamiento de residuos** e incluso la captura y almacenamiento de CO₂.

Este cambio hacia el empleo de nuevas materias primas requiere realizar grandes progresos en I+D para escalar estas nuevas biorrefinerías a la vez que se reducen las emisiones de GEI generadas en las plantas de producción de materias petroquímicas actuales y **el aprovechamiento de sus residuos siguiendo los principios de Economía Circular**.

La industria de refino de la UE ha demostrado su capacidad de evolución e innovación, al mismo tiempo que ha sido capaz de adaptarse a los cambios legislativos, económicos y sociales. Además, la inversión realizada en investigación y desarrollo, y los avances con respecto a la utilización de tecnologías de bajas emisiones de carbono a pequeña escala, señalan la posibilidad de su implementación en la industria de refino contribuyendo a alcanzar una economía de bajas emisiones de CO₂. De esta manera, la industria de refino integrará progresivamente estas nuevas tecnologías y materias primas adaptándose así al nuevo concepto de refinerías del siglo XXI (Gudde y col. 2019).

Las potenciales rutas para alcanzar la transición del sistema de refino de la UE requerirán de la combinación de tecnologías, medidas operativas e inversiones para conseguir la reducción en las emisiones de CO₂ y GEI. Estas medidas podrían englobarse en tres grupos principales (Fuels Europe 2018):

- 1) Medidas para reducir la intensidad de generación de emisiones de GEI: Este primer grupo hace referencia a medidas que favorezcan la eficiencia energética y cambios operativos en planta como puede ser la minimización del uso de combustibles líquidos o el aprovechamiento del calor producido para la cogeneración de electricidad para uso interno y /o externo.
- 2) Contribuciones externas para reducir la intensidad de generación de emisiones de GEI: Este grupo abarca nuevas oportunidades de reducción de emisiones de CO₂ mediante la sustitución de equipos o procesos, como el cambio de hornos de combustión por otros eléctricos, o la producción de hidrógeno verde. Además, engloba la captura y almacenamiento de CO₂ y la captura y utilización de CO₂,

siendo las más relevantes para conseguir mitigar los efectos del cambio climático.

- 3) Oportunidades para reducir las emisiones producidas por las materias primas y los productos: Finalmente, este grupo incluye el procesamiento de nuevas materias para el desarrollo de combustibles avanzados aprovechando nuevos tipos de materiales de desecho y productos elaborados a partir de biomasa. De esta manera, será posible emplear materias de bajo contenido en carbono con el objetivo final de obtener productos de alta calidad que puedan emplearse como combustibles. Además, se plantea la posibilidad de aprovechar otros residuos como podrían ser los residuos plásticos, entre otros, para la producción de materias primas siempre con el objetivo final de obtener un producto de suficiente calidad.

Todas estas oportunidades requieren en primer lugar de una elevada inversión en investigación y desarrollo e implementar modelos de colaboración que permitan desarrollar todo su potencial durante la transición del sector hacia las refinerías del siglo XXI de la UE. En la Figura 2 se reflejan en forma de esquema dichas propuestas para las refinerías del futuro indicando nuevas rutas hacia una economía de bajas emisiones (Gudde y col. 2019). Esta propuesta de refinerías del futuro comenzaría con la sustitución de la actual materia prima empleada, es decir, el petróleo, por otras como la biomasa o incluso residuos como se ha mencionado con anterioridad, en coherencia con la estrategia de Economía Circular. Además, entre los principales cambios a destacar también se incluye la recuperación energética en forma de hidrógeno “verde”, la captura y almacenamiento de CO₂, la utilización de CO₂ y el aprovechamiento del calor residual, estrategias que permitirían reducir por tanto el impacto medioambiental generado actualmente por la industria.

La problemática ambiental de la industria de refino convencional tal y como la conocemos, no sólo afecta al cambio climático debido a las emisiones de CO₂ y GEI, sino que abarca un espectro más amplio. Derivado de los diferentes procesos o tratamientos de refino de petróleo y también en el ámbito de petroquímica, la industria del petróleo **genera grandes cantidades de residuos altamente contaminantes, líquidos y sólidos.**

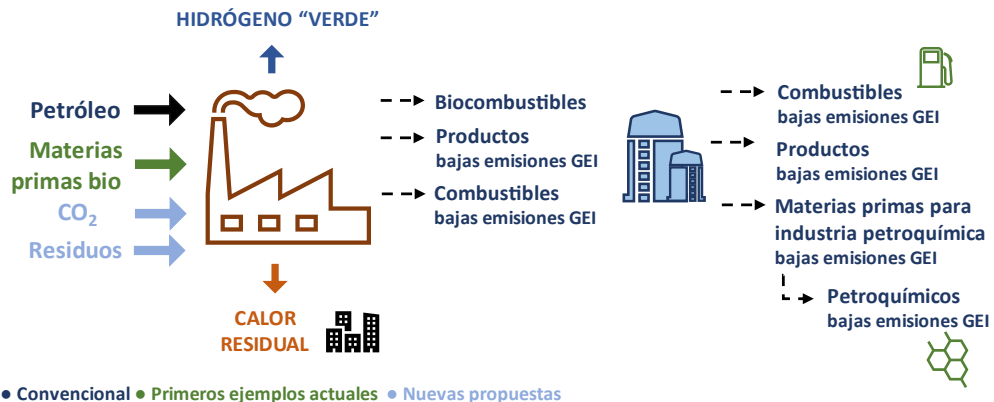


Figura 2: Esquema de un sistema de refinería del siglo XXI de la UE.

La adecuada gestión de residuos debe considerar diferentes factores como el tipo de residuo y su volumen, las instalaciones disponibles para su almacenamiento y las tecnologías necesarias para su tratamiento, además de los aspectos económicos, ambientales, logísticos y legales. Por tanto, la generación de estos residuos de refinería supone uno de los principales problemas para la industria del petróleo, ya que actualmente se encuentran catalogados como residuos peligrosos y no presentan ninguna vía o tecnología de aprovechamiento. Esto hace necesario que el tratamiento y gestión que se realiza permita adecuarlos de manera que se eviten los problemas medioambientales asociados a su composición altamente tóxica y nociva.

La jerarquía de gestión de residuos se basa en cinco principios básicos, según la Ley 7/2022, de 8 de abril, de residuos y suelos contaminados para una economía circular:

- 1) Prevención en la generación de residuo: se basa en adoptar medidas que permitan prevenir la posibilidad de que se produzca un daño medioambiental grave, así como tomar medidas siendo conscientes del daño medioambiental que puede producirse. De esta manera, en este primer objetivo lo que interesa es prevenir la generación de residuos, por lo que se debe tener en cuenta este concepto desde que se comienza a producir un determinado producto. Este objetivo aplicado a residuos derivados del refino de petróleo se basa fundamentalmente en seleccionar técnicas que reduzcan la generación de efluentes residuales para evitar así su

posterior tratamiento y reducir la dispersión de la contaminación. En caso de que no sea posible evitar la generación del residuo, se pasa a valorar el segundo objetivo de reutilización.

- 2) Preparación para la reutilización: este objetivo hace referencia a las operaciones necesarias para reintroducir el residuo en el mercado sin generar otros residuos derivados. El tercer objetivo de reciclado aparece como opción, tras descartar la posibilidad de reutilización.
- 3) Reciclado: este proceso se basa en transformar el residuo mediante procesos físicos, químicos o biológicos de manera que pueda ser utilizado de nuevo como producto.
- 4) Otro tipo de valorización: el cuarto objetivo de valorización o recuperación de energía consiste en emplear el residuo como combustible para la generación de energía o calor. Siempre y cuando no haya sido posible aplicar ninguno de los tres objetivos previos.
- 5) Eliminación: se basa en la eliminación del residuo, que consiste en el depósito del residuo en vertedero. Es importante tener en cuenta que según Real Decreto 646/2020, de 7 de julio, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero, solo podrán depositarse en vertedero residuos que hayan sido objeto de algún tratamiento previo, para reducir la cantidad de residuos a depositar o los peligros que el depósito de los residuos pueda suponer para la salud humana o el medio ambiente (Galera y col. 2014; POSOW 2016).

El principal objetivo de estas cinco opciones es evitar en la mayor medida posible el impacto medioambiental que estos residuos pueden provocar y además minimizar posibles costes asociados, aunque no siempre es posible aplicar alguno de los cuatro primeros principios debido a la complejidad del propio residuo o a la disponibilidad de medios o tecnología para tratarlos, por lo que la única vía posible es su disposición final.

En España en el año 2019, un 41,7% de los 133,2 millones de toneladas de residuos totales generados fueron llevados finalmente a vertedero, mientras que el 42,2% fueron reciclados, el 12,5% se reutilizaron en otros procesos y el 3,4% se incineraron (INE 2019).

Introducción

Es por ello por lo que, entre las potenciales rutas para la transición ecológica de la industria de refino de la UE se abarca **la posibilidad de aprovechar o valorizar diversos residuos con el objetivo de introducirlos en el esquema de refino**, minimizando así tanto los costes como el impacto medioambiental que estos residuos llevan asociados. El procesamiento y co-procesamiento de residuos como nuevas materias primas presenta una oportunidad para la generación de una nueva categoría de productos avanzados, cumpliendo con la pirámide jerárquica de gestión de residuos.

Esta estrategia, requiere de tecnologías adaptadas al procesamiento de estos residuos y por tanto generación de nuevas materias primas (reciclado) que deben tener una calidad suficiente. De esta manera, para mantener el liderazgo de la industria del petróleo y conseguir **emplear estos residuos como nuevas materias**, es imprescindible proporcionar un marco adecuado que incentive la inversión en I+D y en el escalado de las nuevas tecnologías, así como fomentar el uso de desechos y residuos en los procesos de refino.

En esta propuesta, tan importante como innovadora es en la que se centra esta Tesis Doctoral, con el objetivo de desarrollar nuevas vías o rutas de valorización de los residuos generados en las operaciones de refino y petroquímica.

2.2. Corrientes residuales de refinería: efluentes acuosos y fangos

La generación de aguas y fangos de refinería supone actualmente uno de los principales problemas a los que se enfrentan las plantas de refino, debido no sólo a la alta cantidad en la que estos residuos se generan a diario durante el proceso de refino de petróleo, sino también a la composición altamente tóxica y contaminante que presentan ambos efluentes. Por tanto, su adecuado tratamiento y gestión son de vital importancia.

En la actualidad, las aguas y fangos residuales son tratados mediante diferentes vías, ya que tienen unas características y composición diferentes que condicionan el tipo de tratamiento o vía de disposición que pueden

aplicarse. En primer lugar, los efluentes líquidos generados son conocidos como aguas residuales, las cuales presentan una composición variable ya que se generan en diferentes puntos de la planta de refino, procedentes de diferentes procesos u operaciones de refino de petróleo. Típicamente presentan en su composición hidrocarburos, materiales disueltos, sólidos en suspensión, fenoles, amoníaco, sulfuros, ácidos, álcalis y otros contaminantes (Kraus 2012).

Las aguas residuales de refinería son tratadas siguiendo el esquema de tratamiento representado en la Figura 3. Este esquema se basa en el uso de tratamientos físicos, químicos y biológicos, dividiéndose en varias etapas. En primer lugar, el agua residual es llevada a un separador por gravedad de aceite y agua o separador API (American Petroleum Institute) cuya función es retirar la mayor parte del contenido en aceite libre que este fluente arrastra de las corrientes de aguas residuales procedentes de las refinerías. Este tratamiento consiste en retener el agua vertida por un tiempo suficiente que permita que las gotas de aceite, por diferencia de densidades, se separen y alcancen la superficie del depósito. Posteriormente, estos aceites son recirculados a refinería, mientras que por otro lado se genera un residuo semisólido o fango que es gestionado independientemente. Seguidamente, tras esta primera etapa, el agua residual resultante es tratada mediante flotación por aire disuelto (DAF), que consiste en la introducción de aire por la parte inferior del tanque con una presión de varias atmósferas. El aire liberado permite la formación de burbujas de pequeño tamaño que se adhieren a la materia suspendida y aceites de menor tamaño que no hayan sido eliminados en el tratamiento anterior, provocando que asciendan hacia la superficie formando una espuma que se retira mecánicamente. Esta etapa también produce la generación de un fango residual (André 2014). Finalmente, el agua residual es tratada en una tercera etapa mediante un proceso biológico convencional aerobio o anaerobio, con el objetivo de eliminar compuestos indeseables aún presentes en el agua, por acción metabólica de microorganismos. Este tratamiento, consiste en eliminar materia orgánica biodegradable y compuestos que contengan nutrientes como el nitrógeno y el fósforo, ya que suponen la fuente de energía y de carbono necesaria para el crecimiento de los microorganismos (Rodríguez y col. 2006; REPSOL 2016).

Introducción

Normalmente, el tratamiento biológico que se aplica es la tecnología de fangos activos, para degradar los compuestos presentes en las aguas residuales, seguido de un tratamiento de clarificación con el objetivo de obtener un efluente de agua ya tratada y por tanto que presente una composición y características que permitan su disposición final al medio natural.

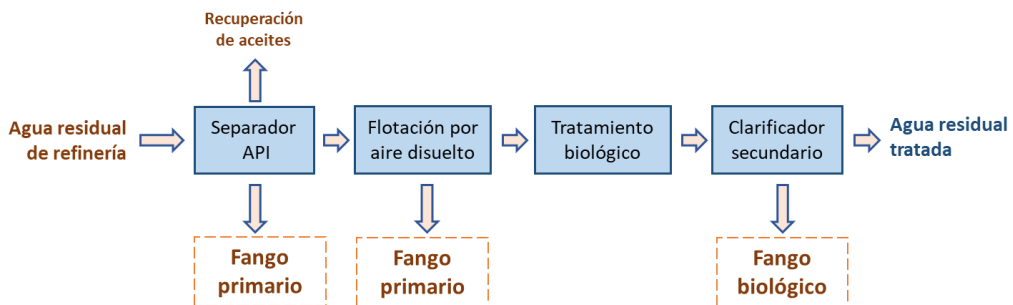


Figura 3: Esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería y puntos de generación de fangos de refinería.

Por otro lado, los fangos de refinería son residuos sólidos o semisólidos catalogados como residuos peligrosos según la Lista Europea de Residuos (código LER: 05 01 09*) de conformidad con la Directiva 2008/98/CE sobre residuos, debido a que cumplen con algunas de las características establecidas en el anexo III de esta directiva. Entre estas características destaca su composición altamente contaminante, debido a la presencia de compuestos tóxicos, mutagénicos y carcinogénicos (Jasmine y Mukherji 2015).

En 2018, 2.246 toneladas de fangos residuales peligrosos fueron producidos en España en la industria de refinado de petróleo, según los datos recogidos por el Instituto Nacional de Estadística (INE) durante diferentes procesos llevados a cabo, como fondos de tanques de petróleo crudo, emulsión de aceite residual, separadores aceite/agua y durante el tratamiento in-situ de las aguas residuales, como son los fangos procedentes de los separados API o DAF (Hu y col. 2017).

Debido a su composición especialmente contaminante, su tratamiento presenta una gran complejidad, por lo que los tratamientos convencionales que se aplican a este tipo de residuos suelen basarse en la eliminación de la mayor cantidad posible de humedad o bien la recuperación de aceites, para

posteriormente inertizar estos residuos mediante tratamientos como la incineración, y así convertirlos en materiales que puedan disponerse finalmente en vertederos (Hu y col. 2013; Johnson y Affam 2019).

El tratamiento actual en refinería consiste en la recuperación de la mayor parte de hidrocarburos posible, pero este tratamiento supone una mínima parte del residuo, por lo que, los fangos residuales aún no presentan la posibilidad de ser aprovechados ni valorizados siguiendo alguno de los principios de jerarquía de la gestión de residuos, por lo que lo habitual en las plantas de refino es gestionarlos externamente suponiendo altos costes económicos, logísticos y medioambientales, debido a su elevada toxicidad y peligrosidad.

De esta manera, siendo conscientes de la complicada problemática relacionada con la gestión de estos efluentes residuales generados en las plantas de refino de petróleo, la industria del petróleo en la UE tiene un fuerte compromiso de minimización y valorización de sus residuos, por lo que se requiere del desarrollo de nuevas tecnologías y tratamientos alternativos para su valorización, enmarcadas en el ámbito de la Sostenibilidad y la Economía Circular.

2.3. Problemática de los fangos de refinería

Con el objetivo fundamental de garantizar que los residuos generados se tratan o gestionan de manera adecuada, los fangos de refinería generados son clasificados según su tipología y peligrosidad para ser inventariados y gestionados cumpliendo con la normativa vigente.

Los fangos de refinería se clasifican en no peligrosos y peligrosos, y al mismo tiempo se dividen según su procedencia, es decir, en función de la etapa o proceso de refino del que proceden. En la Tabla 1 se muestra esta clasificación además de los datos de producción que corresponden a cada uno de estos residuos, según datos publicados por una de las empresas líder del sector en España (CEPSA 2019). Como se puede observar, los residuos peligrosos generados son fundamentalmente fangos procedentes del tratamiento fisicoquímico de efluentes líquidos, el cual ha sido previamente descrito (Figura 3), representando un 95 % del total, mientras que el otro 5 % pertenece a la generación de fangos con contenido en

Introducción

hidrocarburos. Por otro lado, la generación de residuos no peligrosos presenta una mayor generación de fangos procedentes del tratamiento biológico de efluentes líquidos (68 %), seguido de fangos procedentes de filtración de agua bruta (32 %).

Tabla 1: Producción (toneladas) de fangos residuales peligrosos y no peligrosos durante el año 2019 (CEPSA 2019).

	2019
Residuos peligrosos	
Fangos con contenido en hidrocarburos	33,5
Fangos procedentes del tratamiento fisicoquímico de efluentes líquidos (primarios)	661,4
Residuos no peligrosos	
Fangos procedentes del tratamiento biológico de efluentes líquidos	233,9
Fangos de filtración de agua bruta	499,2

Estos fangos de refinería generados durante diversas etapas del proceso de refino de petróleo o incluso durante el tratamiento de efluentes líquidos actualmente son gestionados por empresas externas autorizadas especializadas en gestión de residuos. Es decir, actualmente no existe la posibilidad de aprovechar o valorizar estos fangos de refinería, al menos en su totalidad. Existen algunas tecnologías que permiten la recuperación de parte del contenido en aceites de estos fangos, mediante procesos de refino tratándolos como aceites usados, e incluso algunas refinerías tienen implementado un circuito de lodos que permite la mezcla de los diferentes lodos generados para finalmente ser centrifugados y extraer así la fracción acuosa que contienen reduciendo al mismo tiempo el volumen de residuo. Sin embargo, estos tratamientos son altamente costosos y aún sigue siendo imprescindible que las plantas de refino cuenten con gestores externos que dispongan adecuadamente el residuo restante (REPSOL 2016).

Es por ello, que actualmente resulta de vital importancia el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan tratar estos fangos de refinería, evitando o

minimizando aún más la necesidad actual de ser gestionados externamente. Sin embargo, para conseguir aplicar o desarrollar estas nuevas tecnologías, se necesita previamente conocer sus características fisicoquímicas, para la selección de la tecnología más apropiada. Cómo se ha reflejado en la Tabla 1, durante el proceso de refino se generan fangos de diversa procedencia, lo que afectará por tanto a su composición, **lo que hace fundamental realizar previamente esa adecuada caracterización del residuo.**

Los fangos de refinería clasificados como peligrosos requieren una especial atención ya que esta clasificación hace referencia a la composición altamente contaminante que presentan. Entre estos fangos peligrosos, son los fangos procedentes del tratamiento de efluentes líquidos los que se generan significativamente en mayor cantidad, por lo que en la presente Tesis Doctoral nos centraremos en el tratamiento y valorización de este tipo de fangos. Cómo se ha mencionado anteriormente, durante el tratamiento de las aguas residuales en refinería (Figura 3) se producen diversos fangos, entre los que cabe destacar los procedentes de los separadores aceite/agua, o separadores API. Los fangos API procedentes del tratamiento de aguas residuales supusieron en 2005 en España un total de 1.299 toneladas, representando casi la totalidad de los fangos peligrosos generados durante los procesos de tratamiento de aguas residuales (Orden MAM/820/2008).

Los fangos de refinería procedentes de los separadores API, típicamente presentan una emulsión estable de tres fases diferenciadas: aceitosa, acuosa y sólida. En general, estos fangos de refinería presentan en su composición un elevado contenido en hidrocarburos procedentes del petróleo (hidrocarburos totales de petróleo, HTP) (5-86 %) clasificados típicamente en cuatro grupos: aromáticos, saturados, asfaltenos y/o resinas, con cadenas de carbono que varían desde C_5 hasta C_{50} (Li y col. 2013). Además, presentan una elevada concentración de metales pesados (Fe, Cu, Ni, Cr, Pb, Mn, Cd entre otros), compuestos de nitrógeno, azufre y oxígeno, partículas sólidas e incluso aditivos químicos procedentes del refino del petróleo, los cuales son altamente tóxicos y peligrosos (Jasmine y Mukherji 2015; Nazem y Tavakoli 2017). Esta composición química característica de los fangos de refinería, sin embargo, está sujeta a variaciones en un amplio rango, debido a que la composición de los fangos de refinería está directamente influenciada por diversos factores como, el origen del petróleo

Introducción

del que proceden, los procesos u operaciones aplicados en la planta de refino, o bien los equipos y reactivos químicos que hayan sido empleados durante el refinado de petróleo (Hui y col. 2020).

Es por ello, que la representatividad que cada una de las fracciones que forman la emulsión estable del fango puede variar, de manera que la fracción aceitosa puede representar entre un 15 y un 50 %, la fracción acuosa entre un 30 y un 85 % y la fracción sólida entre un 5 y un 46 % (Hu, 2013). Por este motivo, las características físicas, como su densidad, viscosidad y/o poder calorífico, así como su composición química se verán por tanto afectadas por esta heterogeneidad que presentan los fangos de refinería.

Además, se debe destacar especialmente la elevada concentración de metales pesados que típicamente están presentes en los fangos de refinería. Estos metales pesados pueden variar en un amplio rango de concentraciones, debido a los motivos ya mencionados sobre la heterogeneidad de los fangos de refinería. La concentración en la que los metales pesados pueden estar presentes en los fangos de refinería abarca un rango muy amplio pudiendo incluso variar en órdenes de magnitud, para numerosos casos como el Fe (327 - 7167 mg/kg), Al (95 – 1451 mg/kg) o Mn (0,13 – 134 mg/kg) entre otros (Koolivand y col. 2014; Ali y col. 2017).

Los compuestos presentes en los fangos suelen estar atribuidos en mayor o menor medida a cada una de las fases que lo componen, de manera que la fracción aceitosa del residuo es la que presenta la mayor concentración o prácticamente la totalidad de los hidrocarburos de petróleo. El contenido en hidrocarburos procedentes del petróleo de esa fracción aceitosa, suele estar formado principalmente por alcanos (40-52 %) y aromáticos (28-31 %), siendo este tipo de hidrocarburos los más comunes en los fangos de refinería, mientras que la fracción correspondiente a asfaltenos y resinas sólo representan un 8-10 % y 7-22 % respectivamente (Cui y col. 2009).

La fracción acuosa del residuo se caracteriza por presentar un contenido en carbono menor que el resto de fracciones con valores de carbono orgánico total (COT) de 0,1- 0,2 g/L (Ishak y Malakahmad 2013), y compuestos aromáticos como BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xileno) y compuestos organoclorados entre otros compuestos considerados tóxicos (Kriipsalu y col. 2008).

La fracción sólida, a su vez, también puede contener parte de estos hidrocarburos de petróleo, ya que es posible que algunas partículas contenidas en el fango queden retenidas en esta fracción. Sin embargo, el mayor contenido de la fracción sólida está compuesta principalmente por un porcentaje significativo de numerosos metales pesados, entre los que suele primar el Fe (Jasmine y Mukherji 2015; Mohammadi y Mirghaffari 2015), y por una fracción elevada de carbono de hasta el 47 % (Guritno y col. 2016), **por lo que su composición hace de esta fracción, una potencial área de estudio.**

Por tanto, debido a las características propias y particularmente nocivas que presentan los fangos de refinería es posible comprender la complejidad de su actual tratamiento y **la necesidad de realizar una caracterización exhaustiva del fango** previamente antes de proponer nuevas estrategias de tratamiento o valorización que sean técnica y económicamente viables.

2.4. Tratamientos de los fangos de refinería

Los tratamientos convencionales que actualmente se aplican a los fangos de refinería, se dividen en dos grandes grupos en función del objetivo final del tratamiento: recuperación de aceites y disposición final. Los tratamientos pertenecientes al primer grupo tienen como objetivo extraer la fracción aceitosa del residuo para su posterior recirculación a la planta de refino. Mientras que los tratamientos del segundo grupo están enfocados en la gestión final del fango de refinería considerado de esta manera como un residuo peligroso sin posibilidad de aprovechamiento ni valorización.

2.4.1. Recuperación de aceites

Los tratamientos centrados en la recuperación de aceites tienen como objetivo separar del resto del residuo la fracción correspondiente a los aceites, hidrocarburos que pueden ser recirculados a refinería, cumpliendo así con uno de los principios de la jerarquía de residuos. Estos tratamientos han demostrado ser una opción para gestionar los fangos de refinería, y se basan en el reprocesamiento y reformulación de aquellos fangos que presentan una elevada concentración de aceites (>50 %) (Johnson y Affam 2019).

Introducción

Los tratamientos más empleados por su efectividad o su bajo coste en comparación con el resto de los tratamientos existentes, basados en esta tecnología de recuperación de aceites se resumen en la Figura 4, y son descritos a continuación:

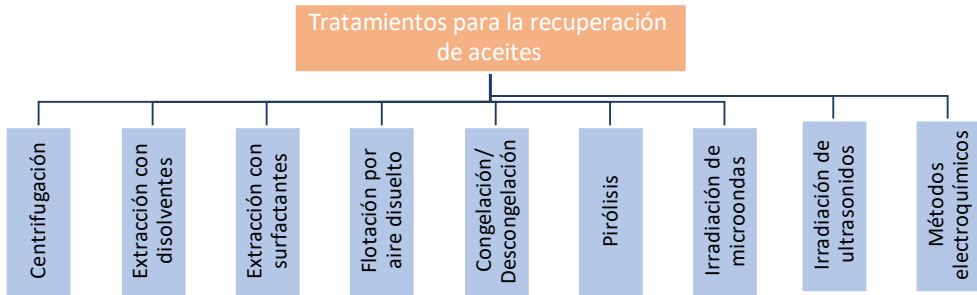


Figura 4: Esquema de tratamientos convencionales enfocados en la recuperación de aceites de fangos de refinería.

En primer lugar, la centrifugación es el tratamiento más empleado a escala industrial para este tipo de residuos. Se trata de una tecnología madura, sencilla y bien conocida para el tratamiento de fangos de refinería ya que consiste en aplicar al fango elevada velocidad de rotación empleando para ello grandes equipos que generan una fuerte fuerza centrífuga para así favorecer una mejor separación de las fases que componen el fango en función de su densidad, normalmente en períodos cortos de tiempo (Hu y col. 2013). En ocasiones, para minimizar el tiempo necesario de centrifugación, es común añadir previamente disolventes orgánicos, desemulsionantes o tensioactivos e incluso aplicar temperatura con el fin de reducir la viscosidad del fango, y así conseguir mayores rendimientos de extracción de aceites, que pueden llegar incluso al 80% de separación (Conaway 1999; Zheng y col. 2017).

Sin embargo, este tratamiento supone un alto coste económico, que puede alcanzar aproximadamente 112.000 €/año para una planta de tratamiento con un caudal de fango de 500 m³/día (Cilleruelo y Pérez Elvira 2019), ya que la centrifugación de grandes cantidades en la que estos residuos se generan requiere un elevado consumo eléctrico. Además, debido a la elevada fuerza de centrifugación que se requiere, esta tecnología tiene un inconveniente adicional que es la generación de ruidos, sin olvidar las

consecuencias medioambientales asociadas al empleo de agentes químicos, y el tratamiento necesario y disposición posterior del resto del residuo resultante tras el tratamiento, lo que incrementa aún más el gasto de esta tecnología (Hu y col. 2013).

La extracción de aceites empleando disolventes es otra de las tecnologías más empleadas con el objetivo de separar los hidrocarburos presentes en los fangos de refinería. La Figura 5 muestra el esquema de tratamiento seguido mediante esta tecnología, de manera que en primer lugar se realiza una adecuada homogeneización del fango y el disolvente deseado, mientras que la fracción acuosa y los sólidos quedan separados. Posteriormente, la mezcla aceites/disolvente es destilada para separar por un lado los hidrocarburos y por otro el disolvente empleado, para su posterior reutilización. Los disolventes que pueden emplearse son diversos, como es el caso, del tolueno, dietiléter, hexano o n-heptano entre otros (Hu y col. 2017).

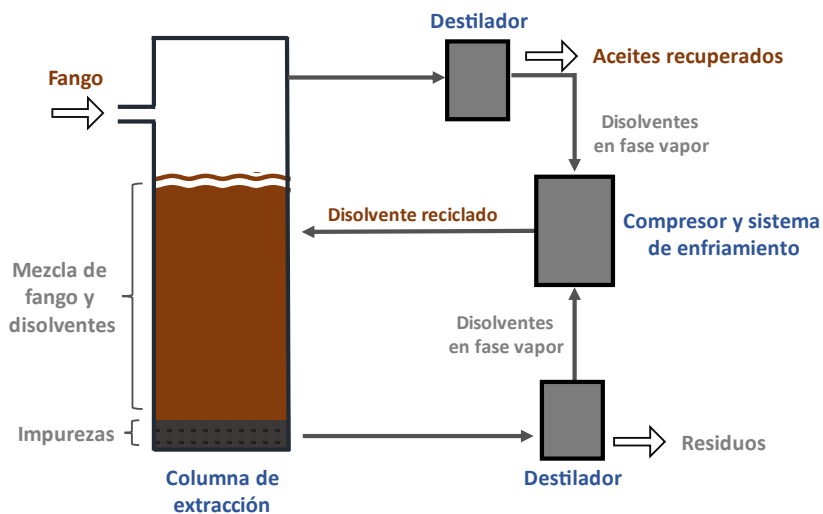


Figura 5: Esquema del sistema de tratamiento de fangos mediante extracción con disolventes.

Sin embargo, un parámetro clave de la operación es la elección del disolvente y la proporción en la que se debe emplear. Taiwo y Otolurin 2009 estudió el efecto de estos parámetros realizando la extracción con diferentes disolventes (hexano, xileno, etilacetato y keroseno), y confirmando que ambos factores son cruciales, para la extracción de los diferentes

Introducción

hidrocarburos presentes en el fango. El hexano permitió alcanzar mayores rendimientos, cercano a un 67 % de extracción (Taiwo y Otolorin 2009). Además, se deben tener en cuenta otros factores, como la aplicación de temperatura, presión o una adecuada homogeneización (Hu y col. 2017), así como la generación de cenizas o asfaltenos (Zubaidy y Abouelnasr 2010).

Por tanto, el uso de disolventes para la extracción de aceites es un tratamiento simple y eficiente, que permite recuperar los hidrocarburos presentes en el fango normalmente en tiempos cortos, de entre 1-3 horas (Taiwo y Otolorin 2009; Naggar et al. 2010) y es posible tratar grandes volúmenes de aceites. No obstante, esta tecnología presenta diversas desventajas, ya que sólo reduce la cantidad de residuo, pero sigue siendo necesario un tratamiento posterior para el residuo sólido o semisólido resultante. Además, para la reutilización del disolvente se requiere un elevado consumo energético lo que aumenta los costes de tratamiento, junto con las implicaciones medioambientales que el empleo de disolventes químicos conlleva (Hu y col. 2013).

Otra de las tecnologías desarrolladas, consiste en emplear surfactantes como Tween 80, Corexit 9527 o Triton X-100, que permitan extraer los hidrocarburos del resto del residuo. Los surfactantes que se emplean son normalmente compuestos anfipáticos, es decir, son moléculas que presentan un extremo hidrofílico y otro hidrofóbico. El extremo hidrofílico permite que el surfactante se disuelva en la fracción acuosa y así incrementa la solubilidad de los hidrocarburos presentes en el fango, mientras que el extremo hidrofóbico favorece la movilidad de los hidrocarburos reduciendo su tensión superficial o interfacial (Lima y col. 2011). Sin embargo, estos surfactantes provocan problemas de contaminación debido a su toxicidad y su resistencia a la biodegradación. En su lugar, es posible emplear biosurfactantes, que son producidos por levaduras o bacterias procedentes de diferentes sustratos (Johnson y Affam 2019). Un ejemplo son los biosurfactantes empleados por Lima y col. 2011, (*Dietzia maris sp.*, *Pseudomonas aeruginosa*, y *Bacillus sp.*), los cuales permitieron extraer de un fango de refinería un 95 %, 93 % y 88 % del contenido en aceites respectivamente.

El empleo de esta tecnología es, por tanto, sencilla, no requiere de largos tiempos y es capaz de tratar volúmenes grandes de residuo, sin embargo,

existen desventajas de este proceso. En primer lugar, los costes asociados al tratamiento, especialmente si se emplean biosurfactantes, lo cual a su vez influye en la efectividad y toxicidad del tratamiento (Hu y col. 2013).

La separación de sólidos en suspensión y aceites en la fase acuosa mediante la aplicación de burbujas de aire es una tecnología conocida como flotación por aire disuelto. Este tratamiento consiste en introducir burbujas de aire por la base del tanque, mezclando previamente el fango de refinería con una determinada cantidad de agua para formar un residuo más líquido y menos viscoso. La inyección de aire genera pequeñas burbujas que atrapan las partículas de aceite del residuo arrastrándolas hasta la superficie, de manera que se forma en superficie una capa de aceite superficial que es retirado por medios mecánicos según se observa en la Figura 6 (Islam 2015). Los rendimientos alcanzados empleando esta tecnología, son algo menores en comparación con las anteriores, alcanzando una recuperación de aceites del 55 % (Ramaswamy y col. 2007).

Sin embargo, la recuperación de aceites mediante la flotación por aire disuelto está directamente afectada por las propiedades del residuo (viscosidad, contenido en sólidos, densidad entre otros), el tamaño de las burbujas generadas, la adición de aditivos químicos y el tiempo requerido. Las desventajas de esta tecnología coinciden con las anteriores, ya que se requieren grandes volúmenes de agua para reducir la viscosidad del residuo, y, además, los aceites recuperados normalmente requieren posteriores tratamientos que mejoren su calidad.

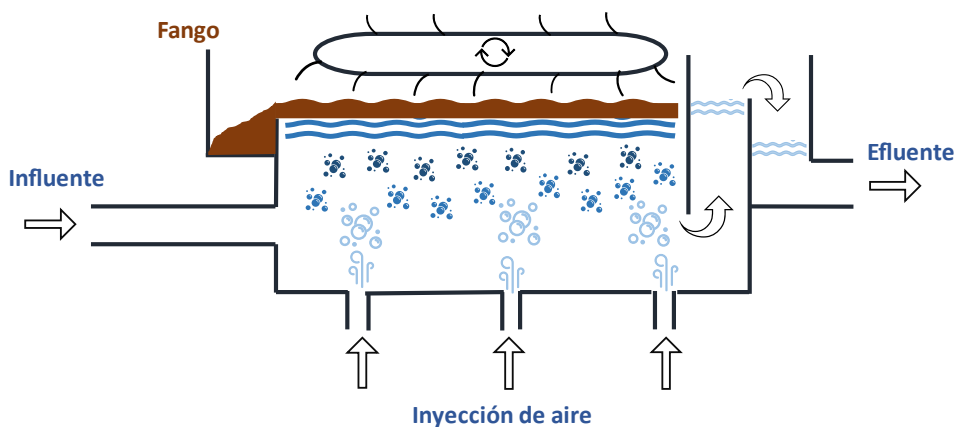


Figura 6: Esquema de tratamiento de un sistema de flotación por aire disuelto.

Introducción

El tratamiento de congelación/descongelación es otra de las tecnologías conocidas para extraer el contenido en aceites que presentan los fangos de refinería. Este tratamiento aplica temperaturas muy bajas con el fin de congelar la fase formada por agua, por lo que suele emplearse en regiones frías, ya que su aplicación en otras regiones requeriría de consumos energéticos elevados (Zhang y col. 2012; Hui y col. 2020). Empleando esta tecnología es posible extraer hasta un 90% del agua contenida en un fango de refinería, aunque no sólo se requieren bajas temperaturas (-40°C), sino también tiempos relativamente largos, lo que supone un aumento del consumo energético y por tanto de los costes económicos de esta tecnología (Chen y He 2003). Otros investigadores, han combinado este tratamiento con otras de las tecnologías convencionales, como la extracción con disolventes. La combinación de ambos tratamientos permite aumentar el contenido en HPT de los aceites extraídos, de un 40 % a un 60 %, aunque debido a la elevada concentración de metales, posteriormente se hace necesario una adecuada gestión del residuo final (Hu y col. 2015).

La pirólisis de los fangos, también es otra de las tecnologías ampliamente conocidas, la cual permite la descomposición de la materia orgánica aplicando temperaturas de entre 500-1000 °C en atmósfera inerte. Al aplicar este tratamiento sobre los fangos de refinería, en función de las condiciones empleadas, se producen diferentes fases, por un lado, una fase gaseosa (con algunas emisiones de NO_x y SO₂), una fase líquida compuesta por hidrocarburos de menor peso molecular que pueden ser o no posteriormente condensados, y, por otro lado, un residuo sólido carbonoso (Song y col. 2019). Todos ellos, además, con un poder calorífico mayor que el que presenta el fango de refinería inicialmente, de manera que estos podrían ser empleados para la producción de energía o bien para producir combustibles líquidos u otros productos químicos de valor añadido, ya que los efluentes gaseosos y especialmente los líquidos presentan un alto contenido de hidrocarburos de menor peso molecular (Hu y col. 2013). Este proceso es ilustrado en la Figura 7, en la que se pueden observar las diferentes etapas en las que se divide un proceso de pirólisis de fango, obteniendo finalmente, por un lado, un residuo sólido carbonoso separado mediante un ciclón, y por otro lado los aceites contenidos en el residuo gracias a un sistema de enfriamiento que separa estos compuestos de los gases producidos en el reactor de pirólisis.

Aplicando este tratamiento a los fangos de refinería es posible extraer entre un 70 % y un 84 % de los aceites contenidos en el fango aplicando temperaturas desde 460 a 650 °C (Schmidt y Kaminsky 2001). Por otro lado, el residuo sólido que suele representar entre el 30 – 50 % del fango inicialmente, podría ser utilizado como material adsorbente (Mohammadi y Mirghaffari 2015; Tian y col. 2021).

Sin embargo, la pirólisis es una tecnología que presenta algunas limitaciones o desventajas. A pesar de las ventajas mencionadas, su aplicación a gran escala puede ser compleja principalmente debido a que los combustibles líquidos producidos son de escaso valor. Además, requiere grandes cantidades de energía lo que aumenta los costes, sin olvidar que previo a este tratamiento es necesario eliminar del fango de refinería su contenido en agua, lo que complica su aplicación (Hu y col. 2013).

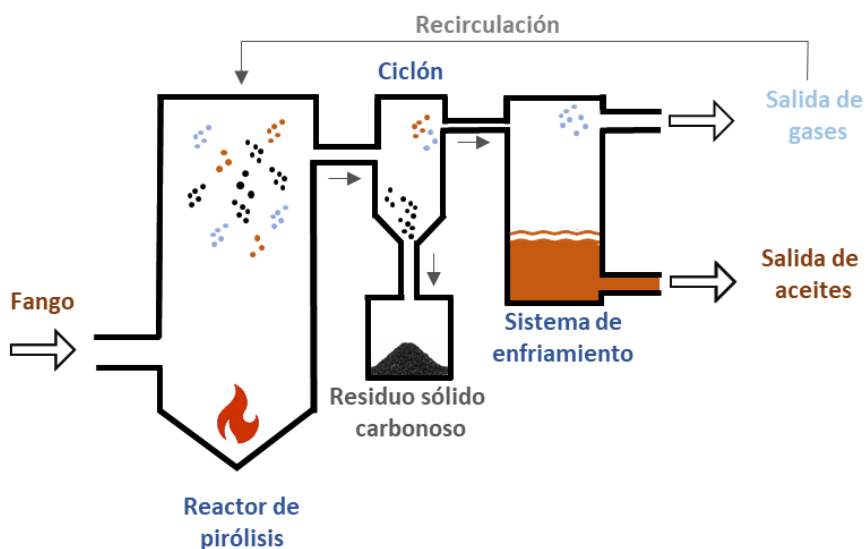


Figura 7: Esquema de tratamiento de pirólisis para la recuperación de aceites de fangos de refinería.

Otra de las tecnologías desarrolladas es la irradiación de microondas. En este proceso se produce un rápido incremento de la temperatura, que da lugar a la desestabilización de la emulsión aceite/agua del fango y por tanto se reduce su viscosidad. Al mismo tiempo, se produce la rotura de los hidrocarburos hacia otros de menor peso molecular (Johnson y Affam 2019). Diferentes estudios han demostrado su aplicación incluso a escala industrial

Introducción

y para elevados volúmenes de residuo, obteniendo elevados rendimientos (cercaos al 100 %) incluso mayores que otras tecnologías en las que se aplica temperatura de manera convencional (Xia y col 2003; Hu y col. 2013). Además, es posible combinar este tratamiento con la adición de disolventes para conseguir mayores rendimientos de extracción, pudiendo alcanzar hasta casi un 80 % empleando tolueno y metiletilcetona como disolventes con una potencia de irradiación de 400 W (Kumar y Raj Mohan 2015).

Sin embargo, el tratamiento de fangos de refinería con esta tecnología está afectado por diversos factores. En primer lugar, la energía que se requiere es elevada pudiendo ser de entre 300 MHz hasta 300 GHz en función del volumen de residuo que se quiera tratar, además del tiempo que se requiere para alcanzar elevados rendimientos, siendo ambos factores principales en el coste de operación. En segundo lugar, las propiedades del fango pueden afectar al tratamiento por lo que es necesario añadir surfactantes o modificar su pH o viscosidad lo que dificulta su aplicación (Hu y col. 2013). Finalmente, aunque este tratamiento permite recuperar gran parte de la fracción aceitosa contenida en el fango, no permite la valorización del resto del residuo, lo que supone su principal desventaja.

La aplicación de irradiación de ultrasonidos es otra de las tecnologías que ha demostrado ser útil tanto para la separación de los aceites adsorbidos en las partículas sólidas del fango, como para desestabilizar la emulsión aceite/agua y así favorecer su separación. Al aplicar este tratamiento, las partículas de aceite que suelen quedar adsorbidas en la superficie de las partículas sólidas que presentan los fangos de refinería, son separadas siendo este tratamiento uno de los pocos capaces de alcanzar este objetivo (Zhang y col. 2012). Esta tecnología permite alcanzar rendimientos de extracción del 55 % aplicando 40 °C de temperatura y una frecuencia de 20 kHz (Xu y col. 2009). Otros autores, alcanzaron mayores rendimientos con una extracción del 85 % del contenido en aceites, aplicando una frecuencia de 21.7 kHz y añadiendo surfactantes para favorecer la desorción de los aceites de las partículas sólidas (Luo y col. 2020).

Sin embargo, esta tecnología se ve afectada por diferentes factores como la frecuencia aplicada, duración del tratamiento y las propiedades del propio residuo, principalmente por su viscosidad, contenido en sólidos o el tamaño de partícula entre otros. Estos factores determinan de manera significativa

las condiciones de operación pudiendo suponer altos costes al requerir tiempos de tratamiento largos, altos requerimientos energéticos, además de los altos costes asociados a los equipos necesarios y su mantenimiento, que podría incluso condicionar su viabilidad a gran escala (Hu et al. 2013).

Por último, los métodos electroquímicos, se basan en el empleo de dos electrodos por los que se hace pasar una corriente directa de baja intensidad a través de un medio permeable. Esta tecnología tiene aplicación sobre los fangos de refinería para conseguir separar en dos fases diferenciadas el residuo. Por un lado, la fase acuosa que quedará en la zona del cátodo mediante electroósmosis, y, por otro lado, las partículas sólidas junto con las partículas coloidales del fango quedarán en la zona del ánodo mediante electroforesis (Islam 2015). La aplicación de este tratamiento ha permitido extraer entre un 43 % del contenido en hidrocarburos de bajo peso molecular y un 50 % al combinar este tratamiento con el uso de biosurfactantes (Elektorowicz y Habibi 2005).

Sin embargo, esta tecnología está fuertemente afectada por diversas propiedades, como son el pH del residuo y el potencial eléctrico requerido, entre otros. Aunque la principal desventaja para este método de tratamiento es sin duda, su escalado, ya que a día de hoy sólo ha sido posible su aplicación a escala de laboratorio (Johnson y Affam 2019).

La Tabla 2 resume las ventajas y desventajas de estas tecnologías. Todas las tecnologías descritas, tienen como objetivo, por tanto, extraer o separar del residuo total, una fracción concreta, siendo en este caso, la fracción aceitosa la que presenta un mayor interés debido a su elevado contenido en hidrocarburos, los cuales pueden ser recirculados y por tanto reutilizados en la planta de refinería, minimizando así el volumen de residuo generado. Son numerosos los métodos de extracción investigados y desarrollados hasta el momento, presentando rendimientos elevados en muchos casos. Sin embargo, ninguna de estas tecnologías es capaz valorizar el resto de las fracciones, por lo que sigue siendo necesaria una adecuada gestión de estas.

Introducción

Tabla 2: Resumen comparativo de los tratamientos de recuperación de aceites aplicados a fangos de refinería.

	Ventajas	Inconvenientes
Centrifugación	Fácil aplicación Eficiente Tecnología madura Rápido	Costes elevados de operación y mantenimiento Consumo energético alto Problemas de ruido
Extracción con disolventes	Fácil aplicación Eficiente Rápido Elevada capacidad de tratamiento	Consumo energético alto Uso de disolventes Gestión de los residuos generados
Extracción con surfactantes	Fácil aplicación Rápido Elevada capacidad de tratamiento	Costes elevados Implicaciones medioambientales de los surfactantes
Flotación por aire disuelto	Fácil aplicación Bajo consumo energético	Menor eficiencia Grandes cantidades de agua requerida
Congelación/Descongelación	Eficiente Fácil aplicación	Consumo energético alto Tiempos largos de tratamiento
Pirólisis	Eficiente Rápido Posibilidad de valorizar los efluentes	Costes elevados de operación y mantenimiento Consumo energético alto Necesidad de tratamiento previo del fango
Irradiación de microondas	Eficiente Posible aplicación a gran escala Elevada capacidad de tratamiento No necesita aditivos químicos	Consumo energético alto Costes elevados de operación y mantenimiento Tiempos largos de tratamiento

	Ventajas	Inconvenientes
Irradiación de ultrasonidos	Eficiente Rápido No necesita aditivos químicos	Consumo energético alto Costes elevados y de mantenimiento Tiempos largos de tratamiento
Método electroquímico	Eficiente Rápido No necesita aditivos químicos	Difícil aplicación a gran escala Influenciado por propiedades del fango

2.4.2. Disposición final

El segundo grupo de tratamientos que se aplican a los fangos de refinería, están centrados en su disposición final, y por tanto se encargan de tratar y gestionar el resto de las fracciones del residuo tras el tratamiento previo seleccionado de extracción y/o recuperación de aceites.

Como se muestra en la Figura 8, existen diversas tecnologías desarrolladas con este objetivo, como son la incineración, la estabilización/solidificación, la biorremediación y la disposición final en vertederos. Todas ellas, son descritas, a continuación:

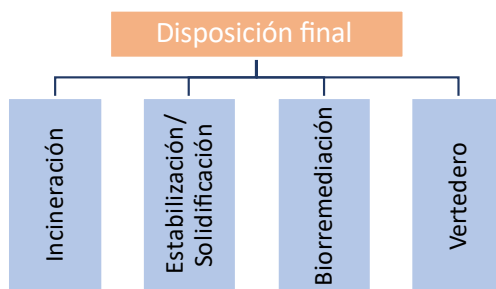


Figura 8: Esquema de tratamientos convencionales enfocados en la disposición final de fangos de refinería.

La incineración, está basada en la combustión del residuo en presencia de aire y empleando, en ocasiones, combustibles auxiliares que permitan una mejor combustión. Es posiblemente la tecnología más eficiente para el tratamiento de fangos de refinería, ya que permite la posterior recuperación

Introducción

de energía (Zhou et al. 2009). Sin embargo, esta recuperación energética se ve limitada en el caso de que existan compuestos corrosivos y un elevado contenido en humedad, lo que puede suceder de manera habitual en los fangos de refinería.

Los tipos de hornos utilizados para la incineración de los fangos de refinería son: los hornos rotatorios y los incineradores de lecho fluidizado. Los hornos rotatorios necesitan temperaturas elevadas de 950 °C, aunque los tiempos requeridos son cortos, de aproximadamente varias horas (Karamalidis y Voudrias 2007) y no permiten la recuperación energética. Los incinerados de lecho fluidizado requieren menor temperatura (720-820 °C) (Zhou y col. 2009) y además, permiten la recuperación energética, siempre que los fangos no tengan componentes corrosivos.

Este método de disposición final está influenciado por diferentes condiciones como la temperatura óptima requerida, el tiempo de combustión, las condiciones de combustión, las propiedades o la calidad del residuo, el empleo de combustibles auxiliares, y la posibilidad de recuperación de energía.

El contenido en agua del residuo es uno de los principales inconvenientes que reducen la efectividad de este tratamiento, al igual que su viscosidad, por lo que en ocasiones es necesario un tratamiento previo, para adecuar el residuo antes de su incineración.

La aplicación de este tratamiento requiere de las condiciones óptimas para alcanzar elevados rendimientos. Sankaran y col. 2008 alcanzaron un 99 % de eficiencia al aplicar dicho tratamiento en un reactor de lecho fluidizado para tres tipos de fangos de refinería diferentes. Además, las emisiones de gases de combustión, los lodos de lavado y las cenizas generadas, indican que este tratamiento se puede aplicar de manera segura, permitiendo también la recuperación del calor residual.

Sin embargo, se debe tener en cuenta que tras este tratamiento se obtiene un residuo final compuesto por gases de emisión y cenizas compuestas principalmente por metales pesados, de manera que éstas deben ser también adecuadamente gestionadas para evitar los problemas de toxicidad asociados a estos compuestos (Hu y col. 2013).

Por tanto, los fangos de refinería presentan ciertas limitaciones para su incineración con recuperación energética por lo que únicamente se disminuirá su volumen, siendo necesario, además, el tratamiento posterior de las cenizas formadas, así como de los gases de combustión. Además, la incineración supone altos costes, que para tratar grandes volúmenes de fango alcanza cifras excesivamente elevadas.

La estabilización/solidificación, está basada en la combinación de dos tecnologías, que tienen como objetivo transformar los contaminantes presentes en los fangos de refinería, en otros compuestos de menor toxicidad o menos solubles (estabilización) y posteriormente encapsular dichos compuestos en una matriz estable (solidificación).

Esta tecnología tiene como ventaja su rapidez y su bajo coste, aunque existe la posibilidad de que se produzcan fenómenos de lixiviado de algunos compuestos contaminantes como determinados hidrocarburos o metales, al exponer el material obtenido a diferentes condiciones de pH, debido a que no se produzca una adecuada adsorción de los compuestos con el material aglutinante empleado o no queden fuertemente atrapados en la matriz del material. De este modo, con el fin de evitar estos problemas de lixiviación, se ha demostrado la posibilidad emplear carbón activado junto el material aglutinante, e incluso otros compuestos como materiales puzolánicos que suelen tener un coste menor (Hu y col. 2013).

Sin embargo, a pesar de su efectividad, por encima del 98 % de capacidad de inmovilización de metales (Karamalidis y Voudrias 2007), es una tecnología poco estudiada debido a la resistencia que presentan los compuestos orgánicos como los hidrocarburos a ser encapsulados mediante este tratamiento, ya que pueden inhibir la hidratación del aglutinante por lo que no se unen químicamente, además del elevado coste que supone tratar grandes volúmenes de fangos de refinería (Hu y col. 2013).

La biorremediación, es otra de las tecnologías estudiadas, basada en la eliminación de contaminantes por medio de microorganismos. En esta tecnología se diferencian tres tipos de procesos: descontaminación de suelos, compostaje y bio-slurry. Los tres tratamientos están basados en el empleo de diversos microorganismos con el objetivo de conseguir eliminar compuestos contaminantes, especialmente hidrocarburos típicamente presentes en los fangos de refinería (Johnson y Affam 2019).

Introducción

En primer lugar, el tratamiento de descontaminación de suelos se basa en el tratamiento de eliminación de los contaminantes in-situ, mediante diferentes procesos de degradación. La eliminación de contaminantes orgánicos en esta tecnología es fundamentalmente debido a la actividad biológica, aunque se pueden dar otros procesos (químicos y/o físicos) como la eliminación de contaminantes por foto-degradación y/o evaporación. Esta tecnología permite eliminar elevadas cantidades de hidrocarburos, permitiendo alcanzar un 80 % de eliminación de estos compuestos. Sin embargo, este tratamiento tiene como principal inconveniente, la necesidad de largos tiempos de descontaminación, pudiendo ser necesarios años para eliminar los contaminantes. Además, los cambios de temperatura pueden afectar negativamente al proceso de biodegradación, y las posibles emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COVs) y el riesgo de que se produzca la contaminación de aguas subterráneas debido al lixiviado de metales pesados o hidrocarburos (Hu y col. 2013).

En segundo lugar, en el compostaje se añade materia orgánica, y consiste en crear pilas de residuo que serán degradadas por microorganismos autóctonos o alóctonos. En estas pilas, es posible instalar un sistema de aireación y añadir nutrientes u otros aditivos para mejorar su eficiencia. Esta tecnología surgió para reemplazar el tratamiento de descontaminación de suelos que requiere grandes áreas de terreno, sin embargo, estos tratamientos aún requieren áreas extensas de terreno y ofrecen una menor capacidad de tratamiento, con rendimientos de eliminación de HPT de aproximadamente un 50 % tras 220 días (Wang y col. 2012).

Por último, el tratamiento de bio-slurry consiste en la mezcla del fango de refinería con agua para obtener mayor cantidad de contaminantes disueltos. De esta manera, los microorganismos posteriormente degradan los contaminantes hacia otros compuestos de menor toxicidad, o incluso es capaz de degradarlos hasta CO₂ y agua (Johnson y Affam 2019).

Este tratamiento permite eliminar los contaminantes de manera más rápida y eficaz que con las anteriores tecnologías de biorremediación mencionadas, y además no requiere grandes espacios de terreno. Tras seis semanas de tratamiento, esta tecnología permite eliminar hasta casi un 80 %, realizando mezcla y riego regularmente (Ayotamuno y col. 2007).

Sin embargo, esta tecnología presenta algunos inconvenientes. En primer lugar, la mezcla de agua y fango puede ocasionar problemas de operación, debido a que se trata de una mezcla poco homogénea, por lo que en ocasiones es necesario un tratamiento previo. Además, durante el tratamiento es posible que se produzcan emisiones gaseosas y tras el tratamiento es necesario gestionar el residuo generado. Por estos motivos su aplicación a gran escala es compleja y además supone costes excesivamente elevados. Se estima que el tratamiento de fangos de refinería mediante esta tecnología podría llegar a alcanzar los 625 \$ por tonelada, mientras que el coste de otros tratamientos de disposición final, como el compostaje, está en 155 \$ por tonelada (Hu, 2013).

Finalmente, otra de las metodologías empleadas para la disposición final de los fangos de refinería, es su gestión en vertedero de seguridad directamente. Se trata de un método de disposición sencillo que es posible emplear para el caso de fangos de refinería, aplicando previamente alguna de las tecnologías mencionadas de recuperación de aceites e incluso otros tratamientos previos para la eliminación de contaminantes, sin embargo, este método presenta numerosas desventajas. Es el método de disposición más empleado en la actualidad, ya que en comparación con el resto de los tratamientos los costes que implica son menores, aunque no deja de ser un tratamiento costoso, aunque sí más simple. La disposición final de los fangos de refinería en vertedero supone una notable reducción de la vida útil de estos, pero además genera graves consecuencias medioambientales ya que, debido a la composición altamente contaminante de este residuo, es posible generar riesgos de contaminación, especialmente de las aguas subterráneas y los suelos e incluso provocar efectos adversos sobre la salud humana.

Por tanto, los tratamientos de disposición final de los fangos de refinería, los cuáles son aplicados tras los tratamientos previos de recuperación de aceites en la mayoría de los casos, aunque permiten la eliminación de parte de los contaminantes aún presentes en los fangos de refinería, requieren normalmente períodos de tiempo muy largos para conseguir eliminar la mayor parte de ellos. Además, todos ellos requieren de la disposición final del residuo resultante en vertedero, lo que conlleva no sólo mayores costes sino también graves consecuencias medioambientales.

Introducción

A estos inconvenientes, también se suma la capacidad de tratamiento que presentan, que en algunos casos es mucho menor al volumen de los fangos de refinería generados a diario en las plantas de refino de petróleo. Las ventajas y desventajas de estas tecnologías son resumidas en el Tabla 3.

Tabla 3: Resumen comparativo de los tratamientos de disposición final aplicados a fangos de refinería.

	Ventajas	Inconvenientes
Incineración	Eficiente Rápido	Gestión del residuo Necesidad de eliminar contenido en agua del fango
Estabilización/Solidificación	Eficiente Rápido Encapsulamiento de metales	Costes elevados Posibles problemas de lixiviado Compuestos orgánicos impiden la aglomeración
Descontaminación de suelos	Eficiente No requiere mantenimiento Elevada capacidad de tratamiento	Tiempos largos de tratamiento Posibles problemas de lixiviado
Compostaje	Bajo coste	Requiere grandes espacios de terreno
Bio-slurry	Eficiente Rápido No requiere grandes espacios de terreno	Costes elevados Compleja aplicación a gran escala Gestión de los residuos generados
Vertedero	Sencillo Costes bajos	Consecuencias medioambientales Requiere grandes espacios de terreno

2.4.3. Tecnologías alternativas para el tratamiento de fangos residuales

Los tratamientos convencionales que hoy en día se aplican para el tratamiento de los fangos residuales de refinería, **resultan ser insuficientes para alcanzar una valorización total del residuo**. Estos tratamientos, como se ha visto anteriormente sólo son capaces de paliar o reducir algunos de los efectos nocivos asociados a los fangos de refinería, por lo que aún es necesario desarrollar tecnologías que permitan alcanzar este objetivo.

Se han desarrollado diversas tecnologías con el objetivo de tratar los fangos procedentes de estaciones depuradoras de aguas residuales. Estos residuos, también son considerados peligrosos, ya que en su composición presentan grandes cantidades de metales pesados y compuestos orgánicos refractarios. Es por ello por lo que, estos tratamientos empleados para tratar fangos de depuradora principalmente tienen cuatro objetivos fundamentales (Hii et al. 2014):

- 1) Reducir el contenido en sólidos del residuo y al mismo tiempo degradar y/o eliminar compuestos orgánicos.
- 2) Minimizar el volumen de residuo.
- 3) Generar un efluente con mayor contenido en materia orgánica y nutrientes y por tanto de mayor biodegradabilidad.
- 4) Recuperar compuestos de valor añadido.

Estos tratamientos se dividen en tres grupos principales: tratamientos biológicos, tratamientos no oxidativos y tratamientos oxidativos (Figura 9). En función del tratamiento que se aplique serán diferentes los productos finales que se obtengan. Las diferentes tecnologías englobadas en cada uno de estos grupos son descritas a continuación.

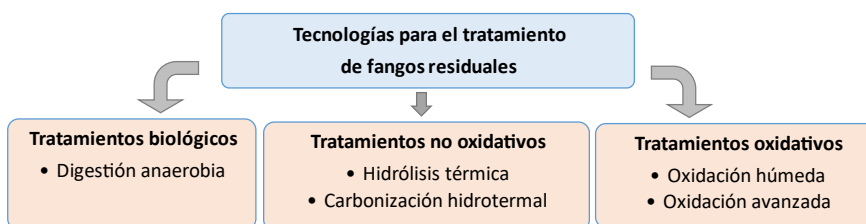


Figura 9: Esquema de clasificación de las tecnologías de tratamientos para fangos.

2.4.3.1. Tratamientos biológicos

El proceso de digestión anaerobia es uno de los tratamientos biológicos más ampliamente estudiado y aplicado a fangos de depuradora e incluso a efluentes acuosos industriales. El tratamiento de digestión anaerobia ofrece numerosas ventajas como la baja generación de fangos, bajos requerimientos energéticos y principalmente la posibilidad de recuperación energética (Chen et al. 2008).

La digestión anaerobia es un proceso biológico para la producción de biogás (metano y CO₂), el cual se divide en cuatro etapas principales: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis (Xue y col. 2015). En cada una de estas etapas, gracias a la acción de microorganismos anaerobios, es posible degradar compuestos de elevado peso molecular presentes en el residuo hacia otros compuestos de menor peso, y finalmente hacia biogás.

En la etapa de hidrólisis, los compuestos de mayor peso molecular como lípidos y/o proteínas son transformados hacia compuestos orgánicos solubles, azúcares, aminoácidos y ácidos grasos, siendo esta etapa la más limitante del proceso de digestión anaerobia (Xue y col. 2015). En la segunda etapa de acidogénesis, los productos de la hidrólisis son transformados en compuestos de peso molecular intermedio como ácido propiónico o butírico, y seguidamente en la etapa de acetogénesis hacia ácido acético, CO₂ e H₂. Finalmente, en la etapa de metanogénesis, estos compuestos son biodegradados hacia metano (50-70 %) y CO₂ (30-50 %) principalmente (Jerez Uriarte y col. 2016).

Los fangos de depuradora son convencionalmente tratados mediante procesos de digestión anaerobia en condiciones mesofílicas y con un tiempo de retención hidráulica de 20 días, transformando así los compuestos presentes en este tipo de residuos hacia biogás en un rango que puede variar entre un 25 y 60 % de producción, principalmente debido al tipo de fango a tratar. Los porcentajes de producción más bajos corresponden al tratamiento de fangos de larga edad, mientras que la mayor producción corresponde a fangos primarios (Carrère y col. 2010).

Sin embargo, la digestión anaerobia es un proceso de baja eficiencia principalmente debido a la etapa de hidrólisis, es por ello, que se ha estudiado la aplicación previa de un tratamiento de hidrólisis térmica, con el

objetivo de facilitar la etapa de hidrólisis destruyendo o degradando previamente los compuestos de mayor peso molecular, y al mismo tiempo favorecer la generación de mayor cantidad de biogás y por tanto metano (Hii y col. 2014; Xue y col. 2015). La combinación de ambos tratamientos se desarrolla en el siguiente apartado.

Este tipo de tratamientos biológicos ha sido poco estudiado para su aplicación a fangos de refinería, ya que como se ha mencionado anteriormente, se trata de fangos de elevada toxicidad lo que puede inhibir la actividad biológica del proceso. Algunos de los principales compuestos inhibitorios del proceso de digestión anaerobia, son los metales pesados (Cu, Ni, Co, Zn, etc.), ya que, a diferencia de otras sustancias tóxicas, no son biodegradables y pueden acumularse en concentraciones potencialmente tóxicas. La presencia en elevadas concentraciones de Al, Mg o Ca entre otras sales metálicas también pueden llegar a producir inhibición o toxicidad del proceso produciendo una elevada presión osmótica. Por otro lado, numerosos compuestos orgánicos como fenoles y sus derivados, así como los alcanos entre otros, han sido identificados como inhibitorios, ya que provocan la lisis celular (Chen y col. 2008).

2.4.3.2. Tratamientos no oxidativos

Los tratamientos no oxidativos, consisten en la aplicación de temperaturas en un rango entre 100 – 200 °C y bajas presiones, en ausencia de un agente oxidante, por tanto, deben realizarse en atmósfera inerte.

La hidrólisis térmica es la tecnología no oxidativa más estudiada para el tratamiento de estos residuos, normalmente es llevada a cabo a temperaturas inferiores a 200 °C y sin la adición de agentes oxidantes, aunque existen estudios que aplican dicho tratamiento a temperaturas de hasta 250 °C en función de las características del residuo a tratar.

Este tratamiento de hidrólisis térmica permite alcanzar la eliminación de gran parte de la fracción sólida de los fangos, reduciendo así la cantidad de residuo y siendo esta otra de las principales ventajas que presentan los tratamientos térmicos aplicados a fangos (Neyens y Baeyens 2003).

Debido a su efectividad, numerosos investigadores han aplicado esta tecnología de tratamiento térmico a fangos de depuradora. Los resultados obtenidos han demostrado una mayor efectividad de esta tecnología

Introducción

aplicando mayores temperaturas, siempre por encima de los 150 °C. Así lo demuestran los resultados obtenidos por Sapkaite y col. 2017, quien realizó un estudio del efecto de la temperatura y el tiempo de reacción del tratamiento de hidrólisis térmica aplicado a fangos de depuradora. Los resultados evidencian cómo mayores temperaturas y tiempos de reacción permiten alcanzar una mayor solubilización, de acuerdo con los resultados obtenidos por otros autores como Zhang y col. 2014b, alcanzando un porcentaje de solubilización de DQO del 39 % y 22 % respectivamente.

Por otro lado, como ya se ha indicado, la eliminación de sólidos es otro de los aspectos fundamentales de esta tecnología, permitiendo eliminar para un fango de depuradora un 65 % de sólidos según los resultados obtenidos por Graja y col. 2005, que determinó la efectividad de esta tecnología para el tratamiento de fangos de depuradora y su posterior digestión anaerobia, eliminando finalmente un 46 % de la DQO total del residuo.

La hidrólisis térmica, aunque puede aplicarse con diferentes fines, es normalmente aplicada como una etapa previa a un proceso posterior de digestión anaerobia. La hidrólisis térmica favorece la posterior generación de metano, aumentando su producción hasta un 55 % (Sapkaite y col. 2017). Sin embargo, el efecto de la temperatura afecta de manera inversa a la producción de metano, de manera que la aplicación de temperaturas elevadas, por encima de los 180 °C provocan la formación de compuestos refractarios y por tanto se minimiza la posterior generación de biogás, ya que estos compuestos no son biodegradables (Neyens y Baeyens 2003).

Por tanto, la hidrólisis térmica es una tecnología madura, que ya ha sido ampliamente estudiada y desarrollada para el tratamiento de fangos de depuradora, lo que permitió su aplicación a gran escala. El primer proceso de hidrólisis escalado fue el proceso Porteous® durante los años 60, operando a elevadas temperaturas (200 °C) y aplicando el tratamiento durante al menos 30 minutos, consiguiendo finalmente una reducción del contenido en sólidos del 40-60 % sin emplear aditivos químicos. Sin embargo, los costes energéticos junto con diversos problemas técnicos provocaron el cierre de estas plantas (Hii y col. 2014).

En la actualidad, es el proceso Cambi® el más empleado, y permite tratar los fangos procedentes de las unidades de tratamiento primario y secundario de la planta de tratamiento de aguas residuales. Esta tecnología

permite combinar las condiciones de tratamiento óptimas de la hidrólisis térmica ($\approx 170\text{ }^{\circ}\text{C}$) con el posterior proceso de digestión anaerobia, de manera que se permita obtener un producto estable y además alcanzando un 60-80 % de eliminación de humedad (Neyens y Baeyens 2003; Hii y col. 2014).

El proceso Cambi®, ilustrado en la Figura 10, se divide en cuatro etapas, la primera de ellas consiste en la deshidratación parcial del fango, para que posteriormente el fango espesado sea recirculado hacia un tanque de homogeneización y se precalienta el fango a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. La segunda etapa consiste en la alimentación de estos fangos precalentados hacia los reactores de hidrólisis térmica. En función del volumen de fango a tratar y del tamaño de los reactores, normalmente se disponen entre 2-5 reactores en línea que se van llenando progresivamente. Una vez los reactor están llenos, se procede a iniciar el tratamiento de hidrólisis térmica a una temperatura entre 160 y $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una presión de 6 bares, durante períodos cortos de tiempo entre 20 y 30 minutos para garantizar la eliminación de patógenos. Durante la última etapa, el lodo es llevado a un tanque de expansión a presión atmosférica, de manera que el cambio de presión genera la destrucción celular de la materia orgánica. El calor generado es recirculado hacia la primera etapa de precalentamiento para aprovechar este calor residual.

Finalmente, el fango tratado se introduce en digestores anaerobios a las condiciones de temperatura propias para este tratamiento (Cambi ASA 2021).

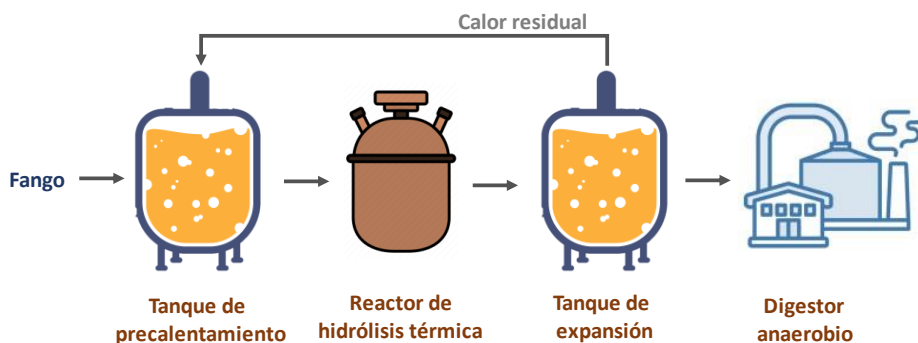


Figura 10: Esquema del proceso Cambi® de hidrólisis térmica y digestión anaerobia.

Introducción

La carbonización hidrotermal o CHT es otra de las tecnologías no oxidativas comúnmente aplicadas para el tratamiento de fangos de depuradora. Se trata de un proceso termoquímico, que permite transformar los fangos en *hydrochar*, es decir, productos carbonosos además de otros subproductos como grandes cantidades de fase líquida (agua tratada) y pequeñas cantidades de gas (principalmente CO₂). Normalmente, se aplica a temperaturas entre los 180 y los 250 °C, durante varias horas y bajo condiciones de presión autógena (Wang y col. 2019).

La CHT aplicada a fangos, permite reducir el contenido en sólidos coloidales, ya que reduce la fuerza cohesiva que mantiene unidas estas estructuras, permite la deshidratación del fango y por tanto minimiza el volumen de residuo (Xu y Jiang 2017). Siguiendo estos objetivos, ha sido estudiada para su aplicación en fangos de depuradora, así como en biomasa, con el objetivo final de recuperar energía o bien convertir estos residuos en productos de valor añadido como biocombustibles (Nizamuddin y col. 2017; Wang y col. 2019).

Numerosos investigadores han determinado la capacidad de deshidratación alcanzada mediante este tratamiento en fangos de depuradora, debido a su elevado contenido en humedad. Aplicando este tratamiento de CHT con tiempos de residencia cortos, de 30 minutos, es posible reducir el contenido en humedad desde un 52 % a un 20 % al aplicar una temperatura de 180 °C (Wang y col. 2014). Otros autores alcanzan una reducción de hasta 400 kg por tonelada de fango, es decir, un aumento del contenido en materia seca desde un 30 a un 70 %, aplicando el tratamiento de CHT a 205 °C durante 7 horas (Escala y col. 2012).

Además, las fracciones obtenidas tras el tratamiento de CHT, pueden ser valorizadas hacia diferentes productos de valor añadido. La fracción sólida carbonosa (*hydrochar*) que se genera tras este tratamiento se puede emplear como biocombustible, tal y como determinaron Parshetti y col. 2013, reportando que esta fracción generada al aplicar CHT a un fango de depuradora, tiene un poder calorífico de aproximadamente 16 MJ/kg, además de unas características fisicoquímicas y una estructura única. Por tanto, sus propiedades permiten su aplicación para producir energía, siendo además las emisiones generadas de mejor calidad que las producidas empleando otros combustibles convencionales.

Otros autores han investigado la posibilidad de utilizar este *hydrochar*, para otras aplicaciones como la síntesis de materiales carbonosos, como nanofibras de carbono o microesferas de carbono, principalmente a partir de biomasa. Estos materiales carbonosos también pueden ser empleados como adsorbentes para la purificación de aguas, o la adsorción de compuestos orgánicos (pesticidas, contaminantes emergentes, etc.), pudiéndose emplear como materia prima, biomasa y/o fangos de depuradora (Román y col. 2018).

Otras aplicaciones estudiadas para estos materiales carbonosos, a partir del *hydrochar*, han sido el almacenamiento de energía empleando estos materiales como electrodos, o bien su uso como catalizadores (Román y col. 2018).

Por tanto, la CHT es una tecnología, que permite reducir el contenido en sólidos, y por tanto, el volumen de residuo, y principalmente presenta un gran potencial como tratamiento eficiente y energéticamente respetuoso con el medioambiente, permitiendo transformar residuos, como los fangos, en energía o productos de valor añadido (Wang y col. 2019).

2.4.3.3. Tratamientos oxidativos

Los tratamientos oxidativos, consisten en la utilización de un agente oxidante, empleando normalmente aire u oxígeno, e incluso radicales hidroxilo con mayor potencial de oxidación. Esta diferencia en la aplicación del agente oxidante distingue los procesos en oxidación húmeda y oxidación avanzada.

El proceso de oxidación húmeda consiste en la oxidación de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos presentes en una fracción acuosa, en presencia de aire u oxígeno, para lo que se requieren elevadas condiciones de temperatura y presión.

Típicamente la oxidación húmeda suele aplicarse a temperaturas desde los 150 °C hasta los 320 °C, con presiones de 20-150 bar y tiempos de reacción que pueden oscilar entre 15 y 120 minutos (Zou y col. 2007). Además, el proceso de oxidación húmeda requiere altas presiones, ya que el proceso debe llevarse a cabo en fase acuosa por lo que las altas presiones mantienen el agua en fase líquida. La presurización ayuda a aumentar la

Introducción

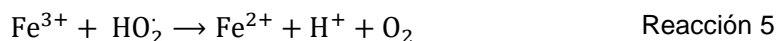
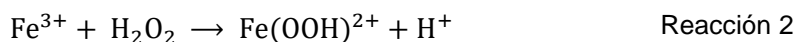
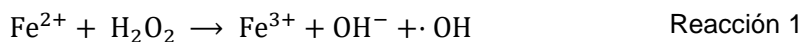
concentración de oxígeno disuelto y por tanto mejora el rendimiento del proceso de oxidación.

Hoy en día, la oxidación húmeda se aplica principalmente a dos grupos de residuos, en primer lugar, fangos y en segundo lugar para el tratamiento de efluente líquidos industriales procedentes de petroquímica, industria farmacéutica y química. En el caso de los fangos, este tratamiento permite obtener un residuo final con mejores propiedades de sedimentación, estéril y biológicamente estable, mientras que para las aguas industriales permite la oxidación parcial de compuestos contaminantes en otros de menor peso molecular, que pueden ser posteriormente tratados mediante procesos biológicos (Luck 1999; Zou y col. 2007).

Debido a los favorables resultados que ofrece esta tecnología, la empresa Zimpro® construyó numerosas plantas de tratamiento de fangos de depuradora mediante oxidación húmeda en los años 60. El proceso Zimpro® se diseñó para trabajar a elevadas temperaturas (300 °C) y presiones (175 bar), eliminando así el 95 % de la materia orgánica y generando en su lugar CO₂, nitrógeno, amonio, cenizas y ácido acético. Más tarde, se aplicaría este proceso a menores temperaturas, por debajo de los 200 °C. Con este tratamiento consiguieron disminuir la humedad contenida en estos residuos, debido a las temperaturas propias del tratamiento, y al mismo tiempo oxidar gran parte e incluso la totalidad del contenido de los fangos (Luck 1999). Sin embargo, los problemas de corrosión y los altos costes provocaron el cierre.

Siguiendo estos objetivos de reducción y minimización del residuo, oxidación de compuestos e incluso obtención de productos de valor añadido, se desarrollaron los procesos de oxidación avanzada, los cuales han cobrado una especial atención ya que presentan una excelente eficiencia. Estos procesos emplean una amplia variedad de agentes que generan la formación de ·OH como oxidantes, tales como, el peróxido de hidrógeno (H₂O₂), el persulfato, el permanganato y el ozono (O₃), para el tratamiento de fangos. Aunque es el H₂O₂, el más empleado debido a su elevada eficiencia y su mayor respeto por el medio ambiente (Guan y col. 2018).

La oxidación avanzada tipo Fenton, consiste en producir radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) procedentes de la descomposición del H_2O_2 , por efecto de iones de hierro. Esta reacción en cadena entre el hierro y el peróxido de hidrógeno permite la generación de estos radicales, siguiendo las Reacciones 1-5, los cuales permiten la rápida oxidación de compuestos orgánicos contaminantes (Chamarro y col. 2001).



Los iones de hierro presentes permiten iniciar esta reacción con el peróxido de hidrógeno (Reacción 1), descomponiéndose hacia radicales hidroxilo. Posteriormente los iones de Fe^{3+} forman hidroperóxido de hierro junto con el peróxido de hidrógeno (Reacción 2), y a continuación se descompone en Fe^{2+} y radicales hidroperóxidos (Reacción 3), los cuales pueden reaccionar con los iones de Fe^{2+} y Fe^{3+} para dar lugar finalmente a iones de Fe^{3+} y Fe^{2+} respectivamente (Reacción 4 y 5).

Este proceso de oxidación Fenton, no sólo puede darse lugar mediante iones de hierro, sino también con otros iones metálicos como Cu^{2+} o Mn^{2+} , en condiciones de pH ácido. Las condiciones de pH que requiere la oxidación tipo Fenton, es una de las principales limitaciones del tratamiento, ya que requiere valores entorno a pH 3, ya que para pH superiores a 4 no se produce la solubilización de hierro disuelto. Normalmente, las aguas y fangos residuales suelen presentar pH cercano a 7 por lo que se requiere la acidificación del medio para llevar a cabo el tratamiento y posteriormente una neutralización del efluente obtenido además de la eliminación del hierro restante (Zhu y col. 2013; Brillas y Garcia-Segura 2020).

Diversos investigadores han aplicado esta tecnología con diferentes objetivos como la deshidratación de fangos, la reducción o minimización del

Introducción

volumen de fango, como pretratamiento a un proceso posterior de digestión anaerobia o bien para la eliminación de contaminantes (Guan y col. 2018). Según un estudio realizado por He y col. 2015, la aplicación de un proceso Fenton en medio ácido empleando H_2O_2 y Fe^{3+} como catalizador ha permitido alcanzar la deshidratación de un fango de depuradora, reduciendo desde un 80 % a un 66 % su contenido en agua.

Además del contenido en agua, otros parámetros como el tiempo de succión capilar (TSC) o la resistencia específica a la filtrabilidad (RSF), son fundamentales para determinar la efectividad de un tratamiento con respecto a su capacidad de producir la deshidratación de un fango (Guan y col. 2018). De manera que empleando 5000 mg/L de Fe^{2+} y 6000 mg/L de H_2O_2 a fangos procedentes de estaciones depuradoras de aguas residuales, se ha alcanzado una significativa deshidratación, con valores de 15,7 s de TSC y $6,1 \times 10^9$ m/kg para la RSF, en las condiciones óptimas estudiadas (Buyukkamaci 2004).

Por otro lado, este proceso Fenton, permite reducir el contenido en sólidos en suspensión totales y volátiles (SST y SSV) y la demanda química de oxígeno total (DQOt), mientras que aumenta la demanda química de oxígeno soluble (DQOs) debido a la solubilización de compuestos orgánicos (Guan y col. 2018). Amudha y col. 2016 alcanzaron una reducción del 72 % en el contenido en DQOt, junto con una disminución del contenido en SST y SSV del 53 % y 63 % respectivamente aplicando el proceso de tratamiento Fenton en medio ácido a un fango de depuradora.

El aumento de la concentración de compuestos orgánicos solubles, y por tanto de la DQOs tras este tratamiento, permite aplicar esta tecnología como pretratamiento a un proceso posterior de digestión anaerobia, ya que estos compuestos podrán ser degradados más fácilmente por los microorganismos. Un incremento de hasta 103 mg/g de DQOs con respecto a una concentración inicial de 8 mg/g para un fango de depuradora, produjo un aumento del 13 % en la producción de metano tras 16 días de tratamiento, aplicando un proceso Fenton en medio ácido (Zhou y col. 2015). Este incremento en la producción de metano se ha podido aumentar desde un 59 % a un 83 % empleando aditivos durante el proceso Fenton como ácido nitroso libre (Zhang y col. 2015). Sin embargo, se debe controlar la concentración de H_2O_2 durante el proceso Fenton, ya que su

exceso puede inhibir la actividad metabólica durante el proceso de digestión anaerobia.

Finalmente, la eliminación de contaminantes presentes en los fangos, como son metales pesados, patógenos o compuestos orgánicos tóxicos, ha obtenido resultados prometedores empleando esta tecnología, oxidando estos compuestos hacia otros compuestos intermedios de menor toxicidad o incluso hasta CO₂ (Guan y col. 2018).

Debido a los resultados prometedores que diversos investigadores han obtenido al aplicar esta tecnología sobre fangos de depuradora, en la actualidad ya existen algunos trabajos que aplican dicho tratamiento a los fangos primarios residuales de refinería con el objetivo de eliminar los hidrocarburos contenidos en este residuo, alcanzado una eliminación máxima de aproximadamente un 36 % (Farzadkia y col. 2014). Otros autores han conseguido mayores porcentajes de eliminación de HTP, del 63 % combinando el tratamiento Fenton con proceso de ultrasonidos, mejorando la recuperación de hidrocarburos debido al efecto combinado de ambas tecnologías (Sivagami y col. 2019).

Por tanto, el tratamiento no oxidativo de hidrólisis térmica, junto con los tratamientos oxidativos de oxidación húmeda y avanzada, permitirían en primer lugar, una oxidación total o parcial de los hidrocarburos que están presentes en este residuo, principalmente en la fracción aceitosa. Esta oxidación de los hidrocarburos, por tanto, genera su transformación en otros compuestos de menor peso molecular que podrían ser solubilizados hacia la fase acuosa del residuo, generando así un efluente líquido de menor toxicidad, y por ende, de mayor biodegradabilidad.

De esta manera, estas tecnologías podrían ser aplicadas a los fangos primarios residuales de refinería como pretratamientos con el objetivo final de conseguir la valorización fraccional de las fases del residuo. Al conseguir la separación de las fases del residuo y al mismo tiempo degradar y oxidar los compuestos contaminantes de este, se posibilita la valorización fraccional. Por tanto, la presente Tesis Doctoral abordará el estudio de estos tratamientos con el objeto de favorecer la valorización integral de estos fangos de refinería.

2.5. Preparación de materiales carbonosos

Los carbones activados son materiales carbonosos adsorbentes cuya aplicación en el tratamiento de aguas residuales y purificación de efluentes gaseosos, continúa creciendo hoy en día. Estos materiales se caracterizan por tener un elevado porcentaje de porosidad y elevada superficie específica, además de estar compuestos en hasta un 90 % por carbono (Heidarinejad y col. 2020).

En concreto, el empleo de carbones activados como adsorbentes para el tratamiento de aguas residuales, ha sido desarrollado y aplicado extensivamente debido a las numerosas ventajas que ofrece como, su sencilla operación, bajos costes, y elevadas eficiencias de eliminación de contaminantes (Wong y col. 2018).

Las fuentes más comunes que se emplean para sintetizar este tipo de materiales carbonosos a escala comercial suelen ser madera, antracita y carbón bituminoso, lignito, cáscaras de coco, o cáscaras de almendra (Heidarinejad y col. 2020). Sin embargo, el empleo de estos materiales como fuente para producir carbones activados, puede suponer un elevado coste, lo que genera un problema para el consumidor (Lafi 2001).

Es por ello, que en la actualidad existen numerosas investigaciones con el objetivo de desarrollar o sintetizar nuevos materiales carbonosos empleando nuevas materias primas, **principalmente residuos**, como los fangos de depuradora (Chen y col. 2002), residuos procedentes de alimentos como las semillas (Lafi 2001) e incluso residuos generados en la industria del papel (Kang y col. 2006). La conversión de estos residuos en materiales adsorbentes no sólo añade valor al producto, si no que se evitan los costes que estarían asociados con la disposición final de éstos.

La síntesis de carbones activados a partir de residuos de biomasa varía en función de la composición del residuo. Convencionalmente, el método de síntesis para obtener un *biochar*, suele basarse en la aplicación de un tratamiento de carbonización y/o pirólisis a temperaturas entre 300–500 °C y 500-950 °C, respectivamente, en atmósfera inerte, lo que también se conoce como activación física. Este tratamiento permite la descomposición térmica de la biomasa generando materiales con estructuras únicas, elevada superficie específica y porosidad (Wong y col. 2018; Yang y col. 2019). Con

el objetivo de mejorar la superficie específica y generar la formación de una mayor porosidad en el material final, es también común aplicar un tratamiento de activación química que consiste en añadir un aditivo químico como agente activante (ácido o base), antes de realizar la etapa de pirólisis o carbonización. Finalmente se realiza un lavado del material para eliminar el exceso del agente activante empleado (Wong y col. 2018). Para la activación química, los agentes más empleados son hidróxido de potasio, ácido fosfórico, cloruro de zinc, carbonato de potasio, e hidróxido de sodio entre otros (Heidarinejad y col. 2020). Aunque el más empleado suele ser el hidróxido de potasio (KOH) debido a que inhibe la formación de alquitrán en la biomasa carbonizada, y además genera porosidades en los adsorbentes con un gran volumen de microporos y una distribución de tamaño más estrecha (Wong y col. 2018).

Como ya se ha mencionado, existen otras materias primas que generan un gran interés para ser empleadas en la síntesis de materiales carbonosos. Los fangos de depuradora tienen una composición altamente orgánica por lo que presentan características potenciales para transformar estos residuos en carbones activados. Para ello, la metodología que suele aplicarse es similar a la empleada para la biomasa. Aplicando pretratamientos de activación física, como pirólisis o carbonización, o termoquímicos realizando la activación empleando agentes como ácido fosfórico, ácido sulfúrico o hidróxido de potasio, además de temperatura (Chen y col. 2002; Wang y col. 2008).

Algunos autores han estudiado el efecto del método de síntesis aplicado a un fango de depuradora, para producir materiales carbonosos con interesantes propiedades texturales. Aplicando un proceso de pirólisis a 800 °C es posible obtener materiales con 97 m²/g de área superficial BET (S_{BET}), comparado un área superficial BET inicial menor a 3 m²/g (Monsalvo y col. 2011). Sin embargo, la aplicación de un tratamiento de síntesis termoquímico empleando KOH como agente activante, aumenta significativamente el área superficial BET, alcanzando un máximo de 1832 m²/g para una temperatura de 750 °C y un ratio 3:1 de KOH:sólido.

Otros autores han realizado la síntesis de estos materiales carbonosos, aplicando una activación física y química, empleando como agente activante, cloruro de zinc (ZnCl₂) y una temperatura de 500 °C. Sin

Introducción

embargo, el área superficial BET del material obtenido, 647 m²/g, es inferior a la obtenida por otros autores empleando KOH (Chen y col. 2002). Además, existen muchas otras metodologías que es posible aplicar a este tipo de residuos para conseguir sintetizar materiales con características similares a las de los carbones activados, pudiendo modificar las condiciones de temperatura, así como el agente activante, como ya se ha mencionado anteriormente.

Estos nuevos materiales carbonosos, sintetizados a partir de fangos de depuradora, no sólo presentan unas propiedades texturales mejoradas e interesantes, si no que han demostrado ser útiles para diferentes aplicaciones como la adsorción de compuestos orgánicos como fenol (Chen y col. 2002; Marques y col. 2011), adsorción de gases como formaldehído (Wen y col. 2011) o NO_x (Cha y col. 2010) así como metales pesados (Rozada y col. 2008). Los resultados obtenidos por Marques y col. 2011, no sólo muestran diferentes metodologías de síntesis de estos materiales con S_{BET} desde 12 hasta 863 m²/g, sino que su investigación ha permitido comprobar la efectividad de la aplicación de estos materiales como catalizadores para la eliminación de fenol en tratamientos de oxidación húmeda catalítica. La conversión de fenol máxima obtenida, cercana a una eliminación completa, está afectada por diversas variables entre las que destaca el contenido en Fe de los materiales y la S_{BET}.

Por otro lado, la aplicación de estos materiales para la adsorción de NO_x, también ha demostrado resultados prometedores. La metodología de síntesis empleada permitió obtener nuevos materiales con S_{BET} desde 17 hasta 63 m²/g empleando activación sólo física, y hasta 782 m²/g empleando también activación química. Su uso como adsorbentes de NO_x permitió la eliminación de hasta un 46 % de este gas, para las condiciones óptimas estudiadas (Cha y col. 2010).

El tratamiento de oxidación húmeda catalítica consiste en la introducción de un catalizador que permite reducir la severidad del tratamiento, al reducir las condiciones de operación y acortar los tiempos de residencia. De esta manera, la oxidación húmeda catalítica puede minimizar o reducir los costes de operación del tratamiento hasta un 50 % en comparación con una oxidación húmeda convencional, en función del tipo de residuo a tratar (Kim y Ihm 2011).

Debido a estos prometedores resultados obtenidos a partir de la síntesis de materiales carbonosos empleando diferentes materias primas como la biomasa y los fangos de depuradora, **diversos investigadores han comenzado a plantear la posibilidad de aplicar la tecnología de síntesis de carbones activados a los fangos de refinería, en concreto empleando la fracción sólida presente en los fangos de refinería** (Andrade y col. 2009; Mohammadi y Mirghaffari 2015; Li y col. 2017; Wang y col. 2017b).

Los fangos de refinería presentan en su composición una fracción sólida, la cual representa un 5-46 % del residuo total. Esta fracción sólida está compuesta en un alto porcentaje por carbono, 50 % aproximadamente (Andrade y col. 2009) y una amplia variedad de metales, como Fe, Cd, Cu, Zn, Mn entre otros (Andrade y col. 2009; Mohammadi y Mirghaffari 2015; Wang y col. 2017b). Es debido a estas características principalmente, que la fracción sólida de los fangos de refinería se presenta como una nueva oportunidad para sintetizar materiales que puedan ser empleados como catalizadores o adsorbentes, debido a la presencia combinada de carbono y metales, que podrían favorecer la formación de nuevos materiales con interesantes características y potenciales sectores de aplicación.

La metodología empleada para la síntesis de estos nuevos materiales es igual a la empleada con otras materias primas mencionadas, por lo que se emplea la activación tanto física como química. Los resultados obtenidos, han demostrado la posibilidad de obtener materiales carbonosos con interesantes áreas superficiales y con potencial para ser probados en diferentes aplicaciones como conductores eléctricos (Andrade y col. 2009) o supercondensadores (Li y col. 2017), ofreciendo así una vía rentable y prometedora para su fabricación a gran escala. También se ha demostrado su eficacia para la eliminación de metales como Cd, alcanzado un 97 % de eliminación en comparación con un 98 % en carbones activados comerciales (Mohammadi y Mirghaffari 2015) o tintes como azul de metileno con rendimientos de adsorción incluso mayores a los alcanzados por carbones activados comerciales y de gran estabilidad, ya que no se producen problemas de lixiviación (Wang y col. 2017b).

Por tanto, esta metodología o procesos de síntesis de materiales carbonosos, ofrece una oportunidad de valorización para los fangos de

Introducción

refinería, permitiendo transformar la fracción sólida contenida en este residuo en nuevos materiales con propiedades y características que permitirían su aplicación como catalizadores y/o adsorbentes, dándoles así no sólo valor añadido, sino evitando al mismo tiempo el impacto medioambiental que la disposición final de este residuo conlleva.

Todos los avances mencionados en este apartado, con respecto a la síntesis de materiales carbonosos a partir de la fracción sólida contenida tanto en los fangos de depuradora como en fangos de refinería, se encuentran resumidos en la Tabla 4.

Por tanto, en esta Tesis Doctoral se plantea la posibilidad de realizar la valorización de la fracción sólida contenida en los fangos de refinería empleando diferentes metodologías de síntesis, así como novedosas aplicaciones que permitan integrar estos materiales en el esquema de refino, de manera que dicha valorización siempre se encuentre enmarcada en el ámbito de la Sostenibilidad y la Economía Circular.

Tabla 4: Resumen comparativo de los tratamientos de preparación de materiales carbonosos para fangos de depuradora y refinería, y sus aplicaciones.

	Activación	S _{BET} (m ² /g)	Aplicaciones	Referencia
Fango de depuradora	800 °C 10 °C/min CO ₂	97	Adsorción 4-clorofenol	(Monsalvo y col. 2011)
	750 °C 10 °C/min N ₂ 3:1 (KOH:sólido)	1832	Adsorción 4-clorofenol	(Monsalvo y col. 2011)
	500 °C 15 °C/min N ₂ ZnCl ₂ (5M)	647	Adsorción de fenol y CCl ₄	(Chen y col. 2002)
	700 °C 5 °C/min N ₂ 1:1 (KOH:sólido)	782	Adsorción de NO _x	(Cha y col. 2010)

	Activación	S_{BET} (m²/g)	Aplicaciones	Referencia
Fango de refinería	800 °C 20 °C/min N ₂ 1:1 (K ₂ CO ₃ :sólido)	863	Catalizador	(Marques y col. 2011)
	600 °C 10 °C/min N ₂ 2:1 (KOH:sólido)	327	Adsorción de metales	(Mohammad i y Mirghaffari 2015)
	850 °C 4 °C/min N ₂ 1:1 (KOH:sólido)	1103 3292	Adsorción de azul de metileno	(Wang y col. 2017b)
	800 °C 10 °C/min CO ₂	-	Conductor eléctrico	(Andrade y col. 2009)
	700 °C 50 mL/min N ₂ HF (1M) 3:1 (KOH:sólido)	-	Supercondensador	(Li y col. 2017)

3. Objetivos

Este trabajo de investigación tiene como objetivo principal establecer una estrategia de valorización de los fangos primarios procedentes de una refinería de petróleo como alternativa sostenible, en el marco de la Economía Circular.

El fango empleado para esta investigación procede de una planta de tratamiento de aguas residuales de refinería, en concreto, se trata del fango generado durante la etapa de separación aceite/agua, es decir, un separador tipo API para el tratamiento de las aguas residuales generadas tras el proceso de refinado de petróleo. Este residuo, actualmente, es evacuado de la planta de tratamiento a través de un gestor realizando previamente un pretratamiento de centrifugación para recuperar el exceso de aceites, pero sin ninguna valorización adicional al resto del residuo.

Por ello, en la presente Tesis Doctoral se plantean las siguientes cuestiones, con el objetivo de conseguir valorizar este fango de refinería, evitando así su impacto medioambiental, dentro del marco de la Economía Circular y la Sostenibilidad.

- 1) ¿Cuál es la composición de los fangos de refinería y que fases lo constituyen?
- 2) ¿Es posible la valorización energética directa del fango de refinería mediante procesos fermentativos?

Objetivos

- 3) ¿Es posible mejorar la biodegradabilidad de estos fangos mediante diferentes pretratamientos?
- 4) ¿Se puede valorizar la fase sólida del fango de refinería para producir nuevos materiales porosos con potenciales aplicaciones en catálisis y adsorción?
- 5) ¿Qué otros efectos producen los pretratamientos en los fangos de refinería? ¿Ofrecerían otras opciones de valorización diferentes a la digestión anaerobia para la obtención de otros productos de interés?
- 6) ¿Es posible alcanzar una valorización integral del fango en el esquema de refino de la planta con el objeto de alcanzar residuos cero?
- 7) ¿Cuáles son los costes de inversión y operación de las potenciales tecnologías propuestas?

Con el objeto de dar respuesta a estas cuestiones, dicho estudio de investigación se dividirá en los siguientes capítulos:

- Capítulo 1: Caracterización fraccionada del fango de refinería.
- Capítulo 2: Valorización de la fase sólida: Soportes catalíticos y adsorbentes.
- Capítulo 3: Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería.
- Capítulo 4: Integración en el esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería: Evaluación tecno-económica.

4. Procedimiento experimental

Para la consecución de los objetivos propuestos en el presente trabajo de investigación, en este apartado se describen los procedimientos experimentales empleados. Posteriormente, son descritas la metodología de separación y extracción de las fases que componen el fango de refinería, y se describen las diversas técnicas de análisis empleadas para determinar las propiedades fisicoquímicas tanto del fango de refinería como de cada una de las fases que lo componen (aceitosa, acuosa y sólida).

A continuación, se describe la metodología seguida para la valorización de la fracción sólida del fango para la síntesis de materiales carbonosos y su evaluación catalítica en un proceso de oxidación húmeda en presencia de aire de un agua no biodegradable de refinería. Así como el procedimiento experimental, y las instalaciones empleadas para la aplicación de los diferentes pretratamientos de hidrólisis térmica, oxidación húmeda y oxidación avanzada tipo Fenton aplicados al fango de refinería.

Finalmente, se describen las ecuaciones y metodologías utilizadas para la estimación del CAPEX y OPEX de los diferentes tratamientos, así como del coste unitario por m³ de fango.

4.1. Separación y extracción de fases

Los fangos de refinería están compuestos por una emulsión estable de tres fracciones, aceitosa, acuosa y sólida. Para una adecuada caracterización del residuo, además de su caracterización integral, se debe realizar la caracterización de cada una de sus fases de manera individualizada. Para

Procedimiento experimental

realizar esta caracterización fraccionada se deben separar y extraer cada una de las fases que componen el fango.

Para alcanzar este objetivo, en primer lugar, se realiza la separación de la fase acuosa mediante centrifugación (Totech DM0412) a 30.000 rpm durante 15 minutos. Tras la centrifugación es posible apreciar cada una de las fases, estando la fracción aceitosa en la parte superior, seguida de la fase acuosa y la fase sólida depositada en el fondo. Empleando una aguja y jeringa se extrae la fracción acuosa, la cual posteriormente es filtrada empleando un filtro de nylon de 0.45 μm , para eliminar posibles sólidos en suspensión.

El resto de residuo que contiene las fracciones aceitosa y sólida es tratado con dietiléter con una relación másica 2:1 (fango:éter) para extraer la fracción aceitosa, la cual es miscible en el disolvente orgánico empleado. Para conseguir una adecuada homogeneización la mezcla se agita durante 120 minutos y se filtra empleando un filtro de papel para separar la fracción aceitosa de la fracción sólida, la cual queda retenida en el filtro. Finalmente, se someten ambas fases a un proceso de evaporación para eliminar el dietiléter.

4.2. Técnicas analíticas empleadas en la caracterización del fango y de sus fases

Las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo de investigación se desglosan en este apartado, indicando brevemente los fundamentos teóricos y condiciones experimentales empleadas para cada una de ellas. Estas técnicas han sido empleadas en primer lugar, para realizar la caracterización del fango de refinería, así como para cada una de sus fases. Además, algunas de estas técnicas también se emplearon posteriormente para realizar la caracterización del residuo tras los tratamientos aplicados.

4.2.1. Caracterización del fango de refinería

4.2.1.1. Determinación de pH

El valor de pH de las muestras analizadas en este trabajo se ha llevado a cabo empleando un pH-metro digital Crison GLP-22, realizando previamente una adecuada calibración del equipo haciendo uso de patrones con valores de pH 4 y 7, de la casa comercial LabKem.

Para determinar un valor reproducible, las muestras analizadas se midieron por triplicado y finalmente se obtuvo un valor promedio. En este trabajo el pH se ha determinado tanto para el fango como para su fase acuosa.

4.2.1.2. Determinación de la densidad

Para determinar la densidad del residuo, se relacionó un volumen conocido con su correspondiente masa, repitiendo este procedimiento para diferentes volúmenes y realizando previamente una adecuada homogeneización del fango.

Para determinar un valor reproducible, las muestras analizadas se midieron por triplicado y finalmente se obtuvo un valor promedio. En este trabajo la densidad se ha determinado tanto para el fango, como para sus fase acuosa y aceitosa.

4.2.1.3. Determinación del poder calorífico

El poder calorífico hace referencia a la cantidad de energía por unidad de masa que se desprende al realizar una reacción química de oxidación del residuo. Este análisis se realizó mediante la combustión en atmósfera de oxígeno de la muestra en una bomba calorimétrica (modelo PARR 1341) sumergida en agua. Para llevar a cabo el análisis, se introduce 1 g de fango en el calorímetro y se presuriza la bomba con 10 bar de oxígeno, actuando como combustible y comburente respectivamente. Previamente, se conecta un hilo conductor de Ni-Cr de 10 cm en contacto con los electrodos de la bomba de oxígeno y la muestra. Finalmente, la bomba de oxígeno es introducida en el baño de agua y se conectan los electrodos.

Para comenzar, se homogeneiza la temperatura del agua durante los primeros 5 minutos (etapa de homogeneización), y posteriormente se provoca la ignición durante 2-3 minutos, en los que se mide la cantidad de calor desprendido en intervalos de 15 segundos hasta que la variación de temperatura es mínima (etapa de ignición y combustión). A partir de este momento, los datos se toman en un intervalo de 1 minuto hasta alcanzar un tiempo total de 12 minutos (etapa de postcombustión). Construyendo así la curva calorimétrica (Figura 11), y determinando los puntos "a" (tiempo de inicio de la etapa de homogeneización), "b" (tiempo en que T es un 60 % del T total del experimento) y "c". (tiempo en que T es constante). Al finalizar el experimento, se mide de nuevo la longitud del hilo conductor de Ni-Cr (C_3).

Procedimiento experimental

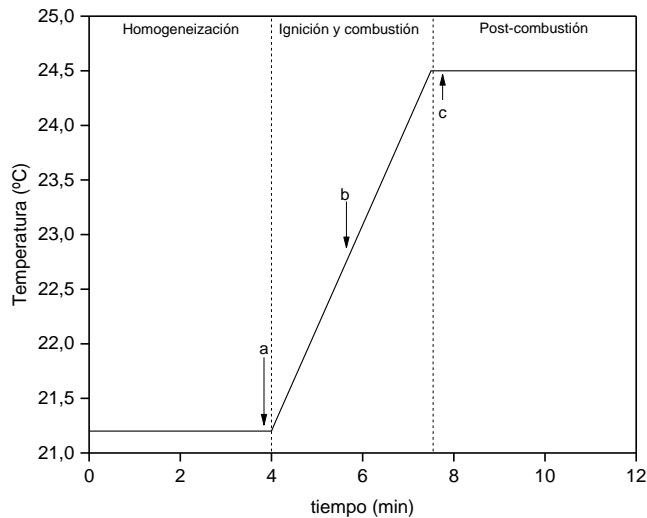


Figura 11: Ejemplo de curva calorimétrica

El cálculo del poder calorífico superior (PCS) se realiza siguiendo la Ecuación 1, para la que es necesario calcular previamente la temperatura corregida ($T_{\text{corregida}}$) y la corrección termoquímica (e_3), siguiendo la Ecuación 2 y 3. Y siendo m , la masa de muestra empleada como combustible y W la energía equivalente del calorímetro (2462,4 cal/°C).

La $T_{\text{corregida}}$ se obtiene a partir de T_a , T_b y T_c , que hacen referencia a la temperatura correspondiente a los puntos a, b y c de la Figura 11 antes descritos. Mientras que los valores de r_1 (velocidad de variación de temperatura hasta el punto a) y r_2 (velocidad de variación de temperatura hasta el punto c), ambos expresados en °C/min, se obtienen también a partir de los datos de calor desprendido y tiempo, siguiendo la Ecuación 1-5.

$$PCS = \frac{T_{\text{corregida}} \cdot (W - e_3)}{m} \quad \text{Ecuación 1}$$

$$T_{\text{corregida}} = T_c - T_a - r_1 - (b - a) - r_2 - (c - b) \quad \text{Ecuación 2}$$

$$e_3 = 2,3 \cdot c_3 \quad \text{Ecuación 3}$$

$$r_1 = \frac{\Delta T_{\text{total a}}}{\Delta t_{\text{total a}}} \quad \text{Ecuación 4}$$

$$r_2 = \frac{\Delta T_{total\ c}}{\Delta t_{total\ c}} \quad \text{Ecuación 5}$$

La determinación del poder calorífico se ha realizado en este trabajo únicamente para el fango de refinería.

4.2.1.4. Análisis termogravimétricos

El análisis termogravimétrico (TG) consiste en cuantificar la variación de masa de una muestra al someter ésta a un programa de temperatura en una atmósfera controlada.

En este trabajo, mediante la pérdida de masa generada durante este análisis, es posible determinar las fases que constituyen el fango (acuosa, aceitosa y sólida), estableciendo rangos de pérdida de masa para cada fase en función de los puntos de ebullición de los compuestos presentes en ellas.

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo empleando una termobalanza TGA-DSC (TGA-DSC1, Mettler-Toledo, S.A.E), estableciendo un flujo de aire de 100 mL/min y una rampa de temperatura de 10 °C/min, hasta 1000 °C. Las muestras son introducidas en el equipo en crisoles de platino, pesándolas previamente con una masa inicial entre 1-2 mg.

El análisis por TG se ha determinado únicamente para el fango de refinería.

4.2.1.5. Determinación de la demanda de química de oxígeno total

La demanda química de oxígeno se define como la cantidad equivalente de oxígeno necesaria para oxidar la materia orgánica e inorgánica contenida en una muestra acuosa, gracias a la acción de un oxidante químico fuerte. La cantidad de oxidante consumida se expresa en mg O₂/L.

El método experimental empleado para determinar la demanda química de oxígeno total (DQOt), es un método colorimétrico optimizado para la determinación de muestras con un alto contenido en sólidos (> 20 g/L de sólidos totales) (Raposo y col. 2008). Este método busca la oxidación de la materia orgánica e inorgánica oxidable empleando medio ácido y temperatura, hasta alcanzar la reducción de dicromato potásico a ion cromo (III).

Procedimiento experimental

Para la determinación de DQOt, del fango de refinería, se emplea 10 g de muestra y se añaden 20 mL de solución digestora de HgSO_4 y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; y posteriormente 30 mL de solución ácida de H_2SO_4 y AgSO_4 . Estas muestras deben ser preparadas en tubos de vidrio de 4 cm x 30 cm con junta de vidrio esmerilado y uniendo estos a condensadores Graham de 30 cm. Las muestras son digeridas en un bloque digestor a 150 °C durante 2 horas.

Finalmente, las muestras digeridas se analizan por colorimetría, empleando un espectrofotómetro VIS-NIR (V-630, Jasco) a 600 nm de longitud de onda.

Para determinar un valor reproducible, las muestras analizadas se midieron por triplicado y finalmente se obtuvo un valor promedio. En este trabajo la DQOt se ha determinado para el fango de refinería inicial y tras los pretratamientos.

4.2.1.6. Determinación de sólidos totales y volátiles

La determinación de sólidos totales (ST) y volátiles (STV) seguida en este trabajo, se ha realizado mediante el método gravimétrico AWWA Standard Methods 2540.B and 2540.E, respectivamente (APHA-AWWA-WEF 2005).

Para la determinación de ST, la muestra debe estar bien homogeneizada, seguidamente la muestra es pesada en un crisol de cerámica e introducida en una estufa a 105 °C durante 24 h para eliminar la humedad. El peso de la muestra tras el secado restando el peso inicial del crisol de cerámica, representa el valor de sólidos totales de la muestra.

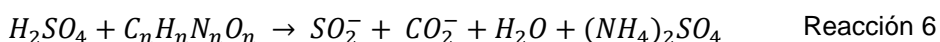
Por otro lado, para determinar la concentración de STV, se debe calcinar la muestra empleada en la determinación de ST, en una mufla a 550 °C durante 2 horas. La fracción sólida restante tras este tratamiento representa los sólidos totales fijos, mientras que la pérdida de peso durante la calcinación hace referencia a los sólidos totales volátiles.

Para determinar un valor reproducible, las muestras analizadas se midieron por triplicado y finalmente se obtuvo un valor promedio. En este trabajo el contenido en ST y STV se ha determinado para el fango de refinería inicial y tras los pretratamientos.

4.2.1.7. Determinación del nitrógeno Kjeldahl total

El nitrógeno Kjeldahl (NKT) es la suma de nitrógeno orgánico, amoníaco (NH_3) y amonio (NH_4^+). Para su determinación, en este trabajo se ha seguido el método de análisis APHA-AWWA Standard Method 4500-Norg C (APHA-AWWA-WEF 2005).

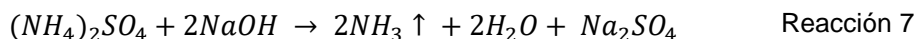
Para la preparación de las muestras sólidas o semisólidas, se emplea 1 g de fango y se añaden 20 mL de ácido sulfúrico concentrado al 98 % y una pastilla de reactivo digestor Kjeldahl empleado como catalizador, el cual contiene sulfato de cobre y sulfato de potasio. Esta reacción de digestión tiene como objetivo romper los enlaces que contienen nitrógeno, en medio ácido, para obtener nitrógeno como ion amonio (Reacción 6).



En caso de analizar este parámetro para muestras líquidas, el volumen requerido se determina en función de la concentración de nitrógeno esperado, indicado en la Tabla 5.

Las muestras son introducidas en un bloque digestor, y digeridas estableciendo diferentes etapas de calentamiento (150 °C 30 minutos, 300 °C 15 minutos y 400 °C 60 minutos) hasta alcanzar 400 °C, completando la digestión. Finalmente, las muestras son analizadas en un destilador Vapodest 450 (Gerhardt Analytical Systems).

Este equipo introduce en el tubo de muestra un determinado volumen de agua e hidróxido de sodio (NaOH) en exceso para conseguir la neutralización del ácido sulfúrico, siguiendo la Reacción 7. Este proceso permite crear un medio básico para llevar a cabo la transformación del amonio en amoníaco, el cual se evapora y recupera por condensación en un vaso de valoración, en el que se ha introducido previamente ácido bórico y se ha determinado su pH inicial. Debido al amoníaco condensado se produce un aumento progresivo del pH.



Una vez finalizada la destilación, se comienza a realizar una valoración de manera que se añade automáticamente ácido clorhídrico (Reacción 8) hasta

Procedimiento experimental

alcanzar el pH que presentaba inicialmente. Finalmente, el equipo nos devolverá el volumen total de ácido clorhídrico que ha necesitado para volver al pH inicial.



Las muestras analizadas deben ir siempre acompañadas de una muestra “blanco” preparada con agua ultrapura, para determinar el efecto de los reactivos empleados.

Para calcular la cantidad de nitrógeno que hay presente en la muestra, se debe aplicar la Ecuación 6. Siendo M_{HCl} , la molaridad del HCl empleado para la valoración (mol/L), $V_{muestra}$ y V_{Blanco} , el volumen de HCl empleando al analizar la muestra problema y la muestra blanco respectivamente (L), M la masa molar del nitrógeno (g/mol) y $M_{muestra}$ la masa inicial de la muestra (g).

$$\%N = \frac{M_{HCl} * (V_{muestra} - V_{Blanco}) * M}{M_{muestra}} * 100 \quad \text{Ecuación 6}$$

Tabla 5: Volumen de muestra en función del valor de nitrógeno orgánico de la muestra.

Nitrógeno orgánico en la muestra (mg/L)	Volumen de muestra (mL)
4-40	50
8-80	25
20-200	10
40-400	5

Para determinar un valor reproducible, las muestras analizadas se midieron por triplicado y finalmente se obtuvo un valor promedio. En este trabajo, el análisis del contenido en NKT se ha determinado tanto para el fango, como para su fracción acuosa.

4.2.1.8. Análisis por espectroscopía de emisión atómica con fuente de plasma acoplado por inducción

El contenido en metales presente tanto en el fango como en las fases acuosa y aceitosa se determinó mediante espectroscopía de emisión atómica con fuente de plasma acoplado por inducción (ICP-AES).

Las muestras sólidas o semisólidas deben ser previamente digeridas para favorecer la disolución de los componentes de las muestras a analizar. Para ello, se pesa 1 g de muestra y se añaden 4 mL de ácido clorhídrico y 10 mL de ácido nítrico. Una vez preparadas, las muestras son introducidas en un bloque digestor, y digeridas a 175 °C durante 2 horas. Tras la digestión, estas muestras deben ser diluidas hasta cumplir con los límites de acidez permitidos para su análisis en ICP-AES. Los análisis se han realizado en un equipo de la marca comercial Varian, modelo Vista AX Pro-72ES.

Las muestras acuosas y aceitosas no requieren tratamiento previo, y pueden ser analizadas directamente por ICP-AES.

Para la determinación del contenido metálico de las muestras, se realiza previamente un calibrado de los metales deseados utilizando muestras patrón de concentración conocida, y empleando como matriz agua en el caso de las muestras acuosas, o una matriz ácida en el caso de las muestras sólidas, usando los mismos reactivos ácidos y las mismas proporciones que las empleadas en su digestión. Para determinar un valor reproducible, las muestras analizadas se midieron por triplicado y finalmente se obtuvo un valor promedio.

4.2.1.9. Determinación del contenido total en hidrocarburos del petróleo

Los fangos de refinería contienen un elevado contenido en hidrocarburos procedentes del refinado de petróleo (HTP), por lo que su cuantificación resulta de gran importancia para la caracterización del fango. Los HTP hacen referencia a una amplia cantidad de compuestos químicos que proceden originalmente del petróleo crudo, siendo principalmente hidrocarburos alifáticos, aromáticos y alicíclicos.

Procedimiento experimental

Para determinar el contenido total en hidrocarburos contenidos en el fango, se debe emplear una metodología de análisis basada en la extracción de estos hidrocarburos mediante disolventes orgánicos.

Este método de determinación consiste en emplear 1 g de fango el cual se disuelve en 20 mL de ciclohexano, realizando una adecuada homogeneización de la mezcla. Para comenzar con la extracción de hidrocarburos, es necesario preparar previamente el empaquetamiento de una columna de vidrio con 10 g de gel de sílice y 10 g sulfato de sodio anhidro, para retener en ella las partículas sólidas y compuestos orgánicos polares presentes en el residuo. La mezcla inicial de fango y ciclohexano se hace pasar a través de la columna, añadiendo al mismo tiempo en relación 1:1 ciclohexano y diclorometano hasta un volumen total de 100 mL (Zhang y col. 2012).

Tras la extracción, el volumen obtenido se recoge en un matraz y se elimina el exceso de disolventes en un evaporador rotativo durante 15 minutos a 80 °C.

La masa final presente en el matraz representa el contenido total de hidrocarburos de petróleo presentes en el fango. El % másico de HTP se calcula siguiendo la Ecuación 7.

$$\% HTP = \frac{M_f - M_o}{M_i} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 7}$$

M_f = masa final del matraz

M_o = masa inicial del matraz vacío

M_i = masa inicial de la muestra

Este análisis del contenido en HTP se ha realizado para el fango de refinería inicial y tras los pretratamientos, realizando este análisis por triplicado.

4.2.1.10. Determinación de la composición química mediante análisis elemental

El análisis de una muestra mediante análisis elemental (HCNS-O) permite obtener el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno, en muestras de naturaleza orgánica e inorgánica tanto sólidas como líquidas.

Esta determinación está basada en la oxidación/reducción de la muestra en un reactor a una temperatura de 900 °C, excepto para el análisis del contenido en oxígeno en cuyo caso la temperatura asciende a 1060 °C.

La composición o análisis elemental determinado en este trabajo, se ha realizado empleando un analizador HCNS-O Flash 2000 (Thermo Fisher Scientific), equipado con un detector de conductividad térmica (TCD).

Para determinar un valor reproducible, las muestras analizadas se midieron por triplicado y finalmente se obtuvo un valor promedio. En este trabajo, el análisis elemental se ha realizado tanto para el fango, como para muestras sólidas.

4.2.1.11. Determinación del tiempo de succión capilar

La determinación del tiempo de succión capilar (TSC) es un ensayo de filtración estática comúnmente usado para el análisis de aguas y fangos. Este método de análisis mide la tasa de filtración, es decir, el tiempo que requiere la muestra, en segundos, para pasar entre dos electrodos, empleando como medio un filtro de papel, el cual presenta un mayor o menor espesor en función del tipo de muestra que se desee analizar.

El tiempo de succión capilar es un parámetro aplicado comúnmente a fangos residuales, el cual, se ha empleado en este trabajo para determinar la efectividad de los diferentes pretratamientos oxidativos y no oxidativos aplicados al fango de refinería.

Para determinar un valor reproducible, las muestras analizadas en este trabajo se midieron por triplicado y finalmente se obtuvo un valor promedio. El tiempo de succión capilar ha sido determinado empleando un temporizador de succión capilar OFITE 294-50 (OFI Testing Equipment, Inc.).

Procedimiento experimental

Este análisis del TSC se ha realizado para el fango de refinería inicial y tras los pretratamientos.

4.2.1.12. Ensayos de producción de metano

Los ensayos de producción de metano o ensayos BMP (*Biochemical Methane Potential*), se realizan con el objetivo de determinar si las muestras analizadas son susceptibles de ser finalmente tratadas mediante un proceso biológico de digestión anaerobia para la generación de metano.

Los ensayos de producción de metano se fundamentan en la determinación del volumen de biogás generado durante un período de tiempo de 30 días. Para realizar dichos ensayos, se empleó un inóculo microbiano anaerobio procedente de una estación depuradora de aguas residuales, con una concentración de 11 ± 1 g STV/L.

Para la realización de estos ensayos, se emplearon botellas de vidrio de borosilicato de 160 mL de capacidad, en las que se introdujo una mezcla en una relación 2:1 de inóculo:sustrato con una concentración total de 10 g STV/L, en un volumen de 100 mL, dejando un espacio de cabeza suficiente para albergar el biogás generado durante los ensayos. Una vez introducida la mezcla, las botellas son cerradas y selladas, para finalmente inertizar con argón el espacio de cabeza y así generar el ambiente anaerobio requerido, e introducirlas en estufa en condiciones mesofílicas (38 °C) sin agitación.

Todos los ensayos se realizan por triplicado y se incluyen ensayos “control” en los que sólo se introduce el inóculo anaerobio sin añadir ningún otro sustrato en una concentración de 10 g/L de STV. Estos ensayos “control” tienen como objetivo determinar la generación de metano propia del inóculo empleado, para así poder restar dicho valor a los ensayos con inóculo y sustrato, y determinar la generación de metano únicamente del sustrato.

Para la determinación del contenido en metano en las botellas, se realiza una toma de muestra gaseosa mediante una jeringa de 10 mL. La muestra gaseosa es introducida en un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7820A, para determinar el porcentaje de metano contenido.

Estos ensayos BMP, se realizaron del fango de refinería tanto inicial como tras los pretratamientos de hidrólisis térmica, oxidación húmeda y oxidación avanzada tipo Fenton.

4.2.2. Caracterización de la fase aceitosa

4.2.2.1. Análisis mediante cromatografía de líquidos de alta resolución con detector de índice de refracción

La cromatografía de líquidos de alta resolución es una técnica que permite la separación de compuestos en muestras poco o nada volátiles, para una posterior detección, pudiéndose emplear diversos detectores como los de índice de refracción (HPLC-IR).

Este análisis se ha realizado para determinar el contenido en hidrocarburos aromáticos de la fracción aceitosa del fango de refinería. Para ello, el análisis se realizó siguiendo la norma UNE:EN 12916:2019, empleando un HPLC Agilent HP 1100 equipado con un detector de índice de refracción Varian star con temperatura interna de 35 °C. Se utilizó una columna de relleno Zorbax-NH2 (25 cm de longitud y 4,6 mm × 5 µm de diámetro interno) mantenida a 40 °C con una fase móvil de heptano al 100 % grado HPLC a un caudal de 1 mL/min.

Los compuestos aromáticos detectados, son clasificados en monoaromáticos, diaromáticos y poliaromáticos. En este trabajo, esta técnica ha sido empleada para determinar el contenido en aromáticos de la fase aceitosa.

4.2.2.2. Análisis mediante resonancia magnética nuclear

La espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear o RMN, se ha empleado en este trabajo, para determinar la composición de las muestras en base a su estructura.

En este trabajo el análisis RMN (¹H y ¹³C) se realizó empleando un espectrómetro Varian Infinity 400 operando a 79.4 MHz y en las siguientes condiciones: MAS at 6 kHz; $\pi/2$ pulse, 4.5 µs; 15 segundos de cadencia de repetición; 3000 scans. Mediante este análisis es posible determinar la presencia de compuestos aromáticos, ya que en caso de estar presentes los resultados mostrarán una señal en forma de pico en la región correspondiente del espectro (Castro 2006).

En este trabajo, esta técnica ha sido empleada para determinar la composición de muestras acuosas y aceitosas.

Procedimiento experimental

4.2.2.3. Análisis mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

La cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS) permite la separación e identificación de compuestos presentes en sustancias volátiles y semivolátiles.

La separación de las sustancias se produce mediante un cromatógrafo de gases, y posteriormente su identificación se determina mediante comparación con una base de datos de espectros de masas.

Para realizar estos análisis se ha empleado cromatografía de gases acoplado a un detector de masas (320 GC/MS), con una columna Stalbiwax-MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm) para el análisis de muestras acuosas y una columna Restek column, Rxi 5Sil MS (30 m x 0.25 mm, 0.25 µm) para muestras aceitosas.

El cromatograma obtenido es comparado con una base de datos disponible en el equipo (NIST) para así relacionar los picos de cromatografía con un compuesto concreto.

En este trabajo, esta técnica ha sido empleada para determinar la composición semicuantitativa de muestras acuosas y aceitosas.

4.2.3. Caracterización de la fase acuosa

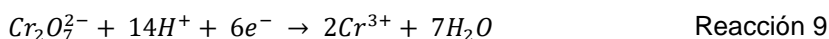
4.2.3.1. Determinación de la demanda química de oxígeno soluble

La demanda química de oxígeno soluble (DQOs) está basada en el mismo concepto que el método de determinación de DQOt, con la única diferencia en el tipo de muestras a analizar. En el caso de la DQOs, las muestras analizadas son muestras acuosas, mientras que la DQOt se emplea para su determinación en muestras sólidas o con un alto contenido en sólidos, como es el caso del fango de refinería.

Para la determinación de este parámetro, en este trabajo se ha empleado el método colorimétrico del dicromato potásico ($K_2Cr_2O_7$) de 5220.D de APHA-AWWA Standard Methods. Este método requiere de una solución digestora de dicromato potásico y una solución ácida de sulfato de mercurio ($HgSO_4$), que permite eliminar las interferencias en el método causadas por iones

cloruro que pueden estar presentes en muestras acuosas. Además, se emplea una solución catalizadora de ácido sulfúrico (H₂SO₄) y sulfato de plata (AgSO₄). Siguiendo este método, para el análisis de las muestras se emplea un volumen de 2,5 mL, el cual se mezcla con 1,5 mL de solución digestora y 3,5 mL de solución catalizadora. Posteriormente la muestra preparada es introducida en un digestor a 120 °C durante 2 horas.

Este método permite la oxidación de la materia susceptible de ser oxidada a elevada temperatura y un medio ácido, transformando el estado de oxidación de Cr⁶⁺ a Cr³⁺, siguiendo la Reacción 9 (APHA-AWWA-WEF 2005).



Finalmente, las muestras se analizan por colorimetría empleando un espectrofotómetro a una longitud de onda determinada (600 nm), de manera que se determina el cambio de color correspondiente a la transformación del Cr₂O₇²⁻ a Cr³⁺ de color naranja a verde. Además, se debe realizar este análisis empleando 2,5 mL de agua ultrapura en lugar de muestra, para determinar el valor que ofrecen los reactivos empleados en el espectrofotómetro, restando este valor a las muestras analizadas, y de esta manera determinar así únicamente el valor que corresponde a la reducción del dicromato. Para la determinación de este parámetro, se empleó un espectrofotómetro VIS-NIR (V-630, Jasco).

Para determinar un valor reproducible, las muestras analizadas se midieron por triplicado y finalmente se obtuvo un valor promedio. En este trabajo, esta técnica ha sido empleada para determinar la composición de muestras acuosas.

4.2.3.2. Determinación de carbono orgánico total

El método para la determinación del contenido en carbono orgánico total (COT) está basado en la oxidación por combustión y determinación por infrarrojo no dispersivo (NDIR). Para su determinación la muestra acuosa es acidificada con ácido clorhídrico (HCl) para eliminar su contenido en carbono inorgánico. Posteriormente, la muestra es introducida en un tubo de combustión a 680 °C el cual presenta un relleno catalítico de platino, con

Procedimiento experimental

una corriente continua de aire. Este proceso permite que el carbono orgánico contenido se oxide hasta CO_2 , siendo éste cuantificado.

El equipo empleado para la determinación de COT es un analizador de TOC-V-CSH (Schimadzu), equipado con horno de combustión y detector infrarrojo no dispersivo de detección de gases.

Para determinar un valor reproducible, las muestras analizadas se midieron por triplicado y finalmente se obtuvo un valor promedio. En este trabajo, esta técnica ha sido empleada para determinar la composición de muestras acuosas.

4.2.3.3. Determinación de nitrógeno amoniacal

El método empleado para la determinación de nitrógeno amoniacal es un método colorimétrico, el cual se basa en la formación de un complejo de color amarillento entre el ion amonio y el ion salicilato de sodio y el cloro en condiciones ácidas. Para llevar a cabo esta reacción, se emplea como fuente de cloro, ácido dicloroisocianúrico sal disódica, y como catalizador de la reacción, nitroprusiato de sodio.

Tras esta reacción se forma un complejo coloreado, determinando la concentración de nitrógeno amoniacal mediante espectrofotometría a 660 nm.

El equipo empleado para realizar esta determinación es un robot Smartchem 140 (AMS Alliance), siguiendo la metodología APHA-AWWA Standard Method 4500-NO₂ B (APHA-AWWA-WEF 2005).

Para determinar un valor reproducible, las muestras analizadas se midieron por triplicado y finalmente se obtuvo un valor promedio. En este trabajo, esta técnica ha sido empleada para determinar la composición de muestras acuosas.

4.2.3.4. Determinación de fosfato

El contenido en fosfato (PO_4^{3-}) presente en muestras acuosas, se realiza empleando un método colorimétrico basado en la reacción entre molibdato de amonio y los ortofosfatos presentes en un medio ácido, para formar ácido fosfomolibdico. Posteriormente, el ácido fosfomolibdico se reduce en azul de molibdeno en presencia de ácido ascórbico. Además, como catalizador de la reacción se emplea potasio de antimonio óxido tartrato. Finalmente,

para su determinación por espectroscopía se establece una longitud de onda de 880 nm.

El contenido en fosfato es determinado empleando un robot Smartchem 140 (AMS Alliance), siguiendo la metodología APHA-AWWA Standard Method 4500- P E (APHA-AWWA-WEF 2005).

Para determinar un valor reproducible, las muestras analizadas se midieron por triplicado y finalmente se obtuvo un valor promedio. En este trabajo, esta técnica ha sido empleada para determinar la composición de muestras acuosas.

4.2.3.5. Análisis mediante cromatografía de gases

La cromatografía de gases (GC) es una técnica empleada para determinar la composición de muestras líquidas o gaseosas. En este trabajo, esta técnica ha sido empleada para la determinación de ácidos grasos volátiles (AGVs) en muestras acuosas. Los AGVs determinados fueron ácido acético, fórmico, butírico, propiónico y ácidos grasos con cadenas de carbono de C₅ a C₆ (ácido isovalérico, ácido valérico, 4-metil isovalérico, ácido hexanoico y ácido heptanoico). Los tiempos de retención para estos compuestos determinados se muestran en la Tabla 6.

Para realizar la cuantificación de estos compuestos las muestras deben ser comparadas con una recta de calibrado previamente analizada para cada uno de los compuestos a determinar.

Para ello, se ha empleado un cromatógrafo de gases Varian 3900, con una columna CP-WAX 52B (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm). La columna empleada, específica para el análisis de muestras acuosas, fue establecida inicialmente a 50 °C durante 3 minutos, posteriormente a 180 °C con una rampa de 12 °C/min y finalmente mantenida durante 5 min a 250 °C con una rampa de 7 °C/min. El inyector del GC se empleó con una temperatura de 320 °C, y con una corriente de helio (1 mL/min) como fase móvil.

Para determinar un valor reproducible, las muestras analizadas se midieron por triplicado y finalmente se obtuvo un valor promedio. En este trabajo, esta técnica ha sido empleada para determinar la composición de muestras acuosas.

Procedimiento experimental

Tabla 6: *Compuestos y tiempos de retención detectados por GC.*

Compuesto	Tiempo de retención (min)
Ácido acético	10,06
Ácido propiónico	10,92
Ácido fórmico	10,71
Ácido butírico	11,48
Ácido isovalérico	11,82
Ácido valérico	12,45
4-methyl valérico	13,02
Ácido hexanoico	13,39
Ácido heptanoico	14,36

4.2.3.6. Ensayos de biodegradabilidad

Los ensayos de biodegradabilidad o test de respirometría, se realizan con el objetivo de determinar si las muestras analizadas son susceptibles de ser finalmente tratadas mediante un proceso biológico aerobio convencional.

Estos tests de respirometría se fundamentan en el análisis de la velocidad o tasa de consumo de oxígeno de un cultivo microbiano, también conocido como OUR (*Oxygen Uptake Rate*).

Para realizar dichos ensayos, se empleó un cultivo microbiano aerobio procedente de una estación depuradora de aguas residuales, con una concentración de 927 ± 1 mg SSV/L.

El respirómetro empleado en este trabajo, representado en la Figura 12, consta de un vaso o reactor en el que se realizan los ensayos a partir del cultivo microbiano con una capacidad de 1L (1), el cual está en constante agitación gracias a una placa agitadora (2) que permite una adecuada homogeneización durante todo el ensayo.

La instalación dispone de una entrada de oxígeno (3), que suministra un caudal de 2 L/min en el reactor, así como de una sonda de pH (WTW-Sentix 81) (4) y una sonda de oxígeno disuelto (WTW-Cellox 325) (5). Los datos de evolución de pH y concentración de oxígeno disuelto con el tiempo (S_0) expresado en mg O_2 /L, son monitorizados durante el ensayo y registrados a través de un software informático denominado "Multilab Pilot" (6), el cual se encuentra conectado a las sondas del reactor, a través de una consola (7).

Los tests de respirometría se realizaron de la fase acuosa del fango de refinería tanto inicial como tras los pretratamientos de hidrólisis térmica, oxidación húmeda y oxidación avanzada tipo Fenton. Así mismo, se empleó esta metodología para determinar la biodegradabilidad del efluente acuoso de refinería, tanto inicialmente como tras el tratamiento de oxidación húmeda catalítica.

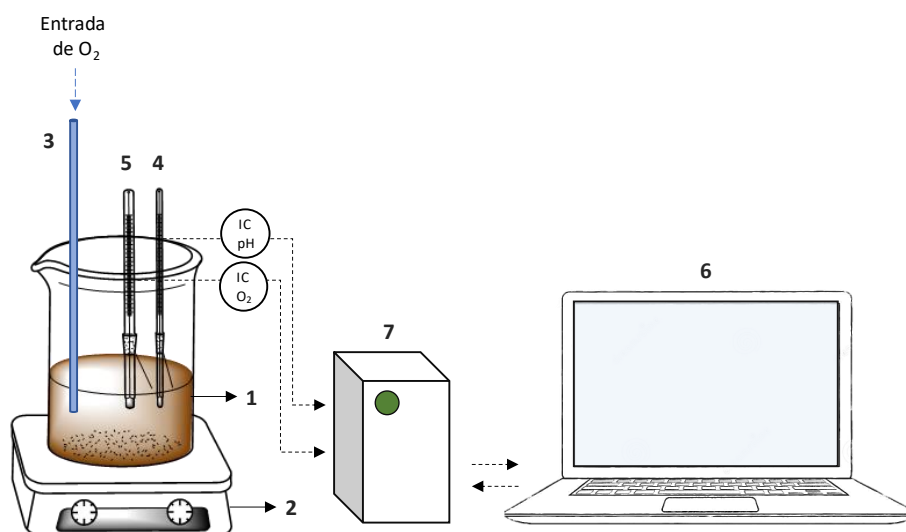


Figura 12: Instalación experimental de los ensayos de biodegradabilidad.

Para determinar la biodegradabilidad de las muestras analizadas en este trabajo, los tests de respirometría se dividen en 2 etapas o pulsos de alimentación.

- Pulso 1: El primer pulso se comienza con una respiración endógena, cerrando la alimentación de oxígeno en el reactor. La ausencia del oxígeno suministrado provoca un descenso en la concentración de oxígeno disuelto (S_0) hasta 1 mg/L. Posteriormente se suministra de

Procedimiento experimental

nuevo la entrada de oxígeno aumentado la concentración de oxígeno disuelto hasta los valores iniciales (S_{0E}). A continuación, se añade en el reactor un sustrato de referencia, de fácil biodegradación (acetato de sodio) en una concentración equivalente a 2,5 mg/L de TOC. Este sustrato es consumido por el cultivo microbiano generando una disminución de la S_0 con el tiempo, hasta finalmente volver a aumentar hasta los niveles de S_{0E} .

- Pulso 2: Se comienza realizando de nuevo una respiración endógena, del mismo modo que en el pulso 1. Una vez alcanzada de nuevo la S_{0E} , se introduce el sustrato problema, es decir, la muestra acuosa que se desea analizar (en lugar del sustrato de referencia) en la misma concentración (2,5 mg/L de TOC).

Para determinar la tasa de consumo de oxígeno asociados al consumo de oxígeno para la degradación de un sustrato orgánico externo (OUR_{EX}) es necesario resolver el balance de oxígeno disuelto en la fase líquida del reactor que se desarrolla en la Ecuación 8:

$$\frac{d(V_L \cdot S_0)}{dt} = k_L a \cdot V_L \cdot [S_0^* - S_0(t)] - OUR_{END} \cdot V_L - OUR_{EX}(t) \cdot V_L \quad \text{Ecuación 8}$$

donde:

- V_L : volumen de líquido.
- $d(V_L \cdot S_0)/dt$: variación de la concentración de oxígeno en el respirómetro con el tiempo.
- $k_L a \cdot V_L \cdot [S_0^* - S_0(t)]$: concentración de oxígeno aportado a la fase líquida del respirómetro debido a la aireación externa. Siendo S_0^* la concentración de saturación de oxígeno en la fase líquida y $K_L a$ el coeficiente global de transferencia de oxígeno desde la fase gas a la fase líquida.
- $OUR_{END} \cdot V_L$: velocidad de consumo de oxígeno asociado a la respiración endógena.
- $OUR_{EX}(t) \cdot V_L$: velocidad de consumo de oxígeno asociado al consumo de un sustrato externo.

Es posible obtener el valor de OUR_{EX} , a partir de la Ecuación 8, suponiendo que V_L es constante, como se muestra en la Ecuación 9. De manera que, a partir de esta ecuación, es necesario conocer el valor de OUR_{END} , $k_L a$ y S_0^* .

$$OUR_{EX}(t) = k_L a \cdot [S_0^* - S_0(t)] - OUR_{END} - \frac{dS_0}{dt} \quad \text{Ecuación 9}$$

Sin embargo, la determinación de S_0^* implica una dificultad experimental elevada, por lo que se trabaja con el parámetro S_{0E} . Por tanto, cuando en el medio no hay sustrato orgánico se considera que $OUR_{EX} = 0$, y en fase de aireación suministrando un caudal constante de oxígeno, el medio tiende a alcanzar un valor de S_0 constante (S_{0E}), siendo $dS_0/dt = 0$.

Considerando estas condiciones la Ecuación 9 puede simplificarse en la Ecuación 10:

$$\frac{d(S_0)}{dt} = 0 = k_L a \cdot [S_0^* - S_{0E}] - OUR_{END} \quad \text{Ecuación 10}$$

A partir de la Ecuación 10 es posible despejar OUR_{END} , y sustituir esta expresión en la Ecuación 9, de manera que se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$OUR_{EX}(t) = k_L a \cdot [S_0^* - S_0(t)] - k_L a \cdot [S_0^* - S_{0E}] - \frac{dS_0}{dt} \quad \text{Ecuación 11}$$

$$OUR_{EX}(t) = k_L a \cdot [S_{0E} - S_0(t)] - \frac{dS_0}{dt} \quad \text{Ecuación 12}$$

Por tanto, el valor de OUR_{EX} depende del perfil de consumo de oxígeno, es decir, $\frac{dS_0}{dt}$, del valor de $k_L a$ y del valor de S_{0E} . Por lo que no es necesario conocer el valor de OUR_{END} .

Para la determinación de la concentración de oxígeno disuelto constante al suministrar una fuente de aireación externa, se realiza un experimento en el que se suministra un caudal conocido de oxígeno y constante en ausencia de materia orgánica. Mientras que para la determinación de $k_L a$ se estudia la evolución de la concentración de oxígeno disuelto con el tiempo durante

Procedimiento experimental

la etapa de respiración endógena, es decir, en ausencia de oxígeno, y durante la posterior re-aireación ($OUR_{END} \neq 0$) en ausencia de materia orgánica ($OUR_{EX} = 0$).

La Ecuación 12 se simplifica en la Ecuación 13 cuando se consideran condiciones de re-aireación en ausencia de materia orgánica, y permite calcular $k_L a$ a partir de $\frac{dS_0}{dt}$, es decir, la evolución de la concentración oxígeno con el tiempo.

$$S_{0E} = \frac{1}{k_L a} \cdot \frac{dS_0}{dt} + S_0(t) \quad \text{Ecuación 13}$$

Por tanto, la realización de los pulsos de alimentación, antes descritos, permiten el cálculo de la biodegradabilidad de las muestras acuosas que se desean analizar. De esta manera, realizando estos pulsos de alimentación es posible obtener el valor correspondiente a $k_L a$ y el consumo de oxígeno por unidad de tiempo y volumen, asociado con la degradación de materia orgánica (OUR_{EX}).

La biodegradabilidad se calcula en porcentaje a partir del valor de oxígeno consumido. En este cálculo se considera que el sustrato de referencia, es decir, el acetato de sodio es completamente biodegradable, y por tanto se relaciona directamente el rendimiento de la biomasa (Y_C) con el oxígeno consumido (O_C), según la Ecuación 14. El rendimiento de la biomasa (Y_C) se estima previamente realizando experimentos con diferentes concentraciones de acetato de sodio hasta encontrar la relación lineal entre O_C y $TOC_{\text{acetato de sodio}}$ (Vasiliadou y col. 2018).

$$O_{C1} = TOC_{\text{acetato de sodio}} \cdot (1 - Y_C) \quad \text{Ecuación 14}$$

De esta manera, para calcular la biodegradabilidad de la muestra problema se emplea la Ecuación 15, a partir del consumo de oxígeno del sustrato de referencia y la muestra problema.

$$\text{Biodegradabilidad} = \frac{O_{C2}^{\text{pulsos}}}{O_{C1}^{\text{pulsos}}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 15}$$

4.2.4. Caracterización de la fase sólida

4.2.4.1. Análisis mediante difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas más empleadas para el análisis de cualquier tipo de material, ya sea natural o sintético. Esta técnica permite obtener un análisis cualitativo de fases cristalinas.

Esta técnica analítica está basada en la emisión de un haz de rayos X de longitud de onda (λ) a través de la muestra, de manera que esta difracta elásticamente los haces de rayos X en determinados ángulos generando así un patrón de difracción según su estructura periódica.

El ángulo de difracción (2θ) está relacionado directamente con la Ley de Bragg (Ecuación 16) y con el espacio interlaminar entre planos (d), siendo estos parámetros la base de la caracterización de fases y ordenamiento de un material.

Por tanto, es posible determinar las fases cristalinas presentes en una muestra, comparando las distancias interlaminares de los planos y los difractogramas de referencia de los compuestos puros a determinar.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$$

Ecuación 16

En este trabajo, la difracción de rayos X se ha empleado en el análisis de las muestras sólidas del fango y de los materiales carbonosos sintetizados, utilizando un difractómetro Phillips X-Pert equipado con radiación $K\alpha$ de cobre. Los datos son recogidos en un intervalo de barrido 2θ entre 5° y 90° , un intervalo de escaneado de 2000 pasos por segundos.

4.2.4.2. Análisis mediante fluorescencia de rayos X

La fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica analítica basada en la espectroscopía que se puede emplear para determinar la composición química de numerosos tipos de muestras, como sólidos e incluso líquidos.

El fundamento de esta técnica está basado en la radiación X, de manera que esta radiación expulsa los electrones presentes en capas interiores del átomo, y los electrones de capas más externas ocupan esos lugares, generando un exceso de energía de esa transición que se disipa en forma

Procedimiento experimental

de fotones, radiación X fluorescente con una determinada longitud de onda que varía en función del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados, y una intensidad directamente relacionada con la concentración de un elemento en la muestra.

En este trabajo, el método de análisis de FRX se ha realizado para determinar la composición en metales de muestras sólidas, empleando un espectrómetro Philips MagiX.

4.2.4.3. Determinación del área superficial y volumen de poros

Para la determinación del área superficial de muestras sólidas, en este trabajo, se ha empleado el método B.E.T. Sus siglas corresponden a Brunauer, Emmett y Teller, quienes lo desarrollaron, y permite conocer la superficie específica de un sólido (m^2/g) en base a la adsorción física en éste de un gas inerte (N_2) y en base al cálculo de la cantidad de gas adsorbato correspondiente a una monocapa sobre su superficie.

Las condiciones habituales de este análisis suelen establecerse a la temperatura del nitrógeno líquido, y la cantidad de gas adsorbido se determina empleando un flujo volumétrico determinado.

En este trabajo, las muestras fueron analizadas en un equipo MicroActive Tristar II Plus (Micromeritics). El gas empleado fue N_2 y las condiciones de desgasificación empleadas previas al ensayo de adsorción fueron en primer lugar $90\text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ durante 30 minutos y una segunda etapa a $150\text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ durante 480 minutos.

Además, mediante este análisis se obtiene el volumen total de poros (V_T) basado en la adsorción de N_2 a una presión relativa (P/P_0) de aproximadamente 0,99. Por otro lado el volumen de microporos (V_μ) se obtiene mediante el método de t-plot, y el volumen de mesoporos (V_m), mediante la resta de V_T y V_μ .

En este trabajo, esta técnica ha sido empleada para determinar la superficie específica y el volumen de poros de los materiales carbonosos procedentes de los tratamientos termoquímicos de la fase sólida del fango.

4.2.4.4. Análisis mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), consiste en hacer pasar un haz de radiación infrarroja a través de la muestra. La señal resultante será diferente en función de la estructura química del material, por lo que mediante esta técnica es posible determinar su composición química.

En este trabajo el equipo empleado es un FTIR Perkin Elmer con módulo para análisis por reflectancia total atenuada o ATR (*Attenuated Total Reflection*). La metodología de análisis por ATR, permite realizar medidas en el FTIR directamente sin preparación previa de la muestra. El espectro recogido en este análisis abarca una región entre los 4000-400 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y 64 barridos.

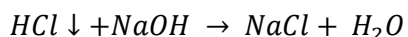
En este trabajo el análisis por FTIR se ha aplicado para la determinación de los grupos funcionales presentes en muestras sólidas.

4.2.4.5. Determinación de centros básicos mediante valoraciones Boehm

La determinación de los centros básicos en superficie de los materiales carbonosos sintetizados en este trabajo, se realizó mediante valoraciones Boehm.

Para realizar estas valoraciones, se pone en contacto 0,15 g de la muestra con 10 mL de HCl durante 24 h, con el objetivo de neutralizar los centros básicos que se desean determinar. Si antes de las 24 h se ha neutralizado la muestra, se añaden de nuevo 10 mL de HCl para que continúe en exceso. Transcurridas las 24 h se procede a valorar la mezcla, empleando NaOH 5M, hasta alcanzar un pH igual a 7.

Finalmente, se determina la concentración de los centros básicos conociendo la molaridad de las disoluciones empleadas, la cantidad de muestra problema analizada, y el volumen de HCl y NaOH utilizados en la valoración (Reacción 10).



Reacción 10

Procedimiento experimental

En este trabajo, esta técnica ha sido empleada para determinar la composición superficial de los materiales carbonosos procedentes de los tratamientos termoquímicos de la fase sólida del fango.

4.2.4.6. Determinación de isotermas de adsorción de CO₂

Las isotermas de adsorción de CO₂ de muestras sólidas en este trabajo, consisten en someter dichas muestras a unas condiciones determinadas de presión y temperatura de este gas, para determinar la cantidad adsorbida en las muestras sólidas. Dicha determinación se ha realizado en el Imperial College London en colaboración con el grupo de Ingeniería Química.

Las muestras fueron analizadas en un equipo de adsorción de gases 3flex (Micromeritics). El gas empleado fue CO₂ a 0, 25 y 50 °C de temperatura. Además, mediante este análisis se determina los parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich empleado las ecuaciones 17 y 18 respectivamente. Siendo para la ecuación de Langmuir q_s , la cantidad máxima de adsorción monocapa del adsorbente; K_L , la constante de adsorción de Langmuir y P_{CO_2} la presión de equilibrio del gas adsorbido. Mientras que para la ecuación de Freundlich, K_F es la constante de adsorción de Freundlich y n representa el tipo de adsorción, siendo este proceso químico, cuando $n < 1$ y físico cuando $n > 1$.

Además, se obtiene el calor de adsorción, el cual se obtiene, aplicando la ecuación de Clausius-Clapeyron (Ecuación 19), a partir de las isotermas de CO₂.

$$q = \frac{q_s \cdot K_L \cdot P_{CO_2}}{1 + K_L \cdot P_{CO_2}} \quad \text{Ecuación 17}$$

$$q = K_F \cdot P_{CO_2}^{\left(\frac{1}{n}\right)} \quad \text{Ecuación 18}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{Ecuación 19}$$

4.4. Tratamientos aplicados al fango de refinería

Para la optimización de los diferentes pretratamientos al fango de refinería, tanto oxidativos como no oxidativos, es necesario emplear diferentes instalaciones y condiciones experimentales, las cuales se describen en este apartado.

4.3.1. Hidrólisis térmica

El primer pretratamiento aplicado al fango de refinería consiste en una hidrólisis térmica.

Estas reacciones se realizaron en reactor autoclave de acero inoxidable (Parker Autoclave Engineers, USA) con una capacidad volumétrica de 100 mL, sin ninguna dilución y al pH natural del fango ($\text{pH} = 7,4 \pm 0,1$). El reactor dispone de un sistema de agitación de palas para conseguir una adecuada homogeneización durante el experimento, el cual dispone de un sistema de refrigeración del motor para evitar excesos de temperatura durante la reacción. Además, el reactor tiene instalado un sistema de venteo para eliminar la presión y los gases generados en el caso de que los hubiese. La temperatura del reactor es controlada empleando una manta térmica conectada a un controlador de temperatura de la casa comercial Iberfluid instruments modelo IB62.

Las reacciones de hidrólisis térmica llevadas a cabo en este trabajo se realizaron con un volumen de 50 mL de fango e introduciendo inicialmente 5 bar de N_2 con el objetivo de inertizar el interior del reactor, produciéndose durante el calentamiento del reactor un aumento de la presión autógena hasta 10-20 bar en función de la temperatura establecida. Las reacciones se llevaron a cabo para diferentes temperaturas (175 y 200 °C) y tiempos de hidrólisis (15, 30 y 60 minutos), como muestra la Tabla 7.

Tras la reacción de hidrólisis térmica, el fango y sus fases son caracterizadas mediante diferentes técnicas analíticas: pH, densidad, DQOt, ST, STV, NKT, HTP, DQOs, COT, N-NH_4^+ , P-PO_4^{3-} , ICP, HCNS-O, GC/MS, FRX, DRX.

Procedimiento experimental

Tabla 7: Nomenclatura y condiciones de operación de los experimentos de hidrólisis térmica aplicados al fango de refinería.

	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	P inicial de N ₂ (bar)
HT 1.1	175	15	5
HT 1.2	175	30	5
HT 1.3	175	60	5
HT 2.1	200	15	5
HT 2.2	200	30	5
HT 2.3	200	60	5

4.3.2. Oxidación avanzada tipo Fenton

El pretratamiento de oxidación avanzada tipo Fenton fue llevado a cabo en ensayos tipo batch, empleando reactores de vidrio no presurizados y conectados a un tubo de condensación para recuperar los productos generados durante la reacción. En la Figura 13 se ilustra de manera esquemática esta instalación. Estos experimentos se llevaron a cabo empleando matraces redondos con boca esmerilada, en los que se introdujeron 50 mL del fango de refinería. El matraz se introdujo en un baño de silicona y se mantuvo en constante agitación (500 rpm), una vez alcanzada la temperatura deseada, se adicionó el volumen requerido de peróxido de hidrógeno (H₂O₂).

El tiempo de reacción para estos experimentos fue de 2 horas, y no se añadió ningún tipo de catalizador, ya que se empleó el contenido de hierro del propio fango de refinería como catalizador de la reacción (4 g Fe / kg fango). Las reacciones se llevaron a cabo empleando diferentes concentraciones de H₂O₂ (20, 45 y 90 g/l) y temperaturas (25, 40, 60 y 80 °C), como muestra la Tabla 8.

Además, como ventaja adicional, este pretratamiento fue aplicado al fango de refinería, empleando el pH natural del fango (pH = 7,4 ± 0,1) de manera que no fue necesario acidificar el medio, evitando así costes adicionales.

Previamente se realizaron pruebas a pH 3, para descartar la mejora del tratamiento en condiciones ácidas. Tras este pretratamiento de oxidación avanzada tipo Fenton, el fango y sus fases son caracterizadas mediante diferentes técnicas analíticas: DQOt, ST, STV, NKT, HTP, DQOs, COT, N-NH_4^+ , P-PO_4^{3-} , ICP, HCNS-O, GC/MS, FRX, DRX.

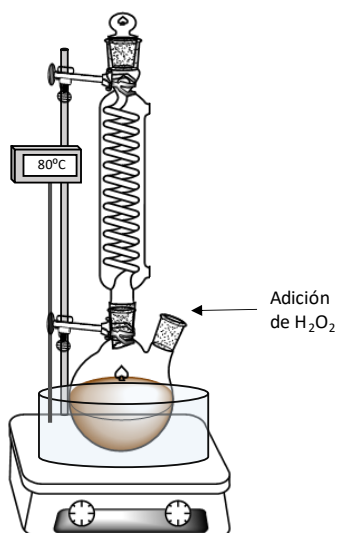


Figura 13: Instalación experimental de los ensayos de oxidación avanzada tipo Fenton.

Tabla 8: Nomenclatura y condiciones de operación de los experimentos de oxidación avanzada tipo Fenton aplicados al fango de refinería.

	H_2O_2 (g/L)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo (min)
FT 1.1	20	25	120
FT 1.2	20	40	120
FT 1.3	20	60	120
FT 1.4	20	80	120
FT 2.1	45	25	120
FT 2.2	45	40	120
FT 2.3	45	60	120

Procedimiento experimental

	H ₂ O ₂ (g/L)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
FT 2.4	45	80	120
FT 3.1	90	25	120
FT 3.2	90	40	120
FT 3.3	90	60	120
FT 3.4	90	80	120

4.3.3. Oxidación húmeda

La oxidación húmeda es otro de los pretratamientos aplicados al fango de refinería. Estas reacciones se realizaron en un reactor autoclave de alta presión de cabeza fija (Figura 14), modelo 4575A (Parr Instrument Company, USA), lo cual permite su cierre mediante dos semianillos y 8 tornillos, con una capacidad volumétrica de 500 mL, temperatura máxima de trabajo de 350 °C empleando juntas de sellado de PTFE y presión máxima de 345 bar. La temperatura del reactor es controlada empleando una manta térmica conectada a un controlador específico. La entrada de gas y la presión dentro del reactor son controladas mediante una válvula de aguja y un manómetro con un tubo Bourdon de acero inoxidable T316 respectivamente, ambos fijados a la cabeza del reactor y conectados al interior del cilindro o vaso del reactor a través de un tubo buzo. La presión de gas es introducida en el reactor empleando un compresor de aire Champion modelo CBA 6 EM. Finalmente, el reactor cuenta con un disco de ruptura como sistema de seguridad conectado también a la cabeza del reactor, que permite la liberación de presión antes de acercarse a niveles peligrosos (300-350 bar).

Además, el reactor dispone de diferentes accesorios como un sistema de agitación de palas para conseguir una adecuada homogeneización durante el experimento, que dispone de un motor de velocidad alimentado y controlado a través del controlador para los reactores serie 4848. El motor suministra velocidades de agitación de 0 a 600 rpm. Por otro lado, cuenta con un circuito de refrigeración por el que circula un flujo continuo de agua fría para evitar excesos de temperatura durante la reacción, y también

cuenta con un revestimiento de vidrio colocado dentro del cilindro, que cubre la mayor parte de su interior evitando posibles problemas de corrosión del reactor de acero.

Las reacciones de oxidación húmeda llevadas a cabo en este trabajo se realizaron estableciendo un volumen de 100 mL de fango sin ninguna dilución y al pH natural del fango ($\text{pH} = 7,4 \pm 0,1$), evaluando la presión inicial desde 20 a 60 bar de aire. Con el objetivo de comparar este tratamiento de oxidación con la hidrólisis térmica, el tiempo de reacción fue de 60 minutos. Todas las condiciones de operación evaluadas para este tratamiento se muestran en la Tabla 9.

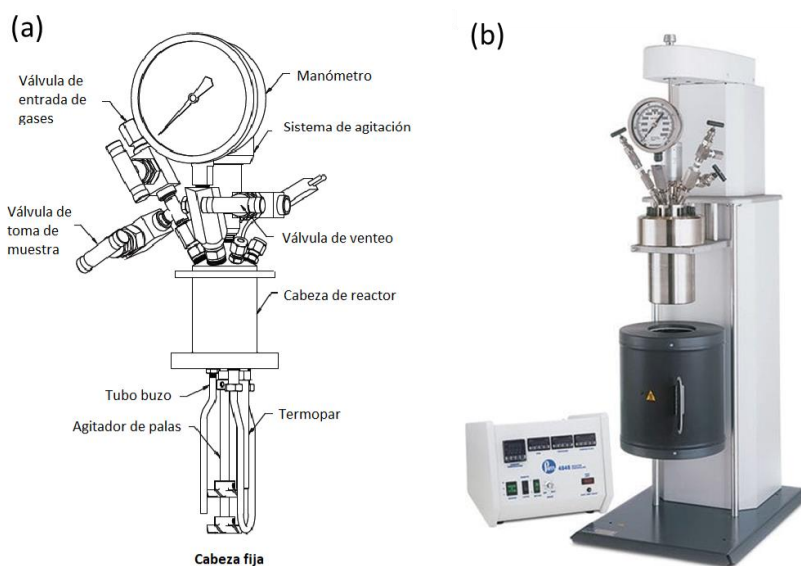


Figura 14: Esquema de los componentes de la cabeza fija del reactor (a) e imagen del reactor autoclave empleado para las reacciones de oxidación húmeda (b).

Tabla 9: Nomenclatura y condiciones de operación de los experimentos de oxidación húmeda aplicados al fango de refinería.

	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	P inicial de aire (bar)
OH 1.1	200	60	20
OH 1.2	200	60	50
OH 1.3	200	60	60

Procedimiento experimental

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, el sistema de calentamiento es detenido, y la muestra se extrae una vez alcanzada la temperatura ambiente, eliminando previamente la presión excedente mediante una válvula de purga conectada al sistema de venteo dirigido al exterior.

Tras este pretratamiento de oxidación húmeda, el fango y sus fases son caracterizadas mediante diferentes técnicas analíticas: pH, densidad, DQOt, ST, STV, NKT, HTP, DQOs, COT, N-NH₄⁺, P-PO₄³⁻, ICP, HCNS-O, GC/MS, FRX, DRX.

4.4.4. Estudio comparativo de los pretratamientos

Con el objetivo de realizar un estudio comparativo de los pretratamientos no oxidativos y oxidativos, previamente descritos, escalando todos estos tratamientos a las mismas condiciones de operación, en cuanto al tipo de reactor y el volumen de fango tratado, se realizaron de nuevo estos tratamientos aplicados al fango de refinería para las condiciones óptimas antes determinadas, empleando para ello el reactor autoclave modelo 4575A (Figura 14).

Las condiciones en las que se realizaron estos pretratamientos de hidrólisis térmica, oxidación húmeda y oxidación avanzada, se muestran en la Tabla 10. Tras estos pretratamientos, el fango de refinería y sus fases son caracterizadas mediante diferentes técnicas analíticas: DQO_t, ST, STV, NKT, HTP, DQO_s, COT, N-NH₄⁺, P-PO₄³⁻, ICP, HCNS-O, GC/MS, FRX, DRX.

Tabla 10: *Nomenclatura y condiciones de operación de los pretratamientos aplicados al fango de refinería en el reactor autoclave modelo 4575A.*

	H ₂ O ₂ (g/L)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	P inicial (bar)
HT	-	200	60	5 (N ₂)
OH	-	200	60	50 (aire)
FT	90	80	120	-

4.5. Valorización de la fase sólida del fango de refinería: Síntesis de materiales porosos y aplicación catalítica

Para la síntesis de materiales porosos, se realizó en primer lugar la separación y extracción de fases (4.2 Separación y extracción de fases) con el objetivo de obtener la fase sólida del fango, la cual se ha empleado para realizar la síntesis de nuevos materiales con propiedades mejoradas. Así mismo, este método de síntesis también se aplica a la fase sólida obtenida del fango de refinería tras la aplicación de los pretratamientos no oxidativos y oxidativos.

4.5.1. Valorización de la fase sólida del fango de refinería

Para llevar a cabo la síntesis de estos materiales porosos, se ha empleado un horno tubular horizontal (Figura 15) Hobersal S.L modelo ST-115020 (1) con una temperatura máxima de trabajo de 1150 °C, equipada con un tubo de cuarzo de 50 x 2 x 500 mm (2) y cierres metálicos de sellado hermético para evitar la salida del flujo de gases. Para la entrada de gases, se dispone de un caudalímetro (3) que permite determinar el flujo de N₂ de entrada, que atraviesan el tubo de cuarzo hasta la salida, la cual se encuentra direccionada hacia el exterior (4). La fracción sólida extraída del fango de refinería es introducida en crisoles de cerámica y posteriormente mezclada con KOH como agente activante en el caso de realizar activación química. La mezcla entre la fracción sólida del fango y el KOH se realiza en estado sólido.

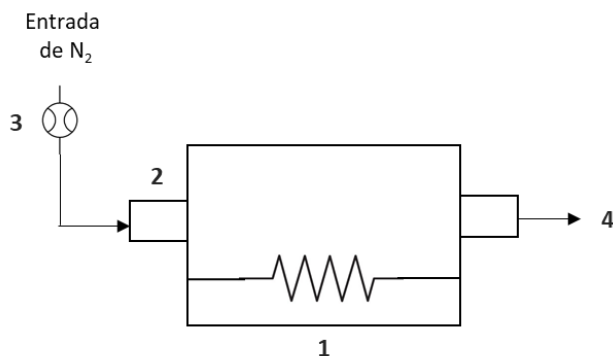


Figura 15: Instalación empleada para la síntesis de materiales carbonosos.

Procedimiento experimental

La Figura 16 muestra de manera esquemática esta metodología, dividiendo la síntesis de estos nuevos materiales en tres etapas. En primer lugar, la etapa de preoxidación consiste en la aplicación de 420 °C en una atmósfera de aire estática. Posteriormente, el material es extraído y mezclado con el agente activante, seguido de la segunda etapa de carbonización, la cual se realiza en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 100 mL/min y una temperatura de 400 °C. Finalmente, en la etapa de activación, aumenta la temperatura hasta 850 °C en atmósfera de nitrógeno (100 mL/min) durante 80 min. Tras este método de síntesis el material extraído es lavado con agua ultrapura hasta alcanzar un pH igual a 7, y finalmente secado para eliminar la humedad.

En este trabajo se ha realizado el estudio de diferentes parámetros y condiciones de síntesis, como la relación agente activante: sólido, y el efecto de la presencia o ausencia de la etapa de preoxidación en aire empleada en la síntesis, para así determinar las condiciones óptimas para obtener materiales porosos. Todas las condiciones de síntesis estudiadas se resumen en la Tabla 11. Tras realizar la síntesis de estos materiales porosos, estos fueron caracterizados mediante diferentes técnicas analíticas: FRX, DRX, S_{BET} , HCNS-O, valoraciones Boehm, FTIR y TG.

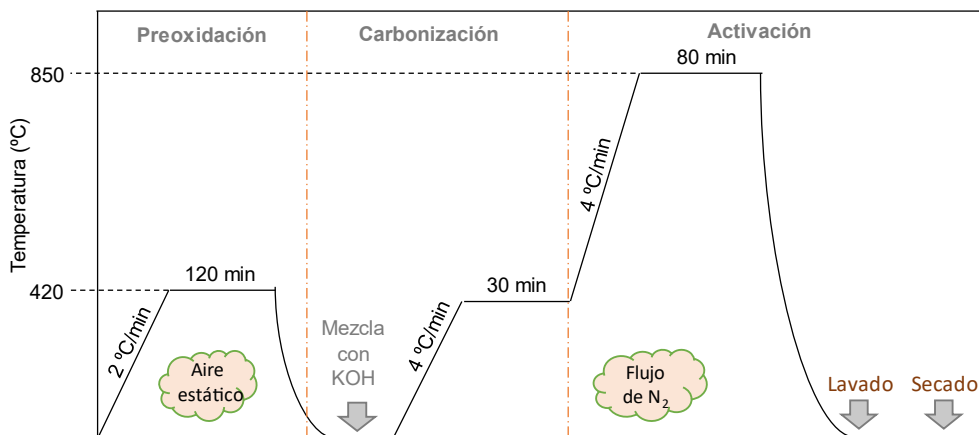


Figura 16: Esquema del método de síntesis empleado para obtener materiales carbonosos.

Tabla 11: Nomenclatura y condiciones de síntesis de los materiales porosos.

	Etapa de preoxidación	Relación másica KOH:sólido	T de activación (°C)	t de activación (min)
ACT-P 0.1	sí	0:1	850	80
ACT-P 1.1	sí	1:1	850	80
ACT-P 2.1	sí	2:1	850	80
ACT-P 3.1	sí	3:1	850	80
ACT-NP 0.1	no	0:1	850	80
ACT-NP 1.1	no	1:1	850	80
ACT-NP 2.1	no	2:1	850	80
ACT-NP 3.1	no	3:1	850	80

4.5.2. Valorización del residuo sólido tras los pretratamientos del fango

En las condiciones óptimas establecidas para la síntesis de materiales carbonosos se prepararon materiales con el residuo sólido tras el pretratamiento del fango de refinería. Para ello, la fase sólida del fango tras estos pretratamientos es separada y extraída, para ser empleada finalmente en la síntesis de materiales porosos siguiendo la misma metodología descrita en el apartado 4.5.1.

Para este estudio, la fase sólida es extraída de los pretratamientos de hidrólisis térmica, oxidación avanzad tipo Fenton y oxidación húmeda, sólo para las condiciones óptimas de reacción determinas. Posteriormente, la síntesis de los materiales porosos se realiza también una vez han sido determinadas las condiciones óptimas para obtener los materiales con las mejores propiedades.

4.5.3. Test catalíticos: oxidación húmeda catalítica

Con el objetivo de determinar la posible aplicabilidad de los materiales porosos sintetizados a partir de la fracción sólida del fango de refinería, se llevó a cabo un test catalítico. Para ello, se realizaron reacciones de oxidación húmeda catalítica en presencia de aire, empleando estos materiales como catalizadores, con el objetivo de eliminar el contenido en

Procedimiento experimental

DQO de un agua residual procedente de refinería y aumentar su biodegradabilidad, en concreto de un efluente de agua procedente de la unidad de cáusticos gastados.

Estas reacciones se realizaron en el mismo reactor descrito para las reacciones de oxidación húmeda (Figura 14), operando a una temperatura de 200 °C y una presión inicial de aire de 50 bar. La concentración de catalizador empleado fue de 1 g/L, y se tomaron muestras de reacción a diferentes tiempos (0, 30, 60, 90, 120, 150, 180 y 210 minutos). Para ello, se instaló una válvula de aguja para la toma de muestras conectada al interior del cilindro (ver Figura 14). Todas las condiciones de operación estudiadas se muestran en la Tabla 12.

Tras realizar las reacciones de oxidación húmeda catalítica, se realizó la caracterización tanto del agua de refinería como de los catalizadores empleados. Las técnicas de análisis empleadas fueron en el caso del agua de refinería: pH y DQOs. Mientras que para los catalizadores fueron: FRX, DRX, S_{BET} , HCNS.

Tabla 12: Nomenclatura y condiciones de operación de los experimentos de oxidación húmeda catalítica aplicados a un agua residual de refinería.

	Catalizador	T (°C)	t (min)	P inicial de aire (bar)
OH	-	200	240	50
OHC 0	Fase sólida inicial	200	240	50
OHC-NORIT	Carbón comercial C-NORIT	200	240	50
O-ACT-P 0.1	ACT-P 0.1	200	240	50
O-ACT-P 1.1	ACT-P 1.1	200	240	50
O-ACT-P 2.1	ACT-P 2.1	200	240	50
O-ACT-P 3.1	ACT-P 3.1	200	240	50
O-ACT-NP 0.1	ACT-NP 0.1	200	240	50
O-ACT-NP 1.1	ACT-NP 1.1	200	240	50
O-ACT-NP 2.1	ACT-NP 2.1	200	240	50
O-ACT-NP 3.1	ACT-NP 3.1	200	240	50

4.6. Evaluación tecno-económica de procesos

Tras el estudio de la aplicación de los diferentes pretratamientos no oxidativos y oxidativos al fango de refinería, se realiza la evaluación tecno-económica de cada uno de ellos, con el objetivo de determinar su viabilidad y seleccionar así el pretratamiento óptimo.

Para ello, se diseña en primer lugar cada uno de los equipos requeridos para cada proceso (bombas de alimentación, tanques de almacenamiento, sedimentador, reactor, etc.). Tras este diseño, se evalúan los costes asociados a estos equipos, así como los costes de operación y los costes de inversión.

4.6.1. Diseño de los equipos

Para el diseño de los equipos requeridos en cada uno de los pretratamientos estudiados, se emplean una serie de ecuaciones que en base a los balances de materia y energía que permiten obtener las dimensiones y condiciones de operación óptimas de cada uno de ellos. Algunos de estos equipos son comunes para los tres pretratamientos estudiados por lo que su diseño se realiza siguiendo las mismas ecuaciones, a continuación, descritas.

En primer lugar, el diseño del recipiente regulador de fangos se realiza considerando un caudal de fango de 0,116 m³/h, y un tiempo de residencia de 20 minutos (Ecuación 20). El volumen del recipiente (Ecuación 21) se obtiene considerando una capacidad del 50% y un sobredimensionamiento del 10%.

$$V_{\text{liquido}} (m^3) = Q \cdot t \quad \text{Ecuación 20}$$

$$V_{\text{recipiente}} (m^3) = V_{\text{liquido}} \cdot 2 \cdot 1,1 \quad \text{Ecuación 21}$$

Para determinar las dimensiones del recipiente, teniendo en cuenta la relación longitud-diámetro (L/D), se dan valores intermedios de L/D, y se calcula el diámetro y la longitud (Ecuaciones 22 y 23), finalmente se escoge aquel cuyo coste sea inferior.

Procedimiento experimental

$$D = \sqrt[1/3]{\frac{4 \cdot V_{\text{recipiente}}}{\pi \cdot L/D}} \quad \text{Ecuación 22}$$

$$L = \frac{L}{D} \cdot D \quad \text{Ecuación 23}$$

El tanque de almacenamiento se obtiene siguiendo las mismas ecuaciones expresadas para el recipiente regulador, considerando en este caso un tiempo de residencia de 10 días, y un factor de sobredimensionamiento del 10%. En este caso, se considera una capacidad del tanque de almacenamiento del 100%. Posteriormente, teniendo en cuenta la relación longitud-diámetro (L/D), se dan valores intermedios de L/D , y se calcula el diámetro y la longitud, finalmente se escoge aquel cuyo coste sea inferior, siguiendo las mismas ecuaciones expresadas para el recipiente regulador.

Para el diseño de las bombas de alimentación se realiza el cálculo del sistema de aspiración y de impulsión. Para el sistema de aspiración, en primer lugar, se calcula la presión de aspiración. Siendo $NPSH$ la altura neta positiva de aspiración, y P_{vapor} la presión de vapor.

$$P_{\text{aspiración}} = NPSH + P_{\text{vapor}} \quad \text{Ecuación 24}$$

Una vez conocida la presión de aspiración de la bomba, es necesario determinar la altura a la que debe elevarse el recipiente regulador. La presión del recipientes es igual a la presión atmosférica (1 kg/cm^2); $\Delta P_{\text{línea}}$, es la pérdida de carga que se produce en la línea y ΔP_{otros} , otras pérdidas de carga que se producen en la aspiración de la bomba.

$$H_{\text{recipiente}} = P_{\text{aspiración}} - P_{\text{recipiente}} - NLL + \Delta P_{\text{línea}} + \Delta P_{\text{otros}} \quad \text{Ecuación 25}$$

Por otro lado, la presión de impulsión de la bomba, se requiere la presión de destino (P_{destino}), la altura del recipiente previamente calculada ($H_{\text{recipiente}}$), $\Delta P_{\text{línea}}$, ΔP_{otros} , y la pérdida de carga que se produce en el cambiador de calor ($\Delta P_{\text{cambiador}}$).

$$P_{\text{impulsión}} = P_{\text{destino}} + H_{\text{recipiente}} + \Delta P_{\text{línea}} + \Delta P_{\text{otros}} + \Delta P_{\text{cambiador}} \quad \text{Ecuación 26}$$

Finalmente, para el cálculo de la potencia de bomba, se calcula en primer lugar la potencia absorbida (W_a), a este valor se debe aplicar la eficiencia hidráulica (η_h), obteniendo así la potencia hidráulica (W_h). Por último, para conocer cuál es la potencia que realmente consume la bomba se tiene en cuenta la eficacia del motor (η_m). En este caso, se ha seleccionado un valor de eficacia de 85%.

$$W_a = \frac{Q \cdot (P_{imp} - P_{asp})}{27,4} \quad \text{Ecuación 27}$$

$$W_h = \frac{W_a}{\eta_h} \quad \text{Ecuación 28}$$

$$W_c = \frac{W_h}{\eta_m} \quad \text{Ecuación 29}$$

Para el diseño del cambiador de calor, se debe calcular el caudal de calor intercambiado (Q), considerando la diferencia de temperatura de entrada y salida, así como el calor específico medio (C_p).

$$Q = m \cdot C_p \cdot (T_2 - T_1) \quad \text{Ecuación 30}$$

Para determinar el área de este equipo, se obtiene el coeficiente global de transmisión de calor (U) y la diferencia de temperatura media logarítmica (ΔT_{ml}).

$$A = \frac{Q}{U \cdot \Delta T_{ml}} \quad \text{Ecuación 31}$$

$$\Delta T_{ml} = \frac{(T_1 - T_2) - (T_2 - T_1)}{\ln\left(\frac{T_1 - T_2}{T_2 - T_1}\right)} \quad \text{Ecuación 32}$$

El diseño de los reactores se realiza siguiendo el mismo método de cálculo que para un recipiente. Al igual que en para el recipiente regulador, se lleva a cabo la optimización de la relación L/D, debiendo seleccionar aquella que aporte un menor coste. Debido a que en el interior del reactor se alcanzan presiones mayores, este equipo debe ser capaz de aguantar presiones elevadas.

Procedimiento experimental

El diseño de la camisa del reactor se realiza en primer lugar obteniendo el valor del área (A). Considerando un valor del coeficiente global de transmisión de calor, U, intermedio entre el valor considerando para hidrocarburos (50-600) y agua (4900-15000), el caudal de fango (Q), y la diferencia de temperatura media logarítmica, expresa previamente.

$$Q = U \cdot A \cdot \Delta T_{ml} \quad \text{Ecuación 33}$$

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{U_{hidrocarburos}} + \frac{1}{U_{agua}} \quad \text{Ecuación 34}$$

El diseño del sedimentador se obtiene en primer lugar a partir del volumen de líquido como del recipiente (Ecuaciones 20 y 21), considerando en este caso un tiempo de residencia de 30 minutos, y un factor de sobredimensionamiento del 10%. Una vez determinado el volumen del sedimentador, para obtener las dimensiones de este se debe conocer la velocidad de sedimentación de las partículas. En este caso se ha tenido en cuenta que la fase sólida tarda más tiempo en sedimentar que la fase aceitosa, por lo que es esta primera la que controla el proceso. Para definir cuál es la velocidad a la que sedimentan las partículas (v) se ha recurrido a bibliografía, obteniendo en este caso un valor de 0,5 m/h, equivalente a 12 m³/m²·día (Ecuación 35). Finalmente, a partir del área del sedimentador y su volumen, se obtiene su diámetro y altura (Ecuaciones 36 y 37).

$$A_{sedimentador} = \frac{Q}{v} \quad \text{Ecuación 35}$$

$$D_{sedimentador} = \sqrt{\frac{4 \cdot A_{sedimentador}}{\pi}} \quad \text{Ecuación 36}$$

$$H_{sedimentador} = \frac{V_{sedimentador}}{A_{sedimentador}} \quad \text{Ecuación 37}$$

Finalmente, el compresor de aire requerido en el pretratamiento de oxidación húmeda para alcanzar las condiciones de presión requeridas se diseña empleando el software *Aspen Plus*.

4.6.2. Cálculo de costes de equipos

Como se ha comentado previamente, tras el diseño de los equipos en base a los balances de materia y energía y las diferentes condiciones de operación, se realiza el cálculo de los costes de cada uno ellos.

Para el cálculo del coste de los recipientes se emplea el método de Williams (Ecuación 38). Siendo “C” el coste del equipo, “W” el peso del equipo (ton), “D” el diámetro (m), “L” la longitud (m), y “e” el espesor (mm).

$$C = 13014 \cdot W^{0,92} \cdot \frac{L^{-0,15}}{D} \cdot \frac{e^{-0,21}}{8} \quad \text{Ecuación 38}$$

Los costes de la bomba de alimentación, como el valor de p_2 es inferior al valor mínimo de p para el cálculo de los costes (0,04), se ha aplicado el método de Williams (Ecuación 39). Para ello, se ha supuesto un valor de p_1 de 0,1 y se ha calculado C_1 . El valor de b es igual a 0,67 al tratarse de una industria química.

$$C_2 = C_1 \cdot \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^b \quad \text{Ecuación 39}$$

Los costes del cambiador de calor y la camisa del reactor, se calculan empleando la Ecuación 40. Siendo A , el área del cambiador de calor (m^2).

$$C = 8500 + (1560 \cdot A^{0,75}) \quad \text{Ecuación 40}$$

Todos los costes de los equipos están referidos al año 2008, de modo que para actualizar los precios al año 2022, se aplicó el Índice de Precios Industriales (IPRI) del Instituto Nacional de Estadística (INE), para esos años. Siendo los valores IPRI de 2008 (91,42 €) y 2022 (154,24 €).

4.6.3. Cálculo de costes de inversión

Los costes de inversión hacen referencia a los costes de los equipos diseñados en cada uno de los procesos, y el coste del capital inmovilizado (materiales, construcción, ingeniería etc.). El coste de los equipos (E), se obtiene de la suma de todos los equipos diseñados para ese proceso. Una vez conocido este valor, se calculan el resto de los costes mediante el

Procedimiento experimental

método de los porcentajes, de manera que se asigna un porcentaje el cual se aplica sobre el coste total de E, como muestra la Tabla 13.

Tabla 13: Método de los porcentajes para el cálculo de los costes del capital inmovilizado

Capital inmovilizado	Porcentaje
Materiales (M)	65% E
Obra Civil y Edificios	28%
Tuberías y estructuras	45%
Instrumentación	10%
Electricidad	10%
Aislamiento	5%
Pintura	2%
Ingeniería de detalle (I)	45% (E+M)
Construcción (C)	60 % (E+M)
Supervisión de la construcción (S)	10% (E+M)
ISBL	E+M+I+C+S
Servicios auxiliares (SSAA)	4% ISBL
Interconexiones (INT)	8% ISBL
Gastos de puesta en marcha	3,5% ISBL
Contingencias e imprevistos	10% (ISBL+SSAA+INT)

4.6.4. Cálculo de los costes de amortización

Los costes de amortización (CA) se calculan siguiendo la Ecuación 41, considerando los totales de inversión (CT), los cuales incluyen los costes del capital inmovilizado. Además, para el cálculo de los costes de amortización se realiza en función un período de vida útil de la planta (n) de 20 años y un interés (i) del 7%.

$$CA = \frac{CT \cdot i}{1 - \left(\frac{1}{1+i}\right)^n} \quad \text{Ecuación 42}$$

4.6.5. Cálculo de costes de operación

Los costes de operación se determinan calculando los costes de los servicios auxiliares (electricidad y calefacción), personal y mantenimiento y seguros.

Los costes de electricidad se determinan a partir del consumo eléctrico que se requiere según los equipos diseñados, considerando un coste de 0,257 €/kWh, y 8000 h/año de trabajo. Así mismo, los costes de calefacción necesarios para mantener la temperatura en los reactor, mediante un sistema de calefacción de vapor de agua, se calculan considerando un coste de gas natural de 405 €/t.

Los costes de personal se han calculado, considerando un único puesto de trabajo con un coste de 40.000 €/año, y, por último, el coste de mantenimiento y seguros se ha estimado en un 3% de la inversión total a realizar. Finalmente, los costes de materias primas, sólo se calculan para el pretratamiento de oxidación avanzada tipo Fenton, el cual requiere el uso de H₂O₂ al 30%, considerando un precio de 0,26 €/L para el año 2017, corrigiendo finalmente este valor aplicando el factor IPRI 2017 (108,4) y 2022 (154,24 €).

5. Resultados y discusión

El trabajo de investigación realizado en esta Tesis Doctoral se divide en cuatro capítulos.

- Capítulo 1: Caracterización fraccionada del fango de refinería.
- Capítulo 2: Valorización de la fase sólida: Soportes catalíticos y adsorbentes.
- Capítulo 3: Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería.
- Capítulo 4: Integración en el esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería: Evaluación tecno-económica.

En primer lugar, el **capítulo 1** se centra en la realización de una adecuada caracterización del fango de refinería y de las fases que lo componen, con el objetivo de conocer de manera exhaustiva su composición, para posteriormente poder proponer diferentes estrategias de aprovechamiento o valorización.

Cómo se ha mencionado en la introducción de la presente memoria, los fangos de refinería presentan una composición especialmente contaminante y su valorización supone un importante reto en las refinerías de petróleo. Dicha valorización de los fangos de refinería requiere de una adecuada caracterización previa, ya que estos fangos presentan una composición muy diversa y heterogénea, por lo que conocer su composición es esencial antes de proponer o evaluar diferentes metodologías de valorización.

Resultados y Discusión

El **capítulo 2** se centra en el estudio de la valorización de la fracción sólida del fango de refinería mediante la síntesis de materiales porosos. El fango de refinería se caracteriza por presentar en su composición un elevado porcentaje de fracción sólida que en los esquema de refino actuales no es valorizada y se gestiona como un residuo. Por tanto, en este capítulo se evalúan diferentes tratamientos termoquímicos con el objetivo final de obtener materiales con interesantes propiedades como soportes catalíticos y/o adsorbentes.

El **capítulo 3**, consiste en la aplicación de diversos pretratamientos oxidativos y no oxidativos al fango de refinería. Como se ha mencionado en el apartado de introducción de la presente memoria de investigación, la aplicación de este tipo de tratamientos a fangos de depuradora ha sido estudiado ampliamente. Sin embargo, estos tratamientos no han sido estudiados en profundidad para fangos de refinería. Por tanto, el objetivo principal de este capítulo es estudiar el efecto de la aplicación de estos tratamientos sobre los fangos de refinería con el objetivo de degradar los compuestos presentes hacia otros de menor peso molecular y que mejoren las propiedades de éste para su posterior valorización (con especial foco en el aumento de su biodegradabilidad y facilidad de separación de fases).

Finalmente, el **capítulo 4** consiste en la evaluación tecno-económica de los pretratamientos evaluados y en la selección del más viable técnica y económicamente para su integración en el esquema actual de tratamiento de aguas de la refinería.

**5.1. Caracterización fraccionada
del fango de refinería**

Como se ha comentado en el apartado de introducción de esta Tesis Doctoral, los fangos de refinería se caracterizan por presentar una composición altamente variable, ya que depende directamente del origen del crudo, el tipo de tratamientos aplicados durante el proceso de refino, así como el tipo de reactivos químicos utilizados (Kriipsalu y col. 2008). Además, las características o composición de un fango de refinería no pueden hacerse extensivas a otro fango de diferente procedencia o incluso teniendo el mismo origen recogido en diferentes tiempos de operación de la planta (Hu y col. 2013).

Es por ello por lo que la composición porcentual de los diferentes componentes es muy variable. Por lo general, los fangos de refinería presentan un elevado contenido en hidrocarburos totales de petróleo (HTP) y que puede variar entre el 15 % y un 50 % en peso. Al igual que ocurre con el contenido en agua y sólidos los cuales varían en porcentajes en peso de 30-85 % y un 5-46 %, respectivamente (Mohan y Chandrasekhar 2011; Tahhan y col. 2011; Liu y col. 2012). Es debido a esta heterogeneidad de los fangos de refinería que, diferentes propiedades como su densidad, viscosidad o poder calorífico varían significativamente.

En la actualidad se han empleado tratamientos con el objetivo de minimizar los problemas socioeconómicos y medioambientales que presentan este tipo de residuos (Hu y col. 2013), aunque estos tratamientos no permiten la valorización completa del residuo, sino sólo de alguna de sus fases. En su mayoría, los tratamientos convencionales aplicados a este residuo, los cuales han sido previamente descritos, están basados en la recuperación de

Resultados y Discusión

Caracterización fraccionada del fango de refinería

los aceites contenidos en el fango, con el objetivo de recircular estos hidrocarburos de nuevo a refinería y generando un residuo que no es sometido a ningún proceso de valorización.

Para poder proponer una estrategia de valorización adecuada y dada la complejidad y la heterogeneidad de este tipo de fangos, se requiere el desarrollo de una metodología que permita en primer lugar una adecuada caracterización inicial.

Es por ello, que este primer capítulo se centra en la realización de una caracterización exhaustiva y fraccionada del fango de refinería procedente de un separador API, así como de cada una de las fases que lo componen (acuosa, aceitosa y sólida). La caracterización del fango, así como su caracterización fraccional se basa en la determinación de numerosas propiedades tanto físicas como químicas, y que nos permitirán posteriormente plantear diferentes estrategias de valorización susceptibles de ser aplicadas en la presente Tesis Doctoral.

5.1.1. Caracterización fisicoquímica del fango de refinería

El fango de refinería empleado en este estudio procede de un separador API, y como se muestra en la Figura 17 presenta un color oscuro y una textura que se asemeja a la del crudo de petróleo.

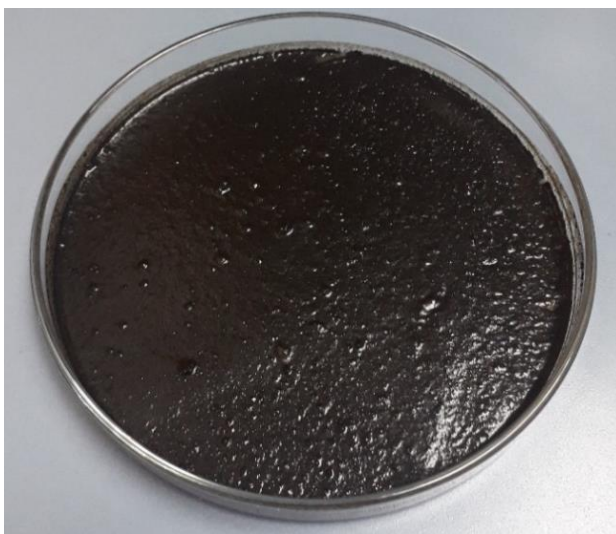


Figura 17: Imagen del fango API de refinería empleado en esta Tesis Doctoral.

Caracterización fraccionada del fango de refinería

Con el objetivo de determinar las características fisicoquímicas básicas del fango, se realizaron diferentes análisis de su composición. Los resultados obtenidos en este trabajo se muestran en la Tabla 14 junto con los resultados reportados por otros investigadores en bibliografía. Algunos de los parámetros analizados se encuentran dentro del rango de valores determinados por otros autores, aunque en otros casos los valores obtenidos difieren de éstos, de manera que se confirma la elevada variabilidad en la composición que los fangos de refinería presentan. Además, se debe destacar que algunos de los parámetros analizados en este trabajo, no han sido previamente determinados (NR = no reportado), como ocurre con el contenido en NKT (Nitrógeno Kjeldahl Total), N-NH_4^+ o P-PO_4^{3-} , siendo por tanto este trabajo el primero en determinar su concentración.

El fango de refinería objeto de este estudio presenta un pH neutro y una densidad muy similar a la del agua, mostrando ambos parámetros una elevada variabilidad si se comparan con los resultados de otros trabajos. Por otro lado, el poder calorífico del fango de refinería seco determinado presenta un valor de 3765 kcal/kg, siendo similar al valor ofrecido por otros autores (Nazem y Tavakoli 2017), y cercano al poder calorífico que presenta la turba o el lignito (Reglamento UE n ° 431/2014), siendo ambos materiales carbonosos y por tanto se emplean para la producción de energía.

El fango de refinería presenta una elevada concentración de materia orgánica en forma de DQOt con una concentración de 196 g/kg, así como un elevado contenido en HTP y NKT, la cual se atribuye principalmente a las fracciones aceitosa y/o sólida. Mientras que el contenido en DQOs, COT, N-NH_4^+ y P-PO_4^{3-} , analizadas únicamente para la fase acuosa, presentan una concentración significativamente menor con concentraciones inferiores a 1 g/L.

El contenido en STV hace referencia al contenido en materia orgánica contenida en el fango, representando un 50 % del residuo total y por tanto evidenciando un elevado contenido de materia inorgánica presente en el residuo. Es por ello, que la determinación del contenido en metales del residuo es primordial en la caracterización de los fangos de refinería. En la Figura 18 se refleja el contenido en metales determinado mediante ICP-AES

Resultados y Discusión

Caracterización fraccionada del fango de refinería

y clasificado en función de su concentración en baja (<0,1 g/kg), intermedia (0,1-1 g/kg) y alta (>1 g/kg). Se puede observar que el Fe es el metal predominante en el fango con una concentración de 77 g/kg, seguido de Ca y Al con concentraciones de 27 y 46 g/kg respectivamente. Otros de los metales presentes en esta categoría (>1g/kg) son el Mg, Na, P, Zn, Ba, K y Sn con concentraciones por debajo de 10 g/kg. En el segundo rango de concentraciones (0,1 – 1g/kg) destacan principalmente Mn (0,7 g/kg) y V (0,5 g/kg) entre otros, con concentraciones inferiores a 0,3 g/kg.

La presencia de metales en los fangos de refinería ha sido ampliamente estudiada, por lo que se ha realizado una revisión bibliográfica de sus concentraciones. En la Tabla 15 se muestran los resultados publicados por otros investigadores, en los que se puede observar una presencia y concentración habitual de determinados metales, aunque la variabilidad es elevada debido a la heterogeneidad que presenta este tipo de fangos.

En general, los fangos procedentes de separadores agua/aceite, se caracterizan por presentar altas concentraciones de determinados metales en comparación con la composición de otro tipo de fangos de otras procedencias (Ramírez y col. 2019). El fango de refinería analizado en la presente Tesis Doctoral presenta elevadas concentraciones (>1 g/kg) de alguno de estos metales como el Ca, Fe o Zn, mientras que otros como Cr, Mn o Ni normalmente están presentes en un rango de concentración intermedio (0,1-1 g/kg) según la bibliografía. Al igual que el As, Cd o Co que suelen estar presentes en un rango de concentraciones bajo (<1 g/kg) (Admon y col. 2001; Marín y col. 2006; da Rocha y col. 2010; Roldán-Carrillo y col. 2012; Zhang y col. 2014a). Las concentraciones determinadas en este estudio que coinciden con los resultados reportados por otros autores se encuentran marcadas en color en la Tabla 15.

Tabla 14: Caracterización fisicoquímica del fango de refinería.

Parámetros	Resultados de este trabajo	Resultados similares	Rango en bibliografía	Referencias
pH	7.4 ± 0.1	Kriipsalu y col. 2008; Yan y col. 2012; Jasmine y Mukherji 2015; Zhao y col. 2018	6 – 8	Kriipsalu y col. 2007; Lima y col. 2011
Densidad (kg/L)	1.2 ± 0.1	Nezhdbahadori y col. 2018	0.92 – 1.28	Lima y col. 2011; Nezhdbahadori y col. 2018
DQOt (g/kg)	196 ± 18	Haak y col. 2016	228 – 406	Mrayyan y Battikhi 2005
HTP (%)	30 ± 5	Ke y col. 2021	5-86	Da Silva y col. 2012; Hu y col. 2013
ST (g/kg)	213 ± 16	Zhen y col. 2019	100 - 200	Haak y col. 2016
STV (g/kg)	102 ± 8	Jasmine y Mukherji 2015	120 - 850	Haak y col. 2016
NKT (gN/kg)	2.8 ± 0.3	NR	-	NR
DQOs (g/L)	1.0 ± 0.7	Yan y col. 2012	0.36 – 3.7	Haak y col. 2016
NKT (mgN/kg)	69 ± 40	NR	-	NR
N- NH ₄ ⁺ (mg/L)	41 ± 4	NR	1829	Zhen y col. 2019
P-PO ₄ ³⁻ (mg/L)	1.0 ± 0.1	NR	-	NR
COT (g/L)	0.2 ± 0.1	NR	180 - 830	Mrayyan y Battikhi 2005; Zhang y col. 2017

Resultados y Discusión

Caracterización fraccionada del fango de refinería

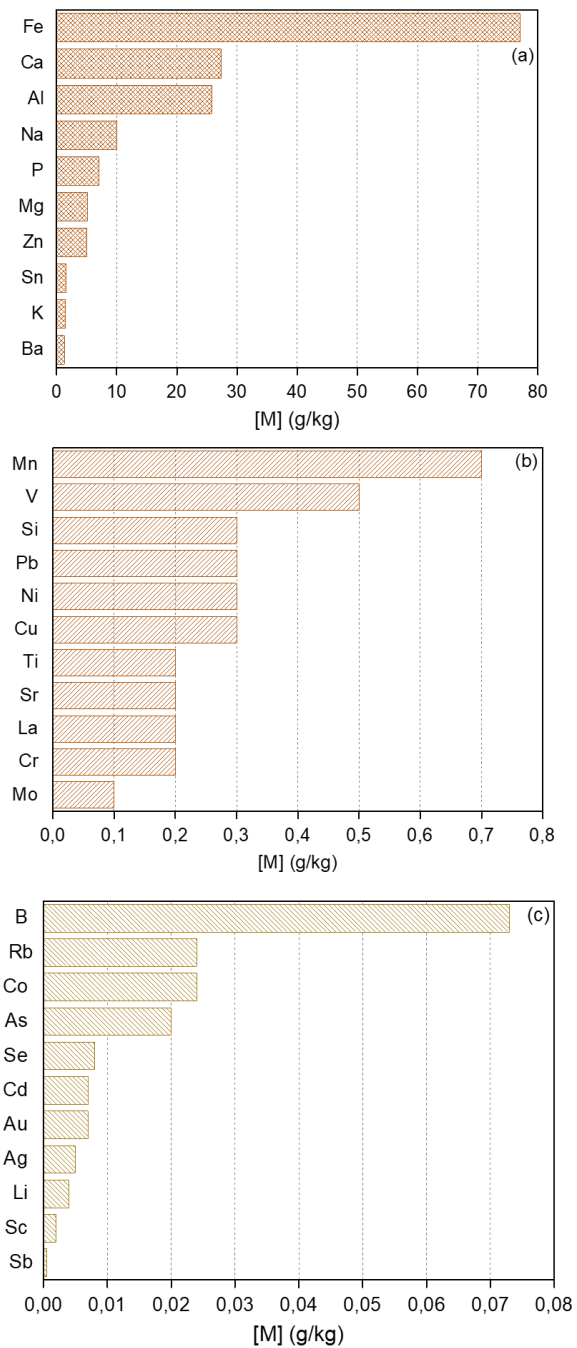


Figura 18: Contenido en metales del fango de refinería, para los rangos (a) >1g/kg; (b) 0,1-1 g/kg; (c) <0,1 g/kg.

Resultados y Discusión

Caracterización fraccionada del fango de refinería

Tabla 15: Contenido en metales del fango de refinería reportados en bibliografía.

	< 0.1 g/kg	< 1g/kg	> 1g/kg
Al		Zhang y col. 2012, 2013	Nazem y Tavakoli 2017
As	Kriipsalu y col. 2008; Nazem y Tavakoli 2017	-	-
B	Nazem y Tavakoli 2017		
Ba		Nazem y Tavakoli 2017	Zhang y col. 2012, 2013, 2014a
Bi		-	
Ca	-	-	Jasmine y Mukherji 2015; Nazem y Tavakoli 2017
Cd	Jasmine y Mukherji 2015; Mohammadi y Mirghaffari 2015; Nazem y Tavakoli 2017; Wang y col. 2017b	-	-
Co	Kriipsalu y col. 2008; Nazem y Tavakoli 2017		
Cr	Zhang y col. 2012, 2013; Wang y col. 2017b); Mohammadi y Mirghaffari 2015	da Rocha y col. 2010; Heidarzadeh y col. 2010; Roldán-Carrillo y col. 2012; Janajreh y col. 2018	-
Cu	Zhang y col. 2012, 2013; Jasmine y Mukherji 2015; Mohammadi y Mirghaffari 2015; Janajreh y col. 2018	Kriipsalu y col. 2008; da Rocha y col. 2010; Roldán-Carrillo y col. 2012	Nazem y Tavakoli 2017; Wang y col. 2017b
Fe	-	-	Zhang y col. 2012, 2013; Jasmine y Mukherji 2015; Mohammadi y Mirghaffari 2015;

Resultados y Discusión

Caracterización fraccionada del fango de refinería

	< 0.1 g/kg	< 1g/kg	> 1g/kg
			Nazem y Tavakoli 2017); da Rocha y col. 2010; Roldán-Carrillo y col. 2012
Hg	Kriipsalu y col. 2008; Nazem y Tavakoli 2017	-	-
K	-	Zhang y col. 2012, 2013; Jasmine y Mukherji 2015	Nazem y Tavakoli 2017
Mg	-	Zhang y col. 2012, 2013; Jasmine y Mukherji 2015	Nazem y Tavakoli 2017
Mn	Jasmine y Mukherji 2015	Mohammadi y Mirghaffari 2015; Nazem y Tavakoli 2017	
Mo	Nazem y Tavakoli 2017	-	
Na	Zhang y col. 2012, 2013		Nazem y Tavakoli 2017
Ni	Zhang y col. 2012, 2013; Jasmine y Mukherji 2015; Mohammadi y Mirghaffari 2015	Nazem y Tavakoli 2017; Janajreh y col. 2018); da Rocha y col. 2010; Roldán-Carrillo y col. 2012	Heidarzadeh y col. 2010
Pb	Jasmine y Mukherji 2015; Mohammadi y Mirghaffari 2015; Nazem y Tavakoli 2017; Wang y col. 2017b	da Rocha y col. 2010; Roldán-Carrillo y col. 2012	Janajreh y col. 2018
Ti	Nazem y Tavakoli 2017	-	-
V		Kriipsalu y col. 2008; Nazem y Tavakoli 2017	-
Zn	Al-Futaisi y col. 2007; Jasmine y Mukherji 2015	Zhang y col. 2012, 2013; Mohammadi y Mirghaffari 2015; Janajreh y col. 2018	Heidarzadeh y col. 2010; Nazem y Tavakoli 2017; Wang y col. 2017b

Caracterización fraccionada del fango de refinería

La Figura 19 muestra la pérdida de masa que sufre la muestra al someterla a un gradiente de temperatura (TG), así como la derivada de estos resultados (DTG) obtenidos mediante análisis termogravimétricos. La pérdida de peso del fango de refinería puede dividirse en tres etapas diferenciadas en función de la temperatura. En la primera etapa (pérdida del 25,2 %; $T < 260\text{ }^{\circ}\text{C}$), la pérdida se atribuye a la eliminación de compuestos ligeros, como agua e hidrocarburos de bajo punto de ebullición. La segunda etapa (pérdida del 20,8 %; $280\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 460\text{ }^{\circ}\text{C}$) corresponde a la eliminación de compuestos orgánicos e hidrocarburos presentes en la fracción aceitosa (Lin y col. 2019). Finalmente, la tercera etapa (pérdida del 12,8 %; $460\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 620\text{ }^{\circ}\text{C}$) corresponde a la descomposición de compuestos pesados de elevado punto de ebullición, e incluso puede estar relacionado con la reducción de metales en presencia de carbón a elevadas temperaturas (Wang y col. 2017a).

Tras estas etapas, aún hay presente un 39,4 % del residuo remanente correspondiente a la fracción inorgánica del residuo. La caracterización de esta fracción será analizada más adelante junto con la caracterización de las otras dos fracciones (aceitosa y acuosa) del fango de refinería. Cabe destacar que el porcentaje de fracción sólida o inorgánica presente en el fango objeto de estudio en este trabajo es mayor que la reportada en otros residuos de refinería (Jasmine y Mukherji 2015; Singh y Kumar 2020).

Finalmente, se han llevado a cabo un test del potencial bioquímico de metano (BMP) del fango de refinería. Con estos ensayos se pretende evaluar el potencial o la capacidad que dicho fango presenta para la producción de metano. Estos ensayos permiten de esta manera realizar una determinación preliminar de la posibilidad de emplear el fango como materia prima en procesos de digestión anaerobia, de manera que se pueda realizar una valorización energética de éste, en forma de metano.

Estos ensayos BMP se realizan empleando el fango de refinería procedente de un separador API, así como todas las fracciones que lo componen. Además, para la realización de estos ensayos, se añade como inóculo, un fango anaerobio procedente de depuradora, de manera que se emplea este inóculo como sustrato de referencia. El valor de producción de metano del

Resultados y Discusión

Caracterización fraccionada del fango de refinería

inóculo es, por tanto, restado posteriormente a los resultados de producción de los test en los que se añade el fango de refinería.

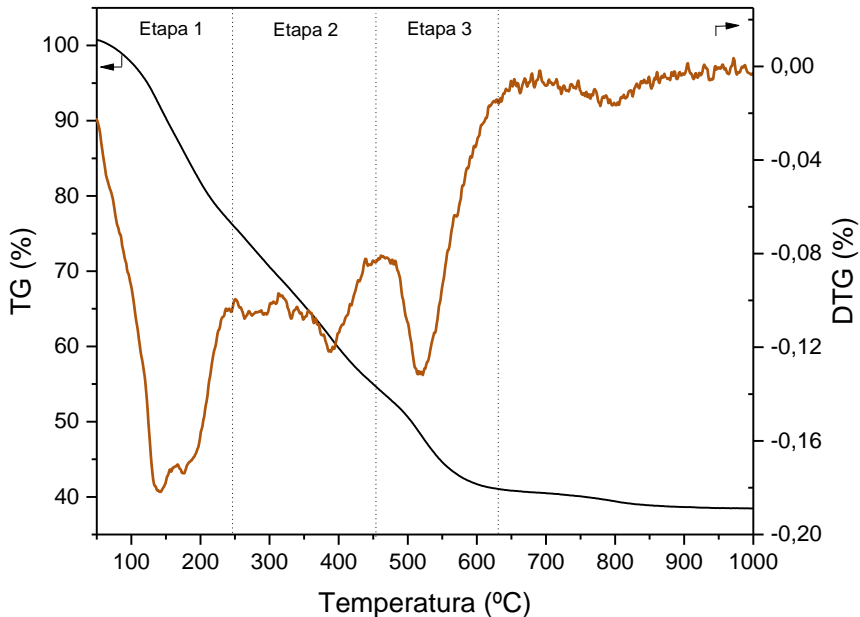


Figura 19: Análisis TG y DTG del fango de refinería.

Estos test BMP se llevaron a cabo para un período de 30 días, siendo éste el número de días estandarizado para su aplicación en fangos primarios (Da Silva y col. 2018). Sin embargo, la producción de metano obtenida es negativa, es decir, no se produce la generación de metano si no que el fango de refinería inhibe el proceso de digestión anaerobia del fango utilizado como sustrato.

Este fenómeno de inhibición detectado al realizar estos ensayos BMP, se asociaría con la presencia de numerosos compuestos tóxicos y/o de difícil degradación en el fango de refinería, como:

- HTP procedentes del refino de petróleo detectados como cadenas de carbono de hasta C_{40} , así como compuestos aromáticos (Chen y col. 2008).
- Metales pesados en concentraciones de incluso mg/L, ya que como se ha mencionado previamente son compuestos especialmente inhibitorios del proceso de digestión anaerobia. Entre estos metales pesados se encuentran el Cu, Fe, o Zn, ya que no son

Caracterización fraccionada del fango de refinería

biodegradables y pueden acumularse en concentraciones potencialmente tóxicas, así como elevadas concentraciones de Mg (> 400 mg/L) o Ca (> 2500 mg/L) (Chen y col. 2008).

Por tanto, los resultados de los test BMP reflejan la elevada toxicidad del fango de refinería y su baja biodegradabilidad, siendo necesaria la evaluación de otras vías o estrategias de valorización diferentes de la digestión anaerobia.

5.1.2. Caracterización fraccional del fango de refinería

La caracterización fraccional del fango de refinería estudiado se ha realizado para cada una de las tres fases del residuo, es decir, fracción aceitosa, acuosa y sólida. Esta caracterización tiene como objetivo ofrecer un mejor conocimiento de la composición del fango de refinería para así poder plantear posteriormente posibles tratamientos de valorización de cada una de las fases de forma independiente.

5.1.2.1. Caracterización de la fracción aceitosa

La fracción aceitosa es una de las tres fracciones que componen el fango de refinería, por lo que en este apartado se realizará la caracterización de esta fracción. La composición química de la fracción aceitosa se comenzó realizando un análisis por GC/MS y análisis por RMN (^1H y ^{13}C) para determinar qué tipo de compuestos orgánicos están presentes en esta fracción.

El análisis de GC/MS permite conocer o identificar los compuestos específicos que hay presentes en la fracción aceitosa, de manera que es posible determinar los tipos de hidrocarburos que contiene. En la

Figura **20** se pueden observar los resultados obtenidos tras el análisis de GC/MS, siendo hidrocarburos de tipo alcanos los predominantes en esta fracción, con cadenas de carbono en un rango entre C_9 y C_{44} . Aunque se ha detectado también la presencia de hidrocarburos alifáticos, los cuales se enumeran en la Tabla 16 junto con el resto de los compuestos. En dicha tabla, se muestran los compuestos determinados al realizar el análisis por GC/MS de la fracción aceitosa del fango de refinería, indicando para cada uno de ellos su tiempo de retención, así como el nombre y la fórmula química del compuesto al que corresponden. Estos compuestos orgánicos

Resultados y Discusión

Caracterización fraccionada del fango de refinería

determinados mediante análisis GC/MS coinciden con los resultados obtenidos por otros autores, quienes mencionan la presencia de decano, tetracontano, tetracosano y pentadecano entre otros (Jean y col. 1999; Nazem y Tavakoli 2017; Huang y col. 2021).

La Tabla 17 clasifica estos compuestos detectados por GC/MS según su cadena de carbono en tres categorías. Como se puede observar, la mayoría de los compuestos presentes en el fango de refinería son compuestos orgánicos de cadena intermedia, correspondientes a los hidrocarburos identificados por GC/MS, con cadenas de carbono de C₁₇ a C₂₃ seguido de hidrocarburos con cadenas de C₂₄ a C₃₀. Mientras que, por otro lado, la fracción minoritaria corresponde a compuestos orgánicos pesados, probablemente asfaltenos con cadenas de carbono >C₃₀. Observando así la ausencia de hidrocarburos de cadena corta de C₉ a C₁₇.

Tabla 16: Lista de compuestos detectados por GC-MS en la fracción aceitosa del fango de refinería.

Tiempo de retención (min)	Compuestos	Fórmula
6.87	Mesetileno	C ₉ H ₁₂
7.44	Decano	C ₁₀ H ₂₂
8.92	Undecano	C ₁₁ H ₂₄
10.26	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈
11.13	2,6-Dimetilheptadecano	C ₁₉ H ₄₀
11.501	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄
12.237	1-Hexacosanol	C ₂₆ H ₅₄ O
12.368	2,6,10-Trimetildodecano	C ₁₅ H ₃₂
12.368	2,6,10,14-Tetrametilhexadecano (fitano)	C ₂₀ H ₄₂
12.642	Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆
13.292	2,6-Dimetilheptadecano	C ₁₉ H ₄₀
13.715	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂
13.793	2,4,6-Tris(1,1-dimetiletil)-4-metilciclohexano-2,5-dien-1-one isoprenoide	C ₁₉ H ₃₂ O

Resultados y Discusión

Caracterización fraccionada del fango de refinería

Tiempo de retención (min)	Compuestos	Fórmula
13.715	2,3-Diciclohexilbutano	C ₂₂ H ₄₂
14.423	Nonadecano	C ₁₉ H ₄₀
14.883	Eicosano	C ₂₀ H ₄₂
15.528	2,6,10-Trimetilpentadecano,	C ₁₈ H ₃₈
16.415	Octadecano	C ₁₈ H ₃₈
16.47	2,6,10,14-tetrametilpentadecano (pristano)	C ₁₉ H ₄₀
16.781	2,6-Dihidroxi-4-metoxiacetofenone	C ₉ H ₁₀ O ₄
18.25	Heneicosano	C ₂₁ H ₄₄
19.99	Tetracosano	C ₂₄ H ₅₀
21.603	Docosano	C ₂₂ H ₄₆
23.102	Hexacosano	C ₂₆ H ₅₄
24.496	Hentriacontano	C ₃₁ H ₆₄
25.806	Heptacosano	C ₂₇ H ₅₆
28.216	Pentacosano	C ₂₅ H ₅₂
29.335	Octacosano	C ₂₈ H ₅₈
33.383	Tetratetracontano	C ₄₄ H ₉₀
34.307	Triacontano	C ₃₀ H ₆₂

Tabla 17: Análisis de la composición de la fracción aceitosa del fango de refinería asociado a los resultados de GC/MS.

Categoría	Distribución (%)	Grupo de compuestos
1	0	C ₉ -C ₁₆
2	60 25	C ₁₇ -C ₂₃ C ₂₄ -C ₃₀
3	15	>C ₃₀

Resultados y Discusión

Caracterización fraccionada del fango de refinería

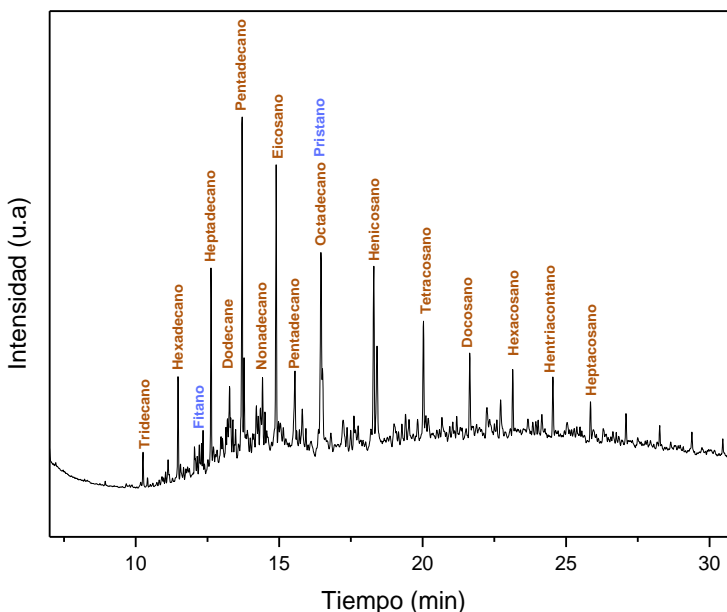


Figura 20: Análisis GC/MS de la fracción aceitosa del fango de refinería.

Cabe destacar, que en el análisis por GC/MS de la fracción aceitosa, también se detectó la presencia de pristano ($n\text{-C}_{17}$) y fitano ($n\text{-C}_{18}$), los cuales son compuestos comunes en los fangos de refinería (Gallego y col. 2007; Jasmine y Mukherji 2015). Estos compuestos son isoprenoides, que se degradan a una velocidad significativamente menor que los hidrocarburos lineales con la misma cadena de carbono, por lo que la relación de alturas de pristano/ $n\text{-C}_{17}$ y fitano/ $n\text{-C}_{18}$ se usa comúnmente como un indicador de biodegradación durante la formación de petróleo crudo (Lee y col. 2006; McIntyre y col. 2007). En este estudio, la relación de altura máxima de los picos correspondientes a pristano/ $n\text{-C}_{17}$, fitano/ $n\text{-C}_{18}$ y pristano/fitano es de 1,48, 0,22 y 1,32 respectivamente.

La relación de pristano/ $n\text{-C}_{17}$, se emplea para determinar la biodegradación de aceites, de manera que en función de su valor se clasifica en no biodegradado ($< 0,63$), muy poco biodegradado ($0,63 - 0,97$), ligeramente biodegradado ($0,97 - 1,29$), moderadamente biodegradado ($1,29 - 3,89$) y muy biodegradado ($> 4,97$). Por tanto, la relación de pristano/ $n\text{-C}_{17}$ determinada en este estudio, señala que la fracción aceitosa contenida en el fango de refinería ha sufrido una ligera biodegradación (1,48) (Peters 2005).

Caracterización fraccionada del fango de refinería

Generalmente, la fracción aceitosa de los fangos de refinería se caracterizan por presentar un elevado contenido en hidrocarburos alifáticos (40-60 %), y aromáticos (25-40 %) (Speight 2006). Sin embargo, los resultados de GC/MS obtenidos en este trabajo muestran la ausencia de hidrocarburos aromáticos, resultado poco frecuente considerando el origen del fango (Jasmine y Mukherji 2015). Con el objetivo de confirmar estos resultados, se realizó un análisis por RMN en estado líquido siguiendo los siguiente núcleos de ^1H y ^{13}C (Ramírez y col. 2019). Los espectros obtenidos en este trabajo se muestran en la Figura 21 a) (^1H) y b) (^{13}C).

Las señales observadas para el espectro correspondiente al núcleo ^1H (Figura 21 a), señalan la presencia de compuestos alifáticos en un rango entre 0,5 y 4 ppm, mientras que los compuestos aromáticos están presentes en un rango entre 6 y 9 ppm. Por otro lado, las señales observadas en el espectro del análisis de ^{13}C (Figura 21 b), corresponden a compuestos alifáticos en un rango entre 10 y 60 mg/L, mientras que las señales entre 110 y 160 ppm hacen referencia a la presencia de compuestos aromáticos (Ramírez y col. 2019). Aunque, las señales asociadas a los compuestos aromáticos son detectadas, la señal es significativamente baja y por tanto no es posible determinar qué tipo de compuestos aromáticos hay presentes en la muestra.

Ambos espectros (^1H y ^{13}C), ofrecen resultados de acuerdo con los obtenidos previamente mediante el análisis de GC/MS de la fracción aceitosa del fango, y además con los resultados ofrecidos por otros autores, quienes también reportan un bajo contenido en compuestos aromáticos (Ramírez y col. 2019).

Para corroborar la baja concentración de compuestos aromáticos, se realizó una caracterización mediante HPLC-IR determinando el contenido en hidrocarburos monoaromáticos, diaromáticos y poliaromáticos (Pasadakis y col. 2001). De acuerdo con los anteriores resultados de GC/MS y RMN, el análisis por HPLC-IR ofrece una baja concentración de compuestos aromáticos (4,7 %). Además, estos compuestos aromáticos presentes en la muestra se clasifican en monoaromáticos (3,0 %), diaromáticos (0,9 %) y poliaromáticos (0,8 %).

Resultados y Discusión

Caracterización fraccionada del fango de refinería

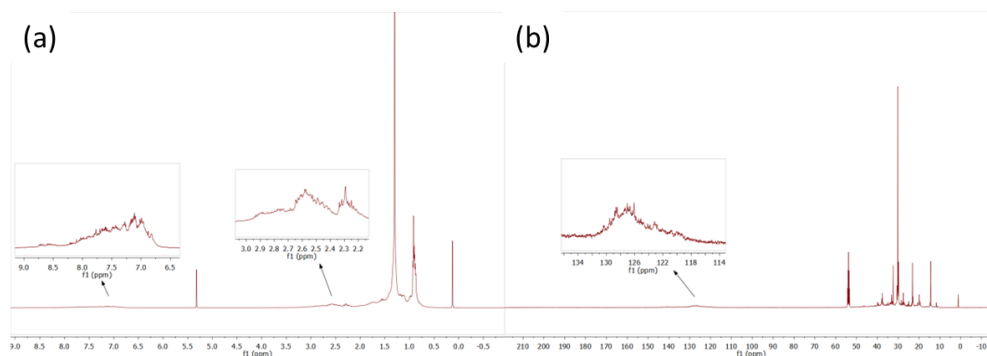


Figura 21: Análisis RMN, ^1H (a) y ^{13}C (b) de la fracción aceitosa del fango de refinería.

Finalmente, se analizó la fracción aceitosa mediante análisis elemental, siendo los resultados obtenidos un 84,4 % de carbono, 12,2 % de hidrógeno, 1,7 % azufre, 1,6 % nitrógeno y 1 % oxígeno. Estos resultados corresponden con lo esperado, ya que esta fracción está compuesta mayoritariamente por carbono correspondiente a los hidrocarburos presentes según los análisis previos realizados, principalmente alcanos (C/H relación másico 0,57), junto con algunas impurezas como S, N y O.

Por último, debido a la naturaleza del fango, es habitual que en esta fracción se presente una elevada concentración de metales pesados disueltos, siendo uno de los factores principales para la posterior evaluación o propuesta de métodos de valorización. La Figura 22 muestra el contenido de metales detectados por ICP-AES clasificados en dos grupos según su concentración, estando presentes la mayoría de ellos en una concentración baja, menor a 1 mg/kg, de manera que no afectarían a las posibles alternativas o tratamientos de valorización. Sin embargo, algunos de estos metales como el Si están presentes en mayores concentraciones (110 mg/kg), por lo que sí podrían ser un factor clave a considerar a la hora de proponer nuevas alternativas o tratamientos de valorización. Por otro lado, otros autores han señalado una elevada concentración de otros metales como Fe, Ni, y V, por lo que han requerido de tratamientos adicionales para conseguir eliminar o reducir su contenido, para poder valorizar esta fracción aceitosa como combustible (Zubaidy y Abouelnasr 2010).

Caracterización fraccionada del fango de refinería

Por tanto, los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas de análisis descritas para la caracterización de la fracción aceitosa ofrecen un conocimiento de su composición química muy robusta.

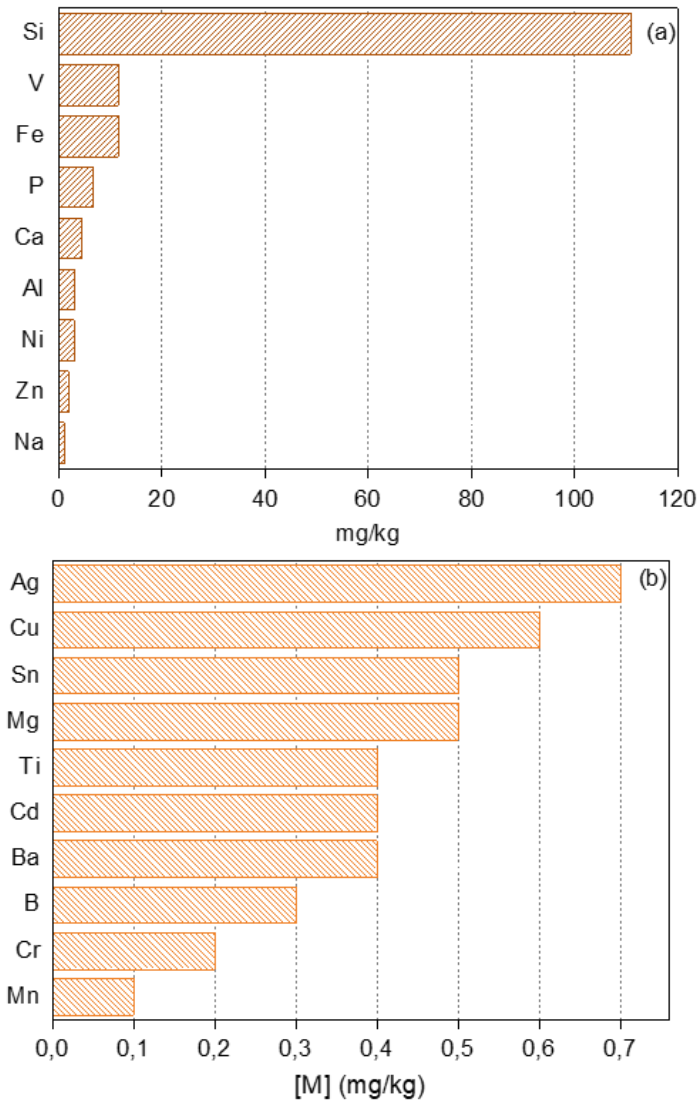


Figura 22: Contenido en metales en la fracción aceitosa del fango de refinería, para los rangos (a) >1mg/kg; (b) <1mg/kg.

Resultados y Discusión

Caracterización fraccionada del fango de refinería

5.1.2.2. Caracterización de la fracción acuosa

Para la caracterización de la fracción acuosa, en primer lugar, se ha realizado la determinación de su contenido en nutrientes, COT y DQOs, los cuales han sido previamente mostrados en la Tabla 14. Esta fracción acuosa se caracteriza por tener un bajo contenido orgánico y una baja concentración tanto de amonio como de fosfato.

Se hace necesaria la determinación del contenido en metales de esta fracción, con el objetivo de proponer finalmente posibles estrategias de tratamiento y/o valorización. Este análisis se llevó a cabo mediante ICP-AES, dividiendo el contenido de metales en tres grupos de acuerdo con su concentración: > 1 mg/L (a), 1- 0,1 mg/L (b) y < 0,1 mg/L (c). Estos resultados se muestran en la Figura 23, siendo el Ca el elemento mayoritario detectado con una concentración de 187 mg/L, seguido de Mg y K, entre otros metales en concentraciones menores.

Finalmente, con el objetivo de evaluar la biodegradabilidad de esta fracción acuosa se llevaron a cabo ensayos de respirometría. Estos ensayos se realizaron por triplicado, obteniendo finalmente una biodegradabilidad del 18 %. Esta baja biodegradabilidad imposibilita su tratamiento en un reactor biológico convencional, y tampoco su valorización, haciendo necesario la aplicación de tratamientos que mejoren la biodegradabilidad de esta fracción.

Caracterización fraccionada del fango de refinería

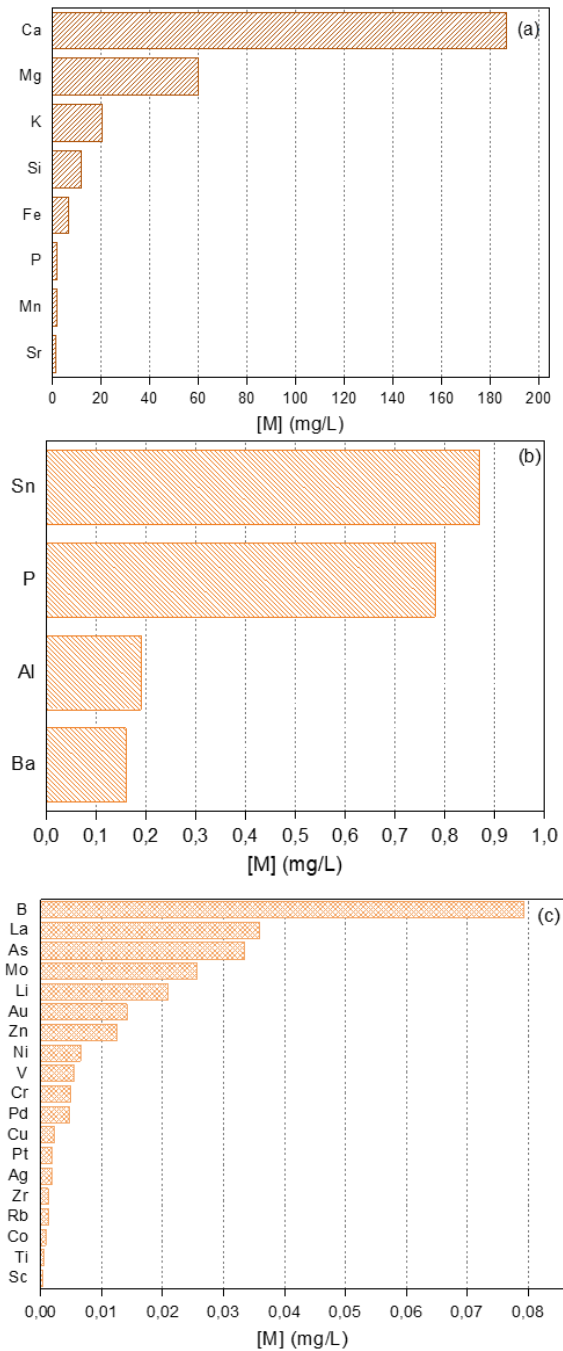


Figura 23: Contenido en metales en la fracción acuosa del fango de refinería, para los rangos (a) > 1mg/L; (b) 1 – 0,1 mg/L (c) < 0,1mg/L.

Resultados y Discusión

Caracterización fraccionada del fango de refinería

5.1.2.3. Caracterización de la fracción sólida

La fracción sólida es otra de las fracciones que componen el fango de refinería. Esta fracción sólida también requiere de una exhaustiva caracterización para determinar su composición, ya que representa una parte significativa del fango y por tanto es necesario conocer su composición antes de plantear estrategias de valorización. Sin embargo, para poder realizar dicha caracterización, la fracción sólida debe ser previamente extraída y separada del fango, siguiendo la metodología previamente descrita (4.2 Separación y extracción de fases).

En primer lugar, se analizó el contenido en metales correspondiente a la fracción sólida del fango mediante un balance másico a partir del contenido en metales determinado tanto para el fango (Figura 18) como para las fracciones acuosa (Figura 23) y aceitosa (Figura 22) mediante ICP-AES. El contenido en metales se calculó para esta fracción de esta forma debido a que no fue posible realizar la digestión previa necesaria para su análisis en ICP-AES. Los resultados obtenidos de esta estimación se muestran en la Figura 24, siendo el Fe (15 % en peso) el metal con una concentración significativamente mayor.

Con el objetivo de verificar estos resultados obtenidos, la fracción sólida fue analizada por FRX. Los datos ofrecidos por el análisis de FRX, reflejan un 16% de contenido en Fe, seguido de Ca (3 %), Al (1,8 %), S (4,8 %), Si (2,8 %), Zn (2,6 %), Cr y P (< 0,5 %). Se puede observar que estos valores son similares a los estimados previamente, mediante el balance másico de metales.

El elevado contenido en hierro que presenta el fango de refinería empleado en este trabajo puede estar relacionado con la corrosión o la degradación de las tuberías o los tanques en los que se transportan o se almacenan, siendo este hecho también mencionado por otros investigadores (Jasmine y Mukherji 2015; Duan y col. 2018).

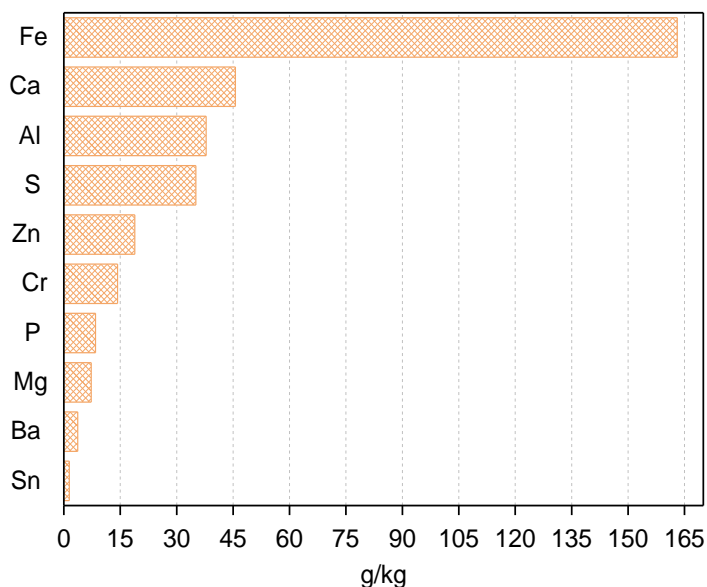


Figura 24: Contenido en metales en la fracción sólida del fango de refinería.

La Figura 25 muestra los resultados obtenidos al analizar mediante DRX la fracción sólida, con el objetivo de determinar la presencia de sólidos cristalinos en la muestra. A pesar de la heterogeneidad que caracteriza a la muestra, es posible observar en el difractograma, la presencia de algunas señales correspondientes a sílice (SiO_2) y carbonato cálcico (CaCO_3), los cuales también han sido identificados por otros autores y concluyendo que el fango presenta en su composición Si, Al y Ca principalmente (Hu y col. 2017).

Otras señales de difracción de mayor anchura se asocian con la presencia de óxido de calcio (CaO), coincidiendo con resultados obtenidos mediante otras técnicas de análisis como ICP-AES y FRX, los cuales confirman la presencia de Si y Ca, aunque también de otros metales como el Fe. Sin embargo, la cristalinidad de la muestra es notablemente baja por lo que la identificación de hierro no es posible mediante DRX, a pesar de ser el metal presente en mayor concentración.

Además, el difractograma ofrece una señal a $26,74^\circ$ que puede relacionarse con la presencia de material de grafito estándar, al mismo tiempo que la

Resultados y Discusión

Caracterización fraccionada del fango de refinería

señal a $42,38^\circ$ puede corresponder a la difracción de capas de grafito (Marcuzzo y col. 2014; Wang y col. 2017b).

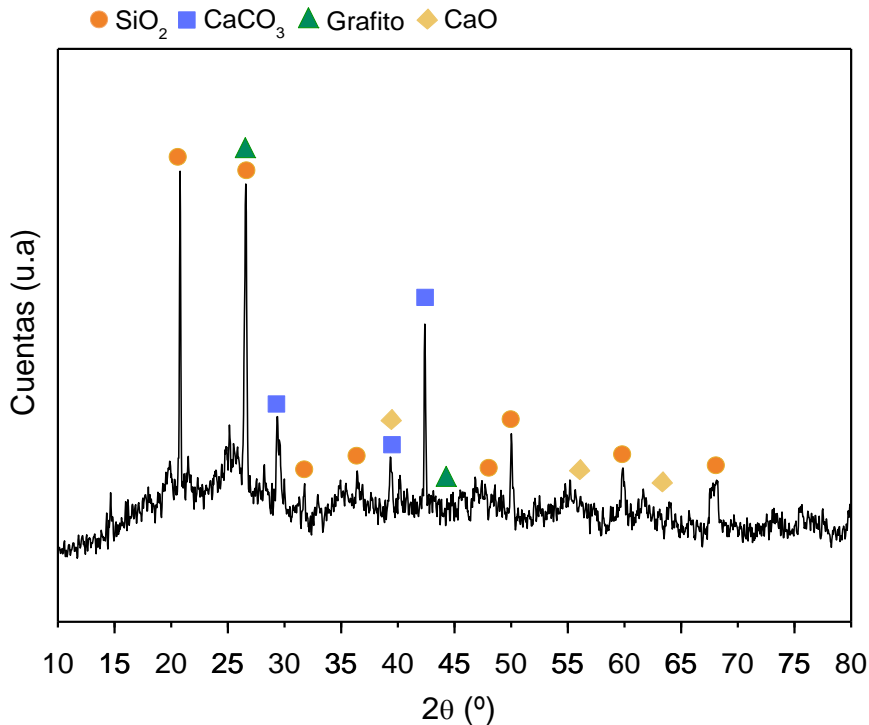


Figura 25: Análisis por DRX de la fracción sólida del fango de refinería.

El análisis de FRX realizado para la fracción sólida del fango determinó que el contenido total en metales de esta fracción es de un 39 %. Se realizó posteriormente un análisis elemental de la fracción sólida, determinando así que el 61 % de esta fracción corresponde a C y O principalmente con un 25,6 y un 19,5 % de representatividad. Por otro lado, esta fracción también contiene H (2 %), S (5,5 %) y N (0,8 %), y finalmente un 7,6 % de compuestos no detectados.

Los resultados de FRX y HCNS-O, hacen pensar, además, que los metales presentes en la fracción sólida pueden estar formando óxidos simples o mixtos, debido al contenido en oxígeno detectado. Mientras que el elevado contenido en carbono podría estar relacionado con algunas estructuras cristalinas o carbono amorfo, como se ha mencionado previamente en relación con los resultados de DRX (Figura 25).

Caracterización fraccionada del fango de refinería

En la Figura 26, se muestran los resultados de FTIR obtenidos, pudiendo observar las señales detectadas para diversos rangos de longitudes de onda (3600–3100, 2900–2700, 1750–1600, 1500–1300, and 1150-800 cm^{-1}), que permiten determinar la composición química de la fracción sólida. La señal presente a 3300 cm^{-1} se atribuye a la presencia de grupos hidroxilo (-OH), por lo que se relaciona con el contenido en agua o humedad que pueda contener la muestra. Por otro lado, las señales presentes a 2923 y 1450 cm^{-1} , se relacionan con las vibraciones de estiramiento producidas por los grupos $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$ de las cadenas alquílicas. Mientras que la señal a 1641 cm^{-1} se relaciona con la presencia de enlaces C-C de los grupos aromáticos, y las señales entre 1000 y 650 cm^{-1} corresponden a dobles enlaces C=O (Duan y col. 2018).

Por tanto, estos resultados permiten confirmar las conclusiones previas realizadas con respecto a los análisis de DRX, FRX e ICP-AES de la fracción sólida del fango. De manera que la fracción sólida está compuesta por una mezcla compleja de material inorgánico compuesto por óxidos mixtos y material orgánico compuesto por especies amorfas de carbono, además de contener algunos compuestos pesados adsorbidos en la superficie de las partículas sólidas, procedentes del propio fango de refinería, como alcanos o asfaltenos con largas cadenas de carbono (Duan y col. 2018).

Otros investigadores (Duan y col. 2018) han realizado la caracterización de la fracción sólida de un fango de refinería, reportando también una elevada concentración de material inorgánico, aunque su contenido en carbono es menor, debido a que la procedencia no es la misma. Siendo en su caso un fango procedente de un yacimiento petrolífero, en lugar de proceder del procesado o refino del petróleo.

Finalmente, otra de las características importantes de la fracción sólida del fango de refinería, es conocer cuáles son sus propiedades texturales, para lo que se ha determinado su superficie específica (S_{BET}), presentando un valor de $<1 \text{ m}^2/\text{g}$. Este valor evidencia la ausencia de porosidad en el material.

Resultados y Discusión

Caracterización fraccionada del fango de refinería

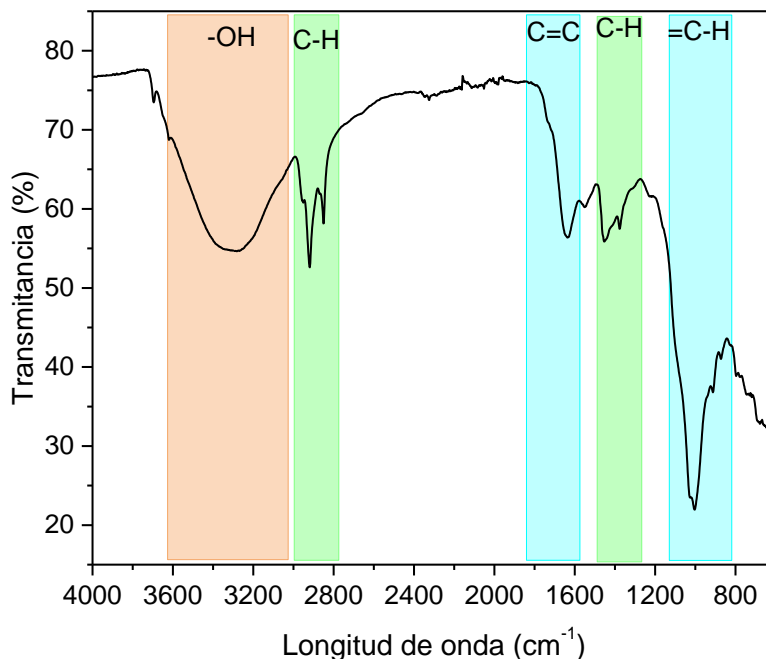


Figura 26: FTIR de la fracción sólida del fango de refinería.

5.1.3. Estrategias de valorización

Las actuales estrategias de gestión de los fangos de refinería se centran en la recuperación de los aceites o bien en la adecuada disposición final del fango, tal y como se ha mencionado en apartados anteriores de esta memoria.

Sin embargo, debido al fuerte compromiso medioambiental, surgen nuevas normativas legales más estrictas, por lo que la disposición final del residuo es menos aceptado y más caro, dificultando la aplicación de esta metodología de gestión de los fangos de refinería.

Por otro lado, los tratamientos de recuperación de aceites estudiados a día de hoy, están relacionados con un impacto elevado sobre el calentamiento global, ecotoxicidad y efectos adversos sobre la salud humana, según un estudio de análisis de ciclo de vida realizado por Hu y col. 2019. Por tanto, se hace necesario el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan gestionar los fangos de refinería, y al mismo tiempo reduzcan el impacto medioambiental.

Caracterización fraccionada del fango de refinería

En la actualidad, el fango de refinería procedente del separador API es tratado mediante un proceso de centrifugación con el objetivo de producir una separación de fases y así poder recuperar la fracción aceitosa del fango, aunque por el contrario la fracción acuosa y sólida son tratadas por un gestor externo (REPSOL 2016).

La caracterización fraccional del fango de refinería realizada en este trabajo ofrece información novedosa que permite proponer estrategias innovadoras y alternativas para su valorización dentro del marco de la Economía Circular y la Sostenibilidad. En la Figura 27, se muestran diferentes rutas o estrategias de valorización, planteadas tras realizar la adecuada caracterización del fango de refinería, y que se han explorado en el transcurso de la presente Tesis Doctoral.

En primer lugar, la estrategia 1 se centra en continuar con el actual tratamiento que se emplea para la gestión de los fangos de refinería. En esta estrategia, por tanto, se emplea el tratamiento de centrifugación para conseguir separar la fracción aceitosa y reutilizar ésta en refinería, pero con la novedosa alternativa de valorizar la fracción sólida, que actualmente es desechada. La fracción sólida, podría ser empleada para sintetizar materiales porosos como adsorbentes debido a su elevado contenido en carbono, u otros materiales como catalizadores sostenibles, debido a la concentración elevada de metales, principalmente Fe, de los fangos de refinería, que podrían ser empleados para diferentes aplicaciones, como se ha mencionado en apartados anteriores (2.5 Preparación de materiales carbonosos).

Otros autores, además, reportan la posibilidad de emplear también la fracción aceitosa para la síntesis de este tipo de materiales, debido a su elevada concentración en carbono, relacionada con los hidrocarburos que presentan (Wang y col. 2017b). Siendo ésta otra posibilidad de valorización de ambas fracciones.

De esta manera, la estrategia 1 permitiría la reutilización de la fracción aceitosa y la valorización de la fracción sólida que componen el fango de refinería, minimizando el actual impacto medioambiental y ofreciendo una oportunidad de generar productos de valor añadido.

Resultados y Discusión

Caracterización fraccionada del fango de refinería

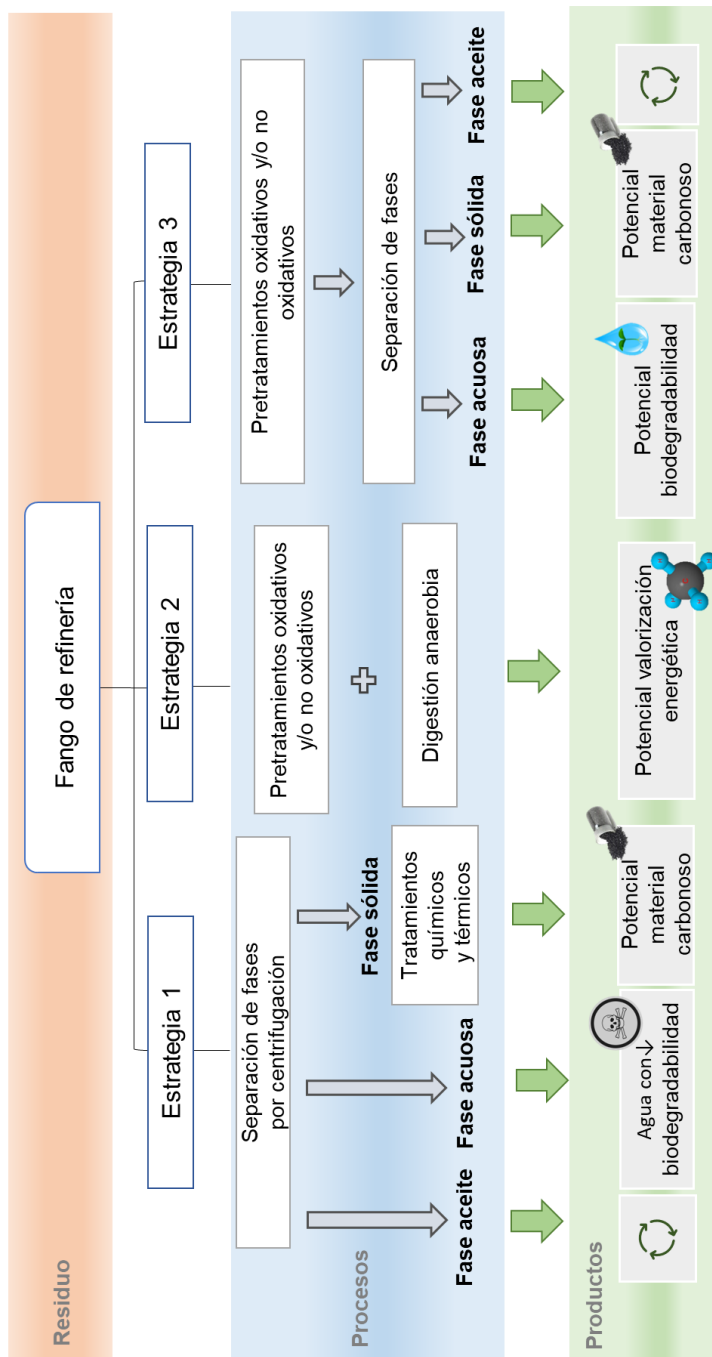


Figura 27: Esquema de potenciales estrategias de valorización para los fangos de refinería.

Caracterización fraccionada del fango de refinería

Sin embargo, esta estrategia, tiene un principal inconveniente, y es la gestión de la fracción acuosa. Esta fracción como se ha mencionado previamente presenta una baja biodegradabilidad por lo que se necesitaría aplicar diferentes tratamientos sobre esta fracción, o bien ser diluida con el resto de los efluentes generados en planta, pero sin posibilidad de ser valorizada. Además, el tratamiento de centrifugación supone elevados costes para la planta de refino por lo que no es una tecnología económicamente sostenible.

La estrategia 2 ofrece una nueva oportunidad de valorización integral del fango de refinería, siendo el objetivo principal de esta segunda estrategia valorizar el fango en su conjunto sin separación de fases, y al mismo tiempo proponer otras tecnologías alternativas técnica y económicamente viables. Además, esta estrategia tendría como objetivo la generación de energía a partir del fango de refinería, con el objetivo de sustituir parte de la energía obtenida a partir de combustibles fósiles.

Para ello, esta estrategia se basa en la aplicación de diferentes pretratamientos tanto no oxidativos como oxidativos, sobre el fango de refinería, junto con un proceso posterior de digestión anaerobia. Estos pretratamientos se plantean con el objetivo de transformar los productos no biodegradables en otros fácilmente biodegradables, y aplicar después un tratamiento de biometanización. Como se ha comentado previamente, el fango no produce metano y además inhibe su formación.

Estos pretratamientos permiten la formación hacia compuestos de bajo peso molecular como ácidos grasos volátiles, los cuales son fundamentales para un posterior tratamiento biológico de digestión anaerobia. Este proceso biológico, que permite la bio-digestión de compuestos orgánicos, ha sido aplicado a diferentes residuos como biomasa o fangos de depuradora, sin embargo su estudio con efluentes de refinería se ha visto limitado a aguas de diferente procedencia (Coates y col. 1996; Haritash y Kaushik 2009).

La hidrólisis térmica ha sido ampliamente estudiada y aplicada para el tratamiento de fangos de depuradora (Hii y col. 2014; Suárez-Iglesias y col. 2017), pero no ha llegado a aplicarse a fangos de refinería debido a la complejidad propia de estos fangos. Por tanto, la aplicación de este

Resultados y Discusión

Caracterización fraccionada del fango de refinería

tratamiento a los fangos de refinería podría ofrecer una nueva estrategia de reducción o minimización de este residuo.

Por otro lado, la oxidación húmeda permitiría, además, la biodegradación de compuestos orgánicos refractarios presentes en los fangos de refinería hacia otros de menor peso molecular, incrementando potencialmente su biodegradabilidad (Zhao y col. 2018). Así mismo, la oxidación avanzada tipo Fenton es otra de las tecnologías planteadas, siendo un tratamiento ya estudiado para este tipo de residuos (Farzadkia y col. 2014; Guo y col. 2014), el cual permitiría la oxidación de los HTP contenidos en los fangos de refinería en condiciones moderadas de presión y temperatura.

A pesar del escaso conocimiento que actualmente se tiene sobre la aplicación del tratamiento biológico de digestión anaerobia sobre los fangos de refinería (Haak y col. 2016; Lee y col. 2022), los resultados previamente comentados sobre la presencia biomarcadores de biodegradabilidad como pristano y fitano en la fracción aceitosa del fango, podrían ser una razonable propuesta de aplicación.

Estos resultados mostraban que el fango de refinería presentaba una ligera biodegradación, por lo que tras los pretratamientos planteados en la estrategia 1, esta biodegradabilidad podría ser mayor, favoreciendo así su posterior valorización mediante la generación de metano. Finalmente, el digestato remanente podría ser valorizado como *biochar* (Adhikari y col. 2018).

La estrategia 3 por último, plantea otra propuesta de valorización integral del fango de refinería, aunque dicha valorización se realiza de manera fraccional, proponiendo diferentes tratamientos de valorización para las fracciones presentes en el fango de refinería.

Como se ha observado en los resultados mostrados previamente, el contenido en DQOt (196 g/kg), NKT (2800 mg/kg) y P (7000 mg/kg) están atribuidos principalmente a las fracciones aceitosa y sólida. Sin embargo, la fracción acuosa se caracteriza por presentar bajas concentraciones de DQOs (1 g/L), N-NH₄⁺ (41 mg/L) o P-PO₄³⁻ (1 mg/L). Es por ello, que la aplicación de los pretratamientos permitiría no sólo una reducción del contenido en sólidos del fango (Tyagi y Lo 2013), sino, además, la solubilización de compuestos orgánicos hacia la fase acuosa.

Caracterización fraccionada del fango de refinería

Para ello, la estrategia 3, propone un pretratamiento previo del fango basado en los pretratamientos no oxidativos y oxidativos descritos en la estrategia 2, con el objetivo de generar la solubilización hacia la fase acuosa de compuestos de bajo peso molecular como ácidos grasos volátiles (ácido acético, fórmico, propiónico, etc.), contenido orgánico (DQOs, COT) y nutrientes (NKT, N-NH₄⁺ o P-PO₄³⁻). De manera que esta solubilización aumenta el contenido en carbono y nutrientes de la fracción acuosa del fango, y potencialmente mejoraría su biodegradabilidad para ser tratada mediante procesos biológicos convencionales.

Por otro lado, la aplicación de los pretratamientos puede permitir una mejora en la facilidad de separación de fases al destruir la emulsión de esta mezcla compleja y que pueda ser llevada a cabo por un proceso de separación sencillo y de bajo coste como es la sedimentación gravitatoria y evitar los elevados costes operativos y de inversión de la centrifugación. Este fenómeno sería debido a la mejora de la filtrabilidad o deshidratabilidad del fango tras aplicar estos pretratamientos, tal y como han descrito otros autores (Luck 1999; He y col. 2013)

La separación de las fracciones permitiría, por tanto, valorizar individualmente cada una de ellas, recirculando la fracción aceitosa hacia el esquema de refino ya que su contenido en hidrocarburos puede ser reutilizado. Por otro lado, la fracción acuosa con una mayor biodegradabilidad podría ser procesada en el tratamiento biológico convencional empleado en el esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería (Figura 3). Y finalmente, la fracción sólida resultante podría ser valorizada mediante la síntesis de materiales porosos los cuales pueden ser empleados en diferentes aplicaciones, siguiendo la metodología planteada en la estrategia 1.

Por tanto, esta última estrategia permitiría alcanzar una valorización integral del fango de refinería, a través de una novedosa metodología empleando tecnologías que permiten transformar el fango de refinería en una oportunidad de generar nuevos productos de valor añadido, y al mismo tiempo evitar el impacto medioambiental que actualmente la gestión del fango de refinería supone.

Resultados y Discusión

Caracterización fraccionada del fango de refinería

Finalmente, es importante destacar que actualmente existe una notable brecha entre los conocimientos reportados o descritos en bibliografía, y la aplicación real de estos tratamientos o tecnologías para la valorización de fangos de refinería. Por ello, es esencial llevar a cabo, estudios de viabilidad tecno-económica, para determinar y comparar sus ventajas, así como sus limitaciones y las oportunidades que ofrecen en su implementación. Sin embargo, la información sobre los costes de estas tecnologías es escasa, por lo que los métodos de evaluación de costes también deben tenerse en cuenta en el estudio de nuevas alternativas tecnológicas de valorización de fangos de refinería (Hu y col. 2019).

Por tanto, en este capítulo se ha evidenciado la relevancia y la gran importancia de realizar esta exhaustiva caracterización del fango de refinería, como un factor principal para proponer posteriormente estrategias de valorización, las cuales están íntimamente relacionadas con la composición del fango. Los resultados de este capítulo han sido publicados en Journal of Environmental Management 285 (2021) 112124.

**5.2. Valorización de la fase sólida:
Soportes catalíticos
y adsorbentes**

En la primera de las estrategias propuestas en la presente Tesis Doctoral, se plantea valorizar la fase sólida del fango, tras el tratamiento de centrifugación. La fase sólida del fango se caracteriza por tener un elevado contenido orgánico (45 % carbono) e inorgánico (34 % metales), lo que permite proponer la síntesis de materiales porosos con potenciales aplicaciones como catalizadores y adsorbentes. Se debe mencionar que estos datos obtenidos mediante análisis elemental y FRX de la fase sólida, corresponden a un segundo muestreo de fango de refinería, por lo que varían ligeramente con respecto a los mostrados en el capítulo anterior de la presente Tesis Doctoral.

Numerosos investigadores han explorado diferentes metodologías de síntesis de carbones activos a partir de residuos sólidos o semisólidos, como residuos de poda o fangos de depuradora, e incluso se ha comenzado a realizar dicha investigación aplicada a fangos de refinería (Mohammadi y Mirghaffari 2015; Wang y col. 2017b; Tian y col. 2021). Por tanto, en este capítulo se pretende realizar un estudio detallado de síntesis de materiales porosos empleando como materia prima la fase sólida contenida en los fangos de refinería, permitiendo su valorización en un producto de interés y minimizando su impacto medioambiental.

La metodología de síntesis empleada está basada en estudios previos desarrollados para esta fase sólida procedente de un fango de refinería, obteniendo prometedores resultados (Wang y col. 2017b). Por tanto, este

Resultados y Discusión

Valorización de la fase sólida: Soportes catalíticos y adsorbentes

estudio se ha empleado como punto de partida para la síntesis de nuevos materiales en la presente Tesis Doctoral. Este método de síntesis emplea KOH como agente activante y diferentes etapas (preoxidación, carbonización y activación) de síntesis (Figura 16 del procedimiento experimental).

Adicionalmente, en este trabajo se han estudiado y optimizado diferentes variables como la relación másica de agente activante y fase sólida (desde relación 0:1 hasta 3:1), y la ausencia o presencia de la etapa de preoxidación (420 °C en atmósfera estática de aire). Ambos parámetros se estudian con el objeto de determinar su influencia, y además evaluar el proceso de síntesis, de manera que este estudio permita reducir costes, eliminando o reduciendo alguna de estas variables.

5.2.1. Síntesis y caracterización de materiales porosos

La fase sólida del fango de refinería presenta inicialmente baja área superficial ($<1 \text{ m}^2/\text{g}$), por lo que su empleo directo como material poroso no es posible, haciendo necesario la aplicación de tratamientos termoquímicos sobre la fase sólida para mejorar sus propiedades (porosidad, superficie específica, grupos funcionales, etc.).

Existen diversos estudios previos que ya plantean la posibilidad de emplear esta fase sólida del residuo para la síntesis de diferentes materiales los cuales han sido utilizados para diferentes aplicaciones como superconductores en reacciones electroquímicas (Li y col. 2017) o carbones activados como adsorbentes para la eliminación de contaminantes (Tian y col. 2021) (Wang y col. 2017b). Así, se han sintetizado estos materiales mediante diferentes métodos físicos (aplicando elevada temperatura) y químicos (empleando agentes activantes). Es por ello por lo que esta estrategia 1 de la presente Tesis Doctoral, está centrada en la síntesis de materiales porosos con potenciales aplicaciones en catálisis o adsorción.

Tras establecer las condiciones de estudio para la síntesis de estos nuevos materiales, se realiza en primer lugar la determinación de su área superficial (S_{BET}), considerando este dato como uno de los principales resultados de caracterización, para su empleo como soportes catalíticos.

En la Figura 28 se muestran las isotermas obtenidas para los materiales sintetizados al aplicar las tres etapas de síntesis (preoxidación, carbonización y activación), y todas las relaciones KOH:sólido estudiadas, de manera que como se puede observar, todos los materiales sintetizados muestran isotermas de tipo IV mezcladas con tipo I, según la clasificación de la IUPAC, indicando así la presencia de mesoporos y microporos. Estos resultados han sido reportados también por otros autores, quienes obtienen similares isotermas de adsorción/desorción al sintetizar materiales utilizando como materia prima fango de refinería (Mohammadi y Mirghaffari 2015; Guritno y col. 2016; Wang y col. 2017b). Además, se observa un ciclo de histéresis tipo IV, lo que se suele relacionar con la formación de agregados de partículas de tipo placa, dando lugar a mesoporos estrechos en forma de hendidura (Mohammadi y Mirghaffari 2015).

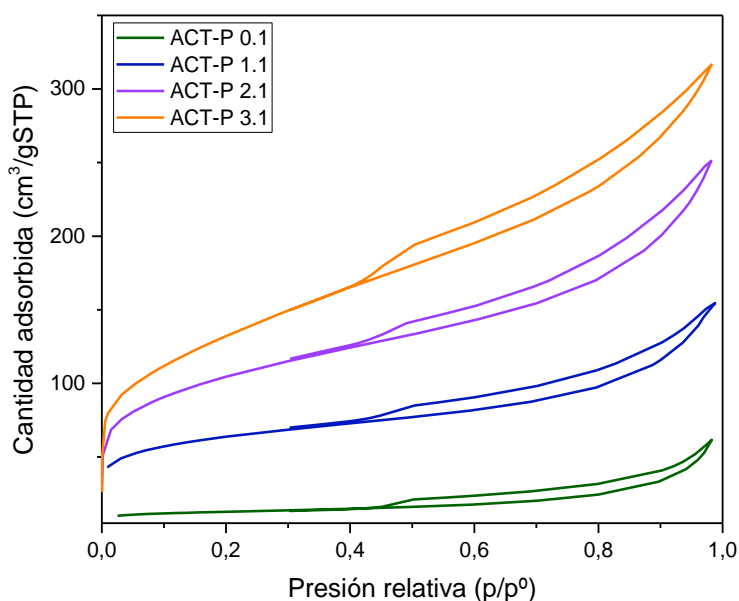


Figura 28: *Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno de los materiales sintetizados a partir de la fase sólida del fango de refinería, mediante diferentes relaciones KOH:sólido, con etapa de preoxidación.*

En la Tabla 18, se muestran los resultados de S_{BET} para los materiales sintetizados en presencia de la etapa de preoxidación, siguiendo la nomenclatura descrita previamente en la Tabla 11, del procedimiento experimental. Como se puede observar al emplear KOH como agente

Resultados y Discusión

Valorización de la fase sólida: Soportes catalíticos y adsorbentes

activante, la S_{BET} aumenta significativamente desde 40 m^2/g para el material sintetizado sólo con tratamiento térmico (ACT-P 0.1) hasta 519 m^2/g para el material ACT-P 3:1. Por tanto, el uso de KOH permite obtener nuevos materiales con superficies específicas mayores, lo que también es reportado por otros autores, quienes además indican su potencial para generar porosidad (Wong y col. 2018).

La Tabla 18 muestra el volumen total de poros (V_T), el volumen de microporos (V_μ), así como el volumen de mesoporos (V_m) presente en estos materiales sintetizados. El V_T está directamente relacionado con la S_{BET} , y por tanto con la formación de porosidad en el material, de manera que el V_T aumenta al emplear una mayor relación de KOH. La microporosidad de estos materiales aumenta significativamente al emplear una relación másica de KOH 1:1, desde 0,024 hasta 0,19 cm^3/g , mientras que un mayor aumento de agente activante genera una disminución del V_μ desde un 74 % hasta un 34 %, generando en su lugar una mayor mesoporosidad con un V_m , la cual aumenta desde un 26 % a un 66 %, presentando así una tendencia también reportada por otros autores (Lazaridis y col. 2017).

Tabla 18: Propiedades texturales de los materiales sintetizados con etapa de preoxidación a partir de la fase sólida del fango de refinería.

	S_{BET} (m^2/g)	V_T (cm^3/g)	V_μ (cm^3/g)	V_m (cm^3/g)	V_μ/V_T (%)	V_m/V_T (%)
ACT-P 0.1	40 ± 11	0,095	0,024	0,071	25	75
ACT-P 1.1	276 ± 73	0,25	0,19	0,066	74	26
ACT-P 2.1	358 ± 1	0,38	0,13	0,25	35	66
ACT-P 3.1	519 ± 70	0,49	0,17	0,32	34	66

Con el objetivo de disminuir el número de etapas en la síntesis, se realizó el mismo estudio pero sin etapa de preoxidación. La Figura 29, muestra las isotermas de adsorción y desorción de los materiales sintetizados sin aplicar la primera etapa de preoxidación, es decir, sólo se aplican las etapas de carbonización y activación. Las isotermas obtenidas también son de tipo IV

mezcladas con tipo I, relacionándose de nuevo con la presencia de mesoporos y microporos como se ha mencionado anteriormente para los materiales sintetizados con etapa de preoxidación. Por tanto, la presencia o ausencia de la etapa de preoxidación no produce cambios significativos en el tipo de isothermas obtenidas para ninguno de los materiales.

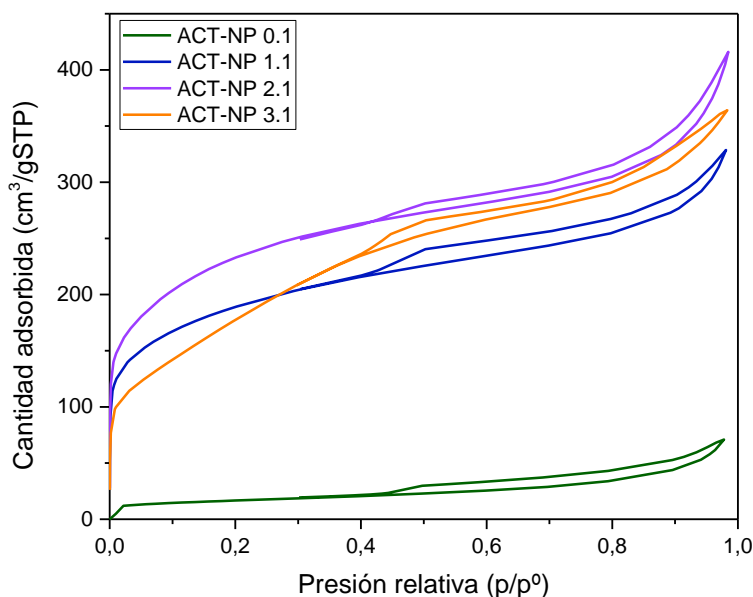


Figura 29: *Isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno de los materiales sintetizados a partir de la fase sólida del fango de refinería, mediante diferentes relaciones KOH:sólido, sin etapa de preoxidación.*

La Tabla 19 muestra los resultados de S_{BET} para los materiales sintetizados en ausencia de la etapa de preoxidación, siguiendo la nomenclatura descrita previamente en la Tabla 11 del procedimiento experimental. Al igual que ocurre con los materiales preoxidados, la S_{BET} aumenta con una mayor relación másica de KOH hasta $762 \text{ m}^2/\text{g}$, observando que la ausencia de la etapa de preoxidación permite obtener materiales con una S_{BET} superior para todas las relaciones de KOH estudiadas. Aunque esta mejora parece mostrar un máximo de S_{BET} al realizar la síntesis sin preoxidación, ya que como muestran los resultados, los valores de S_{BET} presentan tendencia a estabilizarse.

Resultados y Discusión

Valorización de la fase sólida: Soportes catalíticos y adsorbentes

Con respecto a la porosidad de estos materiales no preoxidados, la Tabla 19 también muestra el V_T , V_μ y V_m obtenido, generando un mayor V_T relacionado con la mayor S_{BET} obtenida. Estos materiales presentan una mayor mesoporosidad, aunque el V_m disminuye al emplear una relación de KOH elevada (3.1) desde un 75 % hasta un 37 %, incrementando por tanto su V_μ desde un 21 % hasta un 63 %.

Tabla 19: Propiedades texturales de los materiales sintetizados sin etapa de preoxidación a partir de la fase sólida del fango de refinería.

	S_{BET} (m^2/g)	V_T (cm^3/g)	V_μ (cm^3/g)	V_m (cm^3/g)	V_μ/V_T (%)	V_m/V_T (%)
ACT-NP 0.1	55 ± 6	0,11	0,027	0,082	24	76
ACT-NP 1.1	637 ± 4	0,50	0,11	0,39	21	79
ACT-NP 2.1	762 ± 43	0,61	0,15	0,46	24	76
ACT-NP 3.1	708 ± 56	0,59	0,37	0,22	63	37

De esta manera, la ausencia de etapa de preoxidación permite obtener materiales con una mayor S_{BET} , siendo la relación de KOH el principal factor para generar mayor porosidad y por tanto mayor V_T . Además, estos materiales sintetizados son principalmente mesoporosos, lo cual facilita el acceso de numerosas moléculas al interior de la matriz carbonosa de estos materiales (Sethia y Sayari 2016).

La combinación de meso y microporos en estos materiales resulta interesante y necesaria para algunas aplicaciones al considerar que los mesoporos pueden ser beneficiosos para transportar y adsorber moléculas adsorbidas más grandes, mientras que los microporos son esenciales para la activación de moléculas pequeñas (Lazaridis y col. 2017).

Con el objetivo de caracterizar de manera más exhaustiva estos materiales, se determinó también su contenido en metales y carbono, ya que estos son los principales componentes que conforman la fase sólida inicial procedente del fango de refinería, y que pueden afectar fundamentalmente a su aplicación catalítica. Para conocer su composición, por tanto, se analizaron

todos los materiales sintetizados mediante análisis elemental y FRX, mostrando estos resultados en la Tabla 20 y Tabla 21 para los materiales preoxidados y no preoxidados, respetivamente.

El sólido inicial procedente del fango de refinería presenta inicialmente un elevado contenido en carbono, con un 45 %, así como de metales, con un 34 %. En la Tabla 20 se puede observar que el contenido en metales no presenta una variación notable sobre su contenido, presentando un contenido entre un 34 y un 39 %, de manera que el procedimiento de síntesis (incluyendo etapa de preoxidación) no produce la pérdida de estos metales, ya que el lavado se realiza con agua y por tanto no se produce su lixiviación.

Sin embargo, el contenido en carbono del material sí se ve afectado debido a su oxidación tanto física al aplicar la etapa de preoxidación, como química, al emplear KOH como agente oxidante. Observando una reducción creciente de su contenido en C desde un 38 % hasta un 20 %. Al mismo tiempo, se puede observar que el porcentaje de O presente en estos materiales se ve aumentado pudiendo estar presente en estos materiales como compuestos oxigenados de carbono o bien como óxidos metálicos.

Tabla 20: Análisis elemental y FRX del sólido inicial del fango de refinería y los materiales sintetizados a partir de la fase sólida del fango de refinería mediante diferentes relaciones KOH:sólido con etapa de preoxidación.

	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)	Metales (%)
Fase sólida inicial	1,3	45	4,5	5,0	7,5	34,1
ACT-P 0.1	0,4	38	0,4	5,7	15,8	39,6
ACT-P 1.1	0,2	28	1,2	1,5	34,8	34,6
ACT-P 2.1	0,1	22	1,3	2	40,0	34,6
ACT-P 3.1	0,04	20	1,3	0,9	40,3	37,5

Resultados y Discusión

Valorización de la fase sólida: Soportes catalíticos y adsorbentes

La Tabla 21 muestra estos resultados para los materiales no preoxidados, pudiendo observar cómo el contenido en metales determinado por FRX tampoco varía significativamente para este método de síntesis, presentando un contenido entre un 30 % y un 39 %, con respecto a un 34 % inicial.

El contenido en carbono de estos materiales no preoxidados muestra una tendencia a decrecer al emplear una mayor relación másica de KOH, disminuyendo su contenido desde un 40 % (ACT-NP 0.1) hasta un 24% (ACT-NP 3.1), en este caso, por único efecto de la oxidación química, ya que no se aplica la etapa de preoxidación, pudiendo concluir que este factor es el que afecta mayoritariamente a la pérdida de C, en comparación con los resultados de los materiales preoxidados mostrados en la Tabla 20, los cuales muestran una pérdida similar.

De nuevo, el porcentaje de O presente en los materiales no preoxidados aumenta significativamente, por tanto, debido al uso de KOH como agente activante, generado así la formación de compuestos oxigenados de carbono o bien de óxidos metálicos.

Tabla 21: Análisis elemental y FRX del sólido inicial del fango de refinería y los materiales sintetizados a partir de la fase sólida del fango de refinería mediante diferentes relaciones KOH:sólido sin etapa de preoxidación.

	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)	Metales (%)
Fase sólida inicial	1,3	45	4,5	5,0	7,5	34,1
ACT-NP 0.1	0,5	40	0,2	7,3	5,5	38,7
ACT-NP 1.1	0	30	1,2	0,6	37,7	30,5
ACT-NP 2.1	0	28	1,1	1,5	32,2	37,5
ACT-NP 3.1	0	24	0,9	1,2	43,7	29,8

Por otro lado, el contenido en N, S y H también mostrados en la Tabla 20 y Tabla 21 mediante análisis elemental, los cuales, representan una mínima parte de estos materiales, sufren una disminución de su contenido hasta prácticamente una concentración despreciable al aumentar la oxidación de los materiales, debido al aumento del contenido en O. Este efecto es reportado por otros autores, quienes atribuyen este fenómeno principalmente a la temperatura (Sethia y Sayari 2015).

Cómo se ha mencionado, el contenido en metales determinado mediante FRX, tanto de la fase sólida inicial, así como de los materiales sintetizados, representa una parte significativa del contenido total de éstos. Por ello, se hace necesario conocer el tipo de metales que estos materiales contienen, ya que pueden ser de gran interés para posteriores aplicaciones.

Cómo se ha mostrado previamente, el análisis de FRX de la fase sólida inicial, refleja un 16 % de contenido en Fe, seguido de S (5 %), Ca (3 %), Si (2,8 %) y Zn (2,6 %). Por lo que, tras la síntesis de los diferentes materiales porosos, se realiza de nuevo este análisis con el objetivo de conocer cómo varía el contenido de estos metales. Los resultados obtenidos muestran cómo el Fe sigue siendo el metal principalmente presente en estos materiales, representando entre un 16 y 19% para todos los materiales sintetizados, seguido de otros metales como Ca o Al, aunque en concentraciones mucho menores.

Por tanto, el tratamiento o metodología de síntesis aplicada a la fase sólida del fango de refinería, ha demostrado mejorar sus propiedades texturales, favoreciendo la formación de porosidad en el material y por tanto aumentando su S_{BET} . Es por ello, que, tras el análisis de estos resultados previamente mostrados, es necesario determinar si estos nuevos materiales sintetizados presentan mejoras en su cristalinidad mediante su análisis por DRX. Inicialmente, la fase sólida del fango de refinería presentaba una baja cristalinidad, mostrando un difractograma propio de un sólido amorfo. En la Figura 30, puede observarse de nuevo este difractograma de la fase sólida inicial comparado con los difractogramas obtenidos para los materiales sintetizados con (a) y sin etapa de preoxidación (b), respectivamente.

Resultados y Discusión

Valorización de la fase sólida: Soportes catalíticos y adsorbentes

La fase sólida inicial presenta una mezcla compleja de óxidos metálicos y estructuras amorfas de carbono, siendo posible distinguir picos asociados a la señal de difracción de SiO_2 (26°) o de CaCO_3 (29°). Sin embargo, los compuestos presentes en estos difractogramas muestran una mayor cristalinidad al aumentar la relación de KOH empleada, de manera que en los difractogramas puede observarse la formación de picos más definidos. Además, la ausencia de la etapa de preoxidación muestra una mayor cristalinidad, incluso al emplear menores cantidades de KOH, mostrando así difractogramas con señales más definidas, en comparación con los obtenidos para los materiales sintetizados con etapa de preoxidación usando la misma relación másica de agente activador.

Los difractogramas de los materiales sintetizados (Figura 30) muestran cambios en su estructura, los cuales son más evidentes progresivamente se aumenta la relación másica de KOH, de manera que las señales asociadas a SiO_2 (26°) desaparecen, probablemente formándose una fase amorfa de SiO_2 , mientras que aparecen picos más definidos característicos de α -Fe a $44,3^\circ$, $64,1^\circ$ y $82,1^\circ$ asociados con los planos (220), (321) y (332) de este metal (Wen y col. 2012). Las señales de difracción entre 36° y 87° se corresponden con picos característicos del Fe_3C (Wu y col. 2011).

Sin embargo, no se observan picos característicos de C, de manera que estos resultados no ofrecen una información precisa sobre la estructura carbonosa de los materiales sintetizados, la cual se ha detectado previamente mediante análisis elemental, posiblemente debido a su estructura amorfa.

Para finalizar se caracterizan los centros básicos superficiales presentes en estos materiales (Cazetta y col. 2011). Esta metodología se emplea también para la determinación de grupos ácidos, aunque en este estudio los resultados obtenidos no fueron concluyentes debido a la presencia de interferencias que impiden su correcta determinación (Tsechansky y Graber 2014).

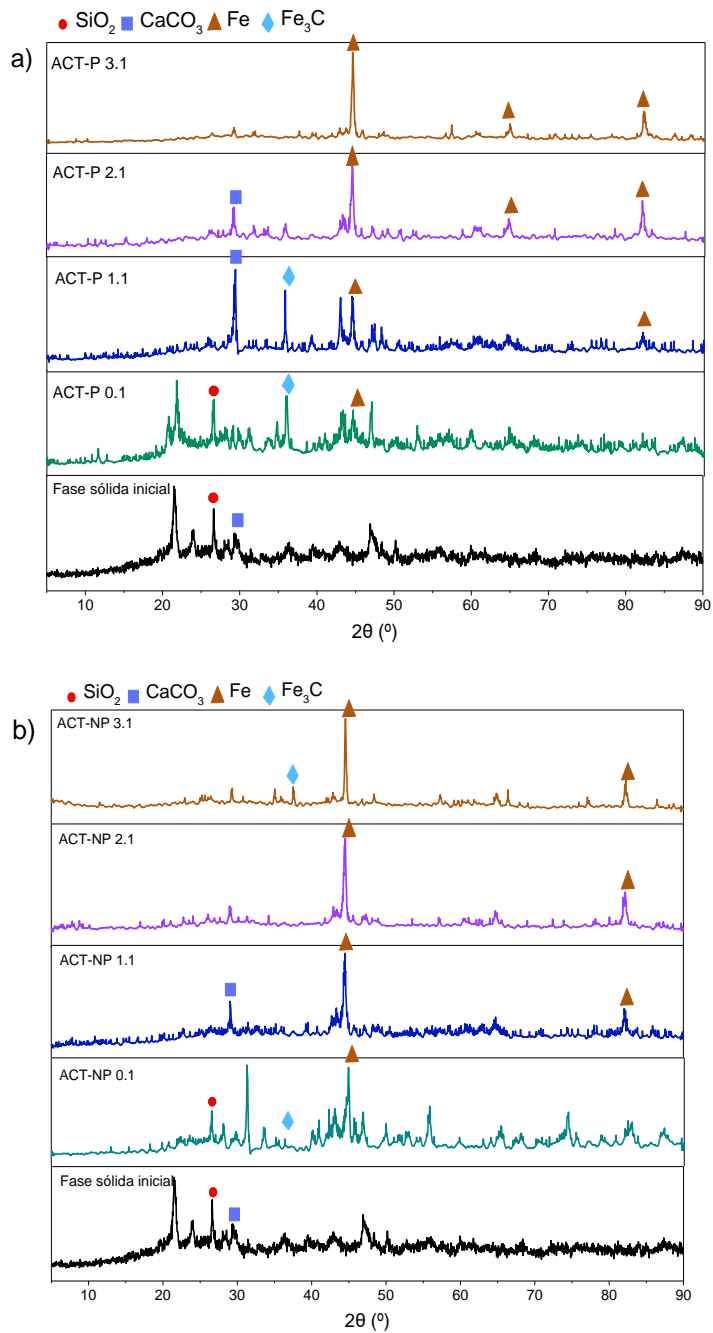


Figura 30: Análisis DRX de los materiales sintetizados a partir de la fase sólida del fango de refinería, mediante diferentes relaciones KOH:sólido con etapa de preoxidación (a) y sin etapa de preoxidación (b).

Resultados y Discusión

Valorización de la fase sólida: Soportes catalíticos y adsorbentes

Los resultados se muestran en la Figura 31. Es posible observar, tanto para los materiales preoxidados y sin preoxidar, cómo una mayor relación másica de KOH genera una mayor cantidad de grupos básicos en la superficie de los materiales sintetizados, posiblemente debido a la presencia de centros básicos de Lewis, así como otros grupos funcionales que contienen oxígeno como estructuras de tipo carbonilo o quinonas (Santiago y col. 2005; Cazetta y col. 2011; Nicolae y col. 2021).

Además, estos resultados muestran que son los materiales preoxidados los que presentan una mayor basicidad al emplear KOH como agente activante, debido a que la etapa de preoxidación da lugar a un mayor contenido de grupos oxigenados básicos.

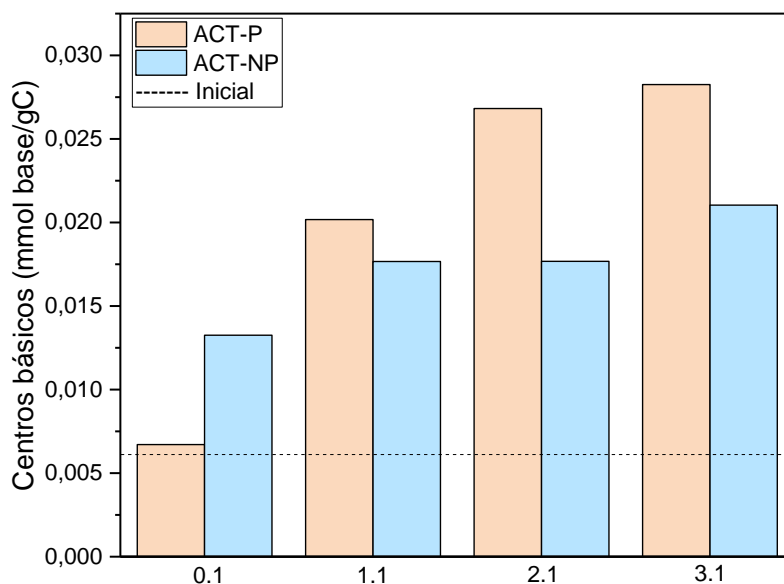


Figura 31: Centros básicos de los materiales sintetizados a partir de la fase sólida del fango de refinera, mediante diferentes relaciones KOH:sólido con etapa de preoxidación (ACT-P) y sin etapa de preoxidación (ACT-NP).

Por tanto, tras el estudio del método de síntesis planteado para la preparación de estos nuevos materiales a partir de la fase sólida del fango de refinera, y los resultados de caracterización previamente mostrados, se puede concluir que la fase sólida del fango de refinera presenta un elevado potencial, el cual permite valorizar esta fracción del fango de refinera para

la producción de nuevos materiales carbonosos, los cuales presentan unas interesantes características, en cuanto a superficie específica y contenido metálico fundamentalmente. Es por ello, que tras este estudio y en base a los prometedores resultados obtenidos, se plantea la aplicación catalítica y en adsorción de estos nuevos materiales porosos.

5.2.2. Aplicación como soportes catalíticos

Tras la síntesis y caracterización de los materiales porosos a partir de la fase sólida del fango de refinería, se propone emplear estos materiales como soportes catalíticos. Para ello, en este estudio se emplearán como catalizadores en reacciones de oxidación húmeda catalítica, con el objetivo de tratar un agua residual procedente de refinería, en concreto, de la unidad de cáusticos agotados. De esta manera, esta estrategia de valorización de estos nuevos materiales porosos permitiría su integración de nuevo en refinería para el tratamiento de otros efluentes residuales, quedando así dentro del concepto de Economía Circular.

Los ensayos de oxidación húmeda catalítica se realizan a una temperatura de 200 °C y una presión de 50 bar de aire, empleando todos los materiales previamente sintetizados. La Figura 32 a), muestra la eliminación de DQOs en los ensayos de oxidación húmeda catalítica realizados empleando los materiales ACT-P 0.1 – 3.1, es decir, aquellos sintetizados con etapa de preoxidación y con relación de KOH desde 0:1 hasta 3:1.

Cómo se puede observar de estos resultados, la capacidad de eliminación de DQOs alcanzada es muy similar para todos los ensayos de oxidación húmeda catalítica, empleando los materiales sintetizados, ACT-P 0.1 – 3.1, mostrando una eliminación máxima de entre el 48 % y el 53 % a las 4 horas de reacción, lo que indicaría que la formación de una mayor porosidad en los materiales, y por tanto una mayor S_{BET} , no afecta de manera significativa a la actividad catalítica de estos materiales, presentando valores similares en su capacidad de eliminación de DQOs, en estos ensayos catalíticos. Sin embargo, de entre los ensayos realizados, es el material poroso ACT-P 1.1, el que presenta una capacidad de eliminación ligeramente superior en comparación con el resto de los materiales estudiados.

Estos ensayos de oxidación húmeda catalítica se realizan también con los materiales porosos ACT-NP 0.1 – 3.1, aquellos sintetizados sin etapa de

Resultados y Discusión

Valorización de la fase sólida: Soportes catalíticos y adsorbentes

preoxidación y con relaciones másicas de KOH:sólido desde 0:1 hasta 3:1, con el objetivo de evaluar su capacidad de eliminación de DQOs, sobre este agua residual de refinería. Estos resultados se muestran en la Figura 32 b), mostrando para los materiales carbonosos sintetizados sin etapa de preoxidación, una mayor capacidad de eliminación de DQOs. Los materiales ACT-NP permiten alcanzar una eliminación máxima entre un 60 % y un 64 %, excepto el material ACT-NP 0.1, que muestra una capacidad de eliminación notablemente menor.

Cabe destacar que tras estos ensayos de oxidación húmeda catalítica empleando los materiales tanto preoxidados como sin preoxidar, se produce un cambio del pH del agua residual, disminuyendo hasta valores de entre 7 y 6, partiendo inicialmente de un valor de 10, siendo el agua tratada de elevada basicidad inicialmente.

Además, estos ensayos de oxidación húmeda catalítica son comparados con la eliminación de DQOs alcanzada al realizar en primer lugar una oxidación húmeda no catalítica (OH) en las mismas condiciones de temperatura y presión, y en segundo lugar realizando los ensayos de oxidación húmeda catalítica empleando la fase sólida del fango sin tratamiento termoquímico (OHC 0). Como se puede observar en la Figura 33, la eliminación de DQOs es inferior en estas reacciones que, en el proceso de oxidación húmeda empleando como catalizadores los materiales porosos sintetizados mediante tratamiento termoquímico. Además, el ensayo "OHC 0" muestra cómo la eliminación de DQOs disminuye con respecto al ensayo "OH", alcanzando un 30 % de eliminación como máximo, por lo que posiblemente esta fase sólida inicial además de ser menos activa podría producir solubilización de materia orgánica al agua de refinería, aumentando así su DQOs, y disminuyendo así su rendimiento de eliminación de DQOs. Mostrando de esta manera, la poca estabilidad del sólido inicial sin tratar, siendo necesario aplicar la metodología de síntesis para obtener materiales viables para su uso como soportes catalíticos.

Además, en la Figura 33 también se muestran los resultados de una reacción de oxidación húmeda catalítica empleando como catalizador un carbón activado comercial (OHC-NORIT), el cual presenta una elevada S_{BET} (1000 m²/g), con el objetivo de comprobar el efecto del S_{BET} . La eliminación

de DQOs alcanzada por el carbón comercial NORIT (51 %) se encuentra dentro del rango de los materiales sintetizados en el presente trabajo.

Además, estos resultados obtenidos para los ensayos de OH, OHC 0 y OHC-NORIT, son comparados con los resultados de OHC mostrados en las Figuras 32 a) y b), de manera que los materiales no preoxidados (ACT-NP 0.1 - 3.1) presentan una mayor eliminación de DQOs, siendo esta diferencia más evidente para estos materiales. Por tanto, estos resultados demuestran la aplicabilidad de estos nuevos materiales sintetizados como soportes catalíticos en estos ensayos de oxidación húmeda catalítica, mostrando una capacidad máxima de eliminación de DQOs del 60 – 64 %, al emplear los materiales sintetizados sin etapa de preoxidación, y de un 48 – 53 %, al emplear los materiales sintetizados con etapa de preoxidación. Los materiales ACT-P 1.1 y ACT-NP 1.1 (ambos con una relación KOH:sólido de 1:1, con y sin etapa de preoxidación respectivamente), son los que presentan unas mejores propiedades para su aplicación como catalizadores en procesos de oxidación húmeda catalítica, ya que la capacidad catalítica de estos materiales no se ve significativamente afectada por la relación de KOH empleada, obteniendo así eliminación de DQOs similares al emplear una relación de 1:1, 2:1 o 3:1. Por tanto, se debe seleccionar un material con elevada capacidad de eliminación de DQOs, y al mismo tiempo cuyo método de síntesis implique menores costes económicos, siendo en este caso los materiales sintetizados con una relación 1:1 de KOH:sólido.

Estos resultados se muestran en la Figura 34, de manera que es posible comparar la actividad catalítica de ambos materiales seleccionados como óptimos (ACT-P 1.1 y ACT-NP 1.1). Por tanto, estos resultados obtenidos en relación con la aplicación de estos nuevos materiales como soportes catalíticos demuestran en primer lugar, la viabilidad del método de síntesis estudiado, el cual permite obtener materiales con propiedades texturales mejoradas, de manera que se permite transformar la fase sólida inicial del fango de refinería en nuevos materiales con potenciales aplicaciones. Y, en segundo lugar, los ensayos de oxidación húmeda catalítica demuestran esta aplicabilidad de los nuevos materiales sintetizados como catalizadores para la eliminación de DQOs de un agua residual de refinería, obteniendo elevados rendimientos incluso superiores a los alcanzados al emplear un carbón comercial.

Resultados y Discusión

Valorización de la fase sólida: Soportes catalíticos y adsorbentes

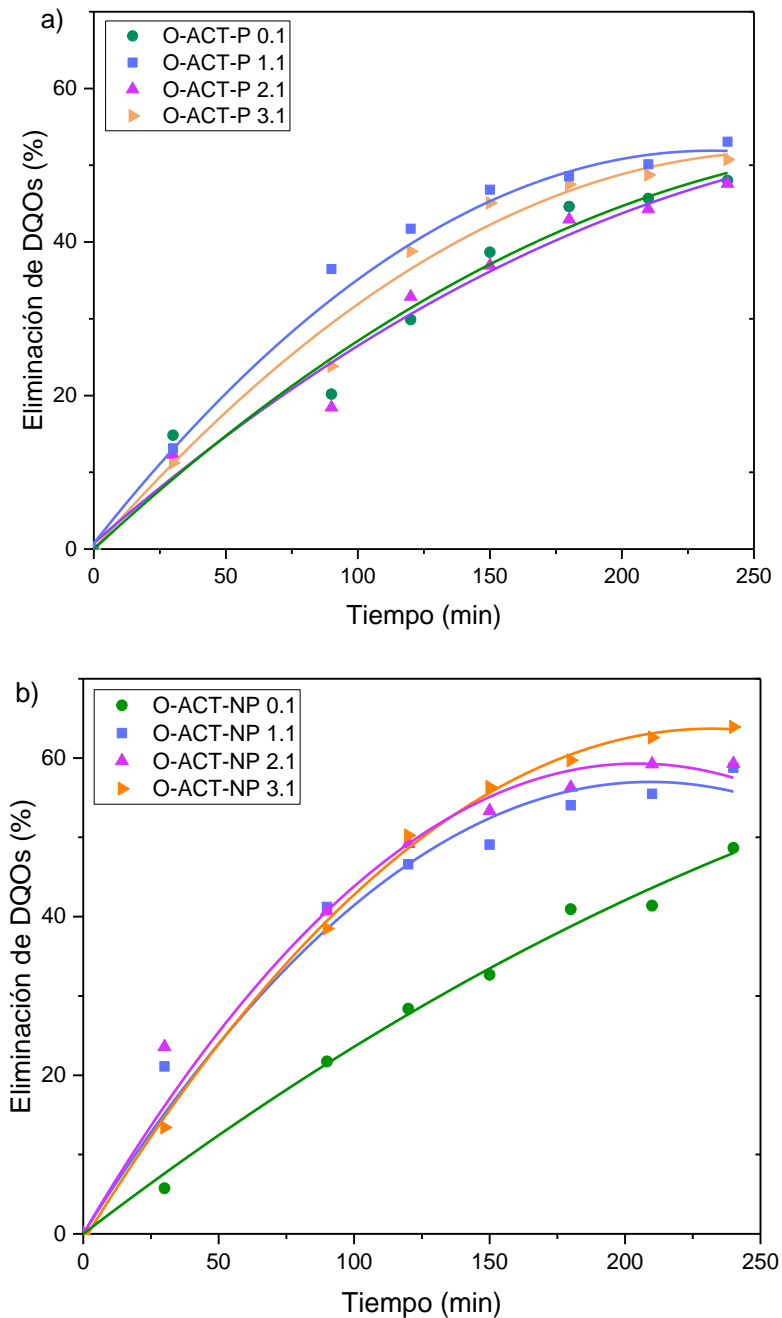


Figura 32: Ensayos de oxidación húmeda catalítica empleando los materiales sintetizados a partir de la fase sólida del fango de refinería mediante diferentes relaciones KOH:sólido y con etapa de preoxidación (a) y sin etapa de preoxidación (b).

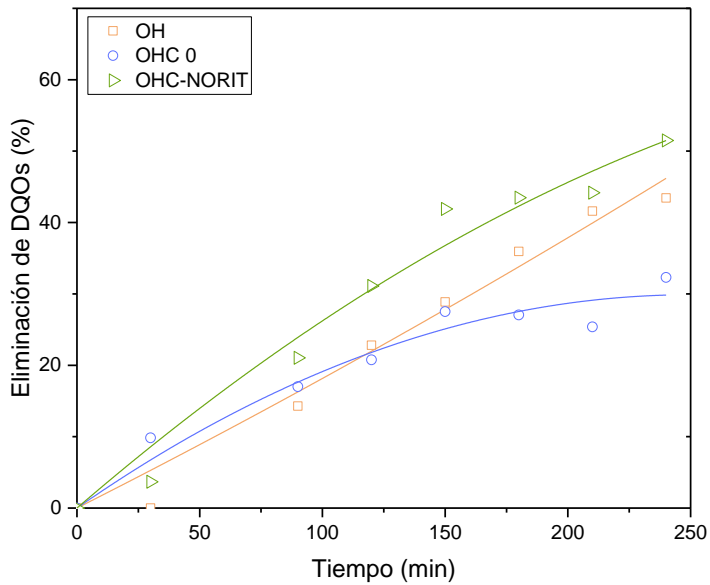


Figura 33: Ensayos de oxidación húmeda (OH) y oxidación húmeda catalítica empleando como catalizadores la fase sólida inicial (OHC 0) y un carbón comercial (OHC-NORIT).

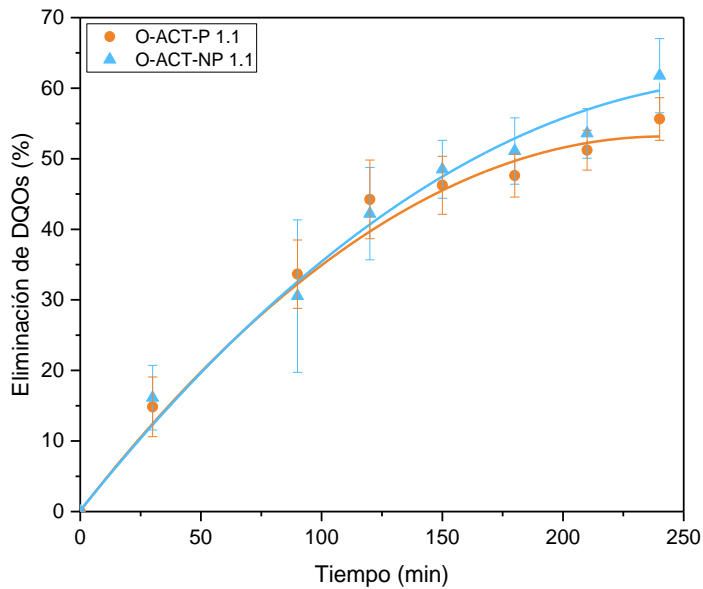


Figura 34: Ensayos de oxidación húmeda catalítica empleando los materiales ACT-P y ACT-NP 1.1.

Resultados y Discusión

Valorización de la fase sólida: Soportes catalíticos y adsorbentes

La eliminación de DQOs para el agua residual industrial tratada mediante las reacciones de oxidación húmeda catalítica, es un factor de gran relevancia ya que determina la capacidad catalítica de estos materiales. Sin embargo, es también importante determinar las características del efluente obtenido, ya que esta eliminación de DQOs, debe traducirse en una mejora de sus propiedades.

Es por ello, que, tras el estudio de estos ensayos de oxidación húmeda catalítica, los cuales muestran estos positivos resultados, demostrando la aplicabilidad de estos materiales como soportes catalíticos, a continuación, se evalúa la biodegradabilidad del agua residual de refinería tanto inicialmente como tras los ensayos de oxidación húmeda catalítica, y la estabilidad de estos materiales en diferentes ciclos catalíticos.

En primer lugar, se ha realizado la evaluación de la biodegradabilidad de este efluente acuoso, mediante test de respirometría. En la Tabla 22, se muestran estos resultados, pudiendo observar cómo el agua residual de refinería presenta una baja biodegradabilidad (31 %), debido a su contenido en compuestos procedentes del proceso de refinado de petróleo, mientras que, tras la aplicación del tratamiento de oxidación húmeda catalítica se permite aumentar su biodegradabilidad hasta un 77 % utilizando como catalizador el material ACT-P 1.1 y un 84 %, utilizando como catalizador el material ACT-NP 1.1. Este aumento de la biodegradabilidad es, por tanto, superior al emplear el material no preoxidado.

Por tanto, estos resultados confirman la eliminación o bien degradación de los compuestos contenidos en el agua residual de refinería, hasta obtener un efluente con propiedades mejoradas que permitiría su tratamiento en el esquema de tratamiento de aguas mediante un proceso biológico convencional aplicado actualmente en refinería.

Además, estos resultados muestran como la biodegradabilidad del agua residual de refinería, no varía de la original tras aplicar un tratamiento de oxidación húmeda no catalítico, con un 43 % de biodegradabilidad, al igual que en presencia de la fase sólida de fango sin tratar (OHC 0), con un 39 % de biodegradabilidad, reflejando por tanto, la efectividad de los materiales sintetizados como catalizadores para la eliminación del contenido en DQO del agua de refinería hacia compuestos más biodegradables.

Tabla 22: Biodegradabilidad del agua residual de refinerías tras los ensayos de oxidación húmeda.

Reacción	Biodegradabilidad (%)
Agua residual	31 ± 5
OH	43 ± 9
OHC 0	39 ± 2
O-ACT-P 1.1	77 ± 2
O-ACT-NP 1.1	84 ± 3

En segundo lugar, el estudio de la estabilidad de los materiales es fundamental (Levec y Pintar 2007), para determinar si es posible utilizarlos de nuevo en reacción, es decir, si se produce o no la desactivación de los materiales, además de comprobar si su estructura se ve modificada o no tras su uso.

Para el estudio de la estabilidad de los materiales ACT-P 1.1 y ACT-NP 1.1 seleccionados como óptimos para los ensayos de OHC, se realizan de nuevo estos ensayos utilizando el material en varios ciclos catalíticos. Estos resultados se muestran en las Figura 35 a) y b).

Como se puede observar, en ambos casos, el rendimiento de eliminación de DQOs para los ensayos de O-ACT-P 1.1 y O-ACT-NP 1.1, continúa siendo prácticamente el mismo tras realizar tres ciclos catalíticos, lo que demuestra la estabilidad de estos materiales, en el proceso de oxidación húmeda catalítica. Sin embargo, se debe mencionar, que, aunque la eliminación de DQO final alcanzada es prácticamente igual tras los ciclos catalíticos estudiados, en el caso del material preoxidado, ACT-P 1.1 (Figura 35 a)) esta capacidad de eliminación es inferior durante las primeras 2 horas de reacción. Este fenómeno, sin embargo, no es tan significativo para el material no preoxidado ACT-NP 1.1, el cual presenta una eliminación de DQO muy similar para todos los ciclos catalíticos y todos los tiempos de

Resultados y Discusión

Valorización de la fase sólida: Soportes catalíticos y adsorbentes

reacción, demostrando así una mayor estabilidad en comparación con el material preoxidado ACT-P 1.1.

Con el objetivo de estudiar el motivo de la desactivación de este material, se realizó su caracterización mediante DRX, mostrado en la Figura 36 a) y b). Estos difractogramas muestran cambios en la estructura de ambos materiales tras los ciclos catalíticos, produciéndose el desplazamiento de las difracciones principales. En la Figura 36 a) se puede observar una reducción de la señal a 29° asociada con la presencia de CaCO_3 , al igual que la señal situada a 36° correspondiente a Fe_3C . Al mismo tiempo es posible observar una reducción de su cristalinidad, apareciendo un mayor número de señales de baja intensidad. Por otro lado, en la Figura 36 b) se observa también la pérdida de la señal a 29° de CaCO_3 , aunque a diferencia del material preoxidado, este no presenta cambios tan notables en su cristalinidad, y, por tanto, presentando cambios menos significativos en su estructura tras los ciclos catalíticos.

Por tanto, estos cambios son más significativos para el material preoxidado ACT-P 1.1, confirmando así una menor estabilidad tras los ciclos catalíticos, en comparación con el material ACT-NP 1.1, el cual presenta una mayor estabilidad en su estructura.

Por otro lado, otro de los motivos de la desactivación de los materiales puede estar relacionado con la lixiviación de los metales que contiene, ya que al perder parte de su fase activa su capacidad catalítica puede verse reducida.

Por ello, tras los ensayos de oxidación húmeda catalítica empleando los materiales ACT-P 1.1 y ACT-NP 1.1, se ha evaluado su estabilidad mediante el análisis del contenido en metales del agua residual de refinería, tanto inicialmente como tras estas reacciones.

El agua residual de refinería presenta inicialmente un elevado contenido en K principalmente, con una concentración de 195 mg/L, seguido de otros metales como Si (29 mg/L), Ca (8 mg/L) o Al (4,5 mg/L). Tras realizar los ensayos de O-ACT-P 1.1 y O-ACT-NP 1.1, no se produce la lixiviación de metales activos como el Fe hacia el agua residual de refinería, a pesar de ser este el metal en mayor concentración presente en ambos materiales.

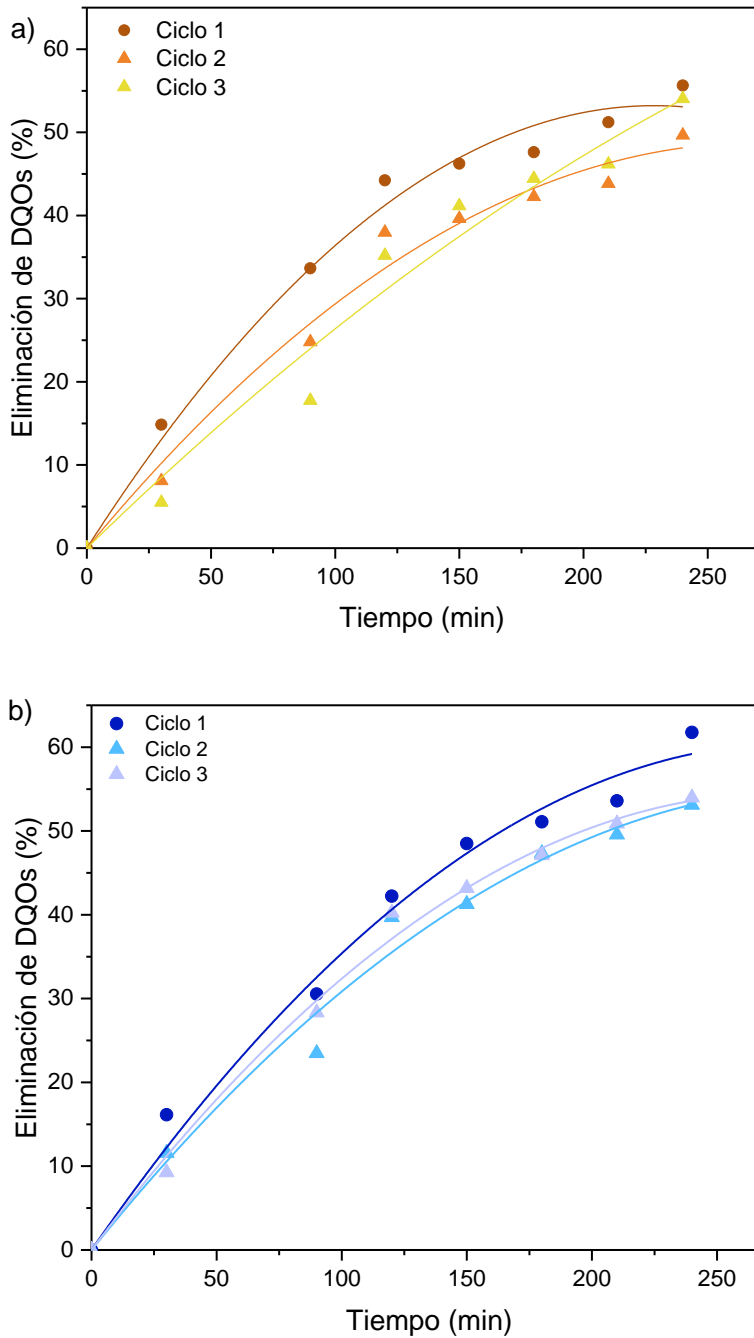


Figura 35: Ciclos catalíticos de los materiales ACT-P 1.1(a) y ACT-NP 1.1 (b).

Resultados y Discusión

Valorización de la fase sólida: Soportes catalíticos y adsorbentes

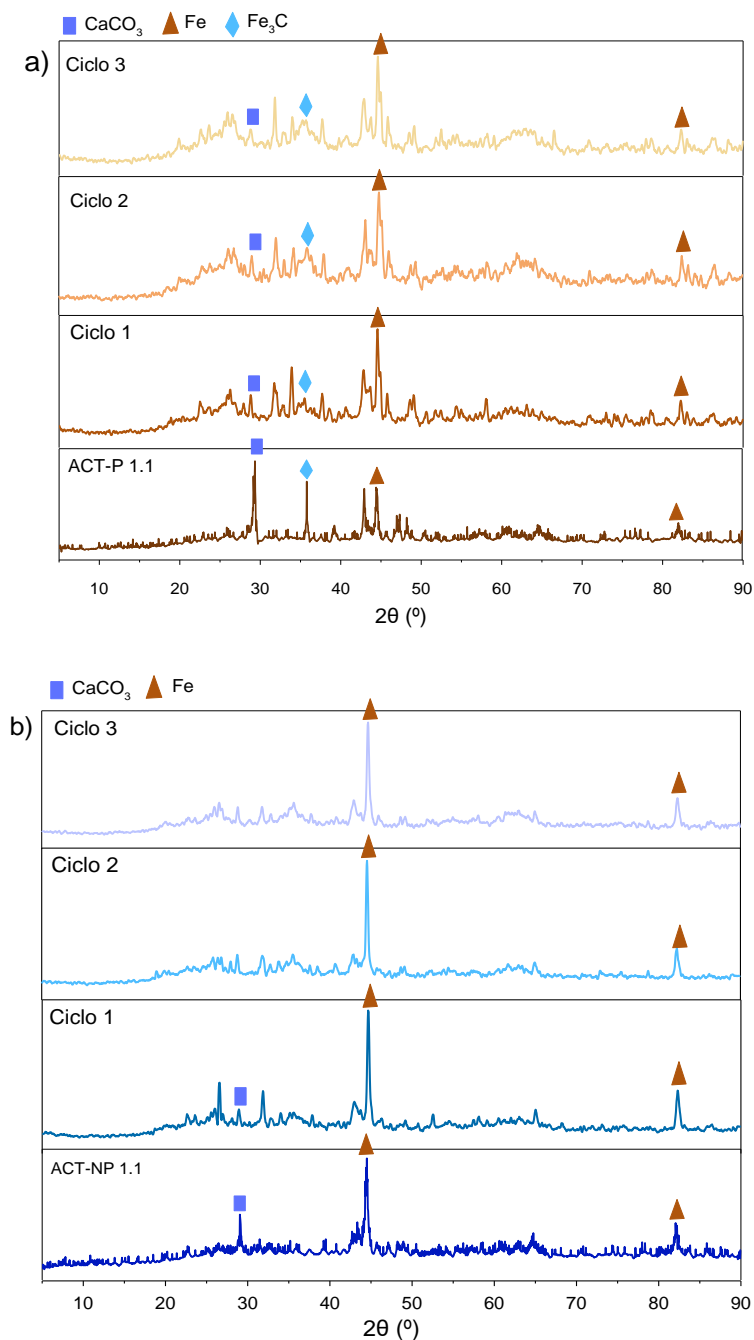


Figura 36: Análisis DRX de los materiales ACT-P 1.1 (a) y ACT-NP 1.1 (b) inicialmente y tras su uso en los ciclos catalíticos.

Sin embargo, se debe mencionar que la concentración de Ca y Si aumenta hasta 40 mg/L y 70 mg/L respectivamente, aunque esta concentración puede considerarse insignificante con respecto a la elevada concentración de K presente en el agua residual de refinería. Además, estos metales no son empleados como catalizadores en procesos de oxidación húmeda (Luck 1996; Levec y Pintar 2007), por lo que su lixiviación no debería afectar a la capacidad catalítica de los materiales.

En este segundo capítulo de la presente Tesis Doctoral se demuestra la viabilidad de sintetizar nuevos materiales porosos empleando la fase sólida del fango de refinería, pudiendo integrar esta estrategia de valorización en el actual esquema de tratamiento de los fangos de refinería, valorizando así esta fracción sólida, la cual actualmente no presenta ningún tratamiento o aprovechamiento. Además, estos nuevos materiales porosos, han demostrado ser útiles para su aplicación como soportes catalíticos, permitiendo así tratar otros efluentes residuales de refinería, integrando estos materiales en el concepto de Economía Circular. Los resultados de investigación se están preparando en un trabajo titulado “*Carbonaceous materials from primary oily sludge: Synthesis and Environmental applications*”.

5.2.3. Aplicación como adsorbentes de CO₂

Los materiales sintetizados presentan interesantes propiedades, tal y como se ha podido comprobar tras la caracterización de éstos. Es por ello, que, tras su aplicación como catalizadores, se plantea también la posibilidad de investigar otras aplicaciones para estos materiales, debido a su elevada superficie específica. El estudio de esta aplicación para los materiales sintetizados en la presente Tesis Doctoral se ha realizado en colaboración con el grupo de ingeniería química del Imperial College de Londres, en concreto, con el grupo dirigido por la investigadora Magda Titirici (ORCID: 0000-0003-0773-2100).

Las nuevas refinerías del siglo XXI de la UE plantean entre sus potenciales rutas de transición energética y ecológica, nuevas medidas que incluyen la reducción de las emisiones de CO₂, así como su captura y almacenamiento, por lo que se plantea la adsorción de CO₂ utilizando estos materiales. La

Resultados y Discusión

Valorización de la fase sólida: Soportes catalíticos y adsorbentes

aplicación de adsorbentes procedentes de residuos lignocelulósicos, ya ha sido ampliamente estudiada previamente (Calvo-Muñoz y col. 2016; Li y col. 2021). Sin embargo, los adsorbentes derivados de fangos de refinería no se han utilizado para dicha aplicación, lo que abre un campo interesante de investigación.

Los test de adsorción de CO₂ se han llevado a cabo con los materiales sintetizados sin etapa de preoxidación, y para todas las relaciones de KOH:sólido estudiadas (ACT-NP 0.1 – 3.1), ya que esta metodología de síntesis permite obtener materiales con mayor área superficial (Tabla 18). Por tanto, se espera que presenten una potencialmente mayor capacidad de adsorción de CO₂ ya que la S_{BET} supone uno de los principales factores para esta aplicación, entre otros como la composición química del precursor empleado, la selectividad o el calor de adsorción (Abuelnoor y col. 2021).

En la Figura 37 se pueden observar las isotermas obtenidas para cada uno de los materiales porosos analizados. Estas isotermas de adsorción de CO₂, se han realizado a tres temperaturas diferentes (0, 25 y 50 °C). Como era de esperar, todos los materiales analizados presentan mayor capacidad de adsorción a 0 °C para el mismo tipo de adsorbente, indicando así que la adsorción de CO₂ en los materiales ACT-NP 0.1 – 3.1 es típicamente una fisisorción exotérmica (Zhou y col. 2022). Además, se debe destacar que la adsorción de CO₂ es mayor que la adsorción de nitrógeno alcanzada a 25 °C en todo el rango de presiones estudiadas, indicando que los materiales presentan una mayor selectividad por el CO₂ (Zhou y col. 2022).

La capacidad máxima de adsorción de estos materiales alcanza 0,6 mmol/g, para ACT-NP 0.1, 1,2 mmol/g para ACT-NP 1.1 y 1,6 mmol/g para ACT-NP 2.1, disminuyendo ligeramente hasta 1,3 mmol/g para ACT-NP 3.1. Este fenómeno, por tanto, puede estar relacionado con la porosidad del material, debido a que estos materiales presentan una S_{BET} de 55, 637, 762 y 708 m²/g (Tabla 19). Esta relación se muestra en la Figura 38, en la que se compara la cantidad de CO₂ adsorbida de estos materiales y su S_{BET}, pudiendo observar una relación directa entre ambos parámetros. Por tanto, como se ha mencionado previamente, la S_{BET} supone uno de los principales factores para esta aplicación. Además, la presencia de centros básicos es otro de los factores principales que afectan a este proceso de adsorción,

debido a que mejora la selectividad del CO_2 que presenta un carácter ácido (Abuelnoor y col. 2021). No obstante, en los materiales ensayados al poseer concentraciones de centros básicos similares, no es un parámetro relevante.

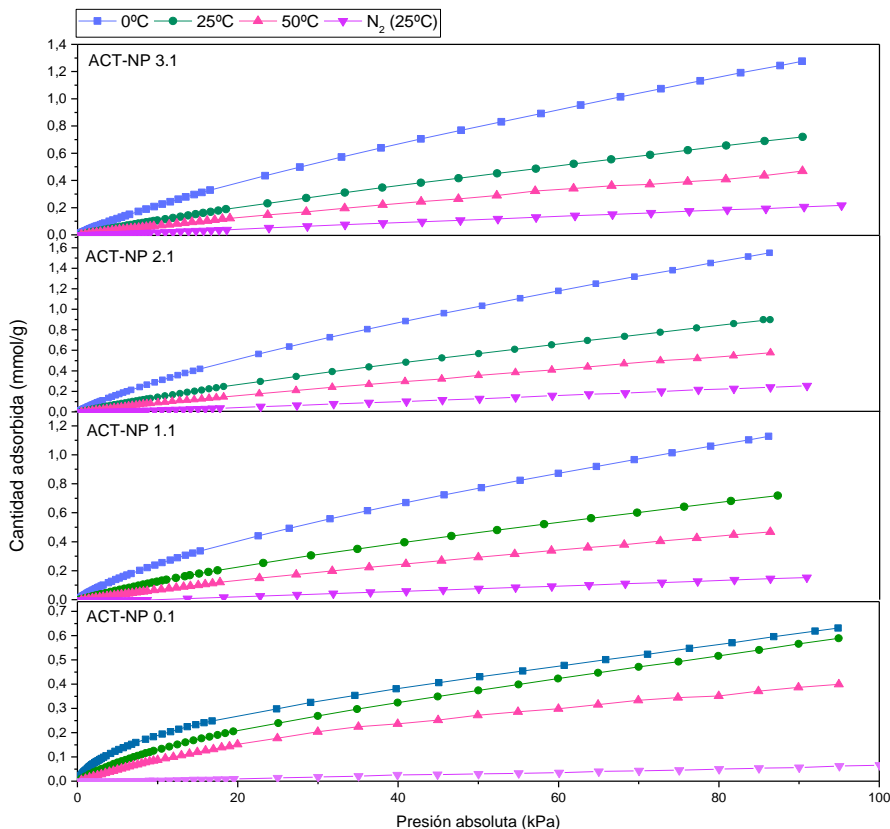


Figura 37: *Isotermas de adsorción de CO_2 a 0, 25 y 50 °C y N_2 a 25 °C de los materiales ACT-NP 0.1, 1.1, 2.1 y 3.1.*

Además, la relación entre el agente activante, en este caso KOH, y el material empleado como materia prima, es uno de los principales factores que afectan a la adsorción de CO_2 . Numerosos investigadores han estudiado el efecto de este parámetro para la síntesis de materiales carbonosos a partir de diferentes tipos de biomasa, con relaciones de KOH:sólido entre 0,5 y 4. Estos estudios, han reportado que un aumento de esta relación permite que los materiales sintetizados aumenten su área superficial, tal y como ocurre para los materiales sintetizados en el presente trabajo con una relación de hasta 2:1, mostrando así una adsorción de CO_2

Resultados y Discusión

Valorización de la fase sólida: Soportes catalíticos y adsorbentes

directamente relacionada con el S_{BET} y el V_T obtenido para los materiales sintetizados. Aunque, cómo se ha discutido previamente un aumento superior de KOH (3:1) genera el efecto contrario disminuyendo su S_{BET} , posiblemente debido a la destrucción de algunas estructuras porosas al aumentar la cantidad de agente activante (Goel y col. 2021).

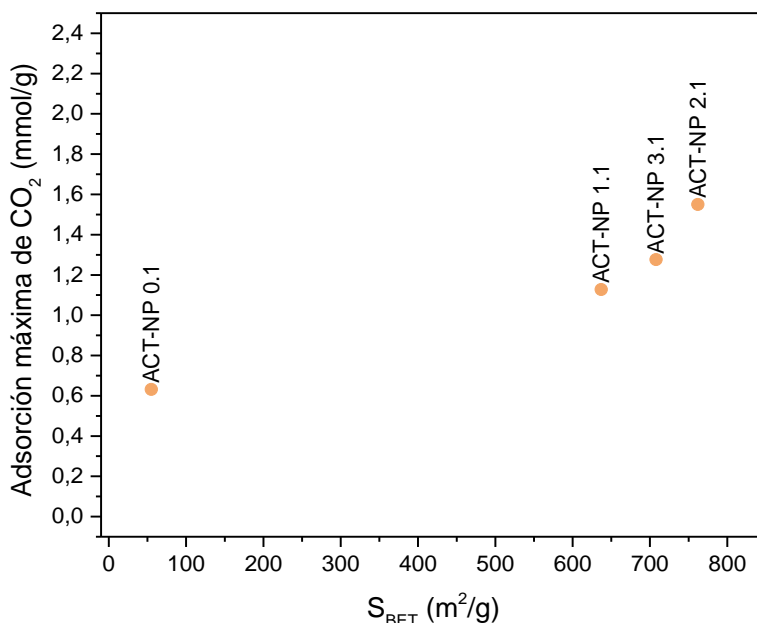


Figura 38: Relación entre la adsorción de CO₂ a 0 °C con el área superficial de los materiales ACT-NP 0.1, 1.1, 2.1 y 3.1.

Por otro lado, el calor de adsorción es otro de los principales parámetros señalados por otros autores (Abuelnoor y col. 2021), quienes reportan que valores entre 80-400 kJ/mol están relacionados típicamente con procesos de quimisorción, mientras que valores entre 13-40 kJ/mol se asocian con procesos de fisorción. Por tanto, el calor de adsorción de los materiales estudiados para esta aplicación se ha determinado, obteniendo valores de entre 20-23 kJ/mol, para los materiales sintetizados con KOH, es decir, ACT-NP 1.1, 2.1 y 3.1, y algo inferior para el material ACT-NP 0.1 con 15 kJ/mol. De cualquier manera, todos ellos, presentan valores dentro del rango de fisorción aportando así, resultados que prueban este tipo de fenómeno de adsorción empleando los materiales sintetizados en la presente Tesis Doctoral.

Los resultados obtenidos a partir de las isothermas de adsorción han sido ajustados siguiendo los modelos de Langmuir y Freundlich. La ecuación de la isoterma de Langmuir es un modelo isoterma de adsorción ampliamente utilizado, mientras que la ecuación de la isoterma de Freundlich se considera una ecuación empírica que se aplica habitualmente para la correlación de resultados experimentales (Wang y col. 2018).

La Tabla 23 muestra los parámetros característicos de ambos modelos, pudiendo observar cómo ambos permiten una buena predicción, tal y como reflejan los valores de regresión de R^2 con valores de 0,99 en todos los casos. Por otro lado, los valores de q_s (cantidad máxima de adsorción monocapa del adsorbente) y K_L (constante de Langmuir) obtenidos según el modelo de Langmuir, representan la cantidad de gas adsorbido, y la fuerza de la interacción producida entre el adsorbente y la superficie del material, respectivamente. De esta manera, estos valores disminuyen con la temperatura de análisis para todos los materiales analizados, corroborando así un proceso exotérmico. Mientras que, el modelo de Freundlich, muestra valores de n superiores a 1, indicando por tanto un proceso de fisisorción para todos los materiales (Goel y col. 2021). Corroborando así, la información previamente señalada.

Este tipo de aplicación como adsorbentes de CO_2 , no ha sido actualmente estudiado para nuevos materiales sintetizados a partir de la fase sólida de fangos de refinería, aunque se han empleado residuos de refinería similares como el coque de petróleo. Este residuo sólido de refinería puede ser empleado para producir carbones porosos para la captura de CO_2 , empleando una metodología de síntesis muy similar a la empleada en el presente trabajo, utilizando KOH como agente activante en una relación 2:1 y una temperatura de activación de 700 °C. Los resultados obtenidos por estos investigadores han permitido obtener materiales con un área superficial muy elevada (1433 m^2/g) y un volumen total de poro de 0,60 cm^3/g , consiguiendo una capacidad máxima de adsorción de CO_2 de 3,68 mmol/g a 25 °C (Jang y col. 2018).

Resultados y Discusión

Valorización de la fase sólida: Soportes catalíticos y adsorbentes

Tabla 23: Parámetros característicos de los modelos de Langmuir y Freundlich obtenidos a partir de las isotermas de CO₂ a diferentes temperaturas.

Material	Temperatura (°C)	Langmuir			Freundlich		
		q _s	K _L	R ²	K _F	n	R ²
ACT-NP 0.1	0	0,76	3,11	0,982	2,48	1,36	0,991
	25	0,98	1,36	0,993	5,1	1,82	0,994
	50	0,66	1,46	0,998	2,68	1,48	0,996
ACT-NP 1.1	0	2,13	1,09	0,997	4,32	1,39	0,999
	25	1,93	0,59	0,999	1,7	1,21	0,998
	50	2,06	0,31	0,999	0,82	1,12	0,985
ACT-NP 2.1	0	3,58	0,76	0,998	4,65	1,29	0,999
	25	3,02	0,43	0,999	1,9	1,18	0,999
	50	2,22	0,31	0,999	0,93	1,14	0,999
ACT-NP 3.1	0	3,56	0,57	0,999	3,42	1,25	0,998
	25	2,71	0,37	0,999	1,5	1,18	0,999
	50	1,62	0,36	0,999	0,87	1,17	0,999

Estos resultados de adsorción de CO₂ son superiores a los obtenidos para los materiales sintetizados en el presente trabajo, aunque se debe considerar la diferencia significativa en el contenido en carbono de ambas fracciones sólidas, siendo estas de un 84 % para el coque de petróleo y de un 50% para la fase sólida del fango de refinería, por lo que el área superficial obtenida será diferente. Otros autores han investigado esta aplicación para la valorización de biomasa debido a su alto contenido en

Resultados y Discusión

Valorización de la fase sólida: Soportes catalíticos y adsorbentes

carbón, empleando diferentes residuos como cáscara de avellana (Ma y col. 2022), madera, residuos vegetales o residuos orgánicos entre otros (Goel y col. 2021). Estos resultados bibliográficos se muestran en la Tabla 24, pudiendo observar que los valores de adsorción de CO₂ reportados son superiores a los obtenidos en el presente trabajo, y que se correlacionan con la mayor S_{BET} de estos materiales (>1000 m²/g).

Tabla 24: Adsorción de CO₂ reportada en bibliografía empleando diferente biomasa como materia prima.

Materia prima empleada	Cantidad de CO ₂ adsorbida (mmol/g)	S _{BET} (m ² /g)	Calor adsorbido (kJ/mol)	Referencia
Nuestro trabajo	1,6 (0 °C)	762	23	-
Algas marinas	0,5 (25 °C)	60	-	(Ding y Liu 2020)
Pieles de zanahoria	5,6 (0 °C)	1379	-	(Serafin y col. 2017)
Hojas de helecho	4,5 (0 °C)	1593	-	(Serafin y col. 2017)
Cáscaras de avellana	5,6 (0 °C)	2181	19	(Ma y col. 2022)
Residuos de aceituna	3,5 (0 °C)	1036	15	(González y Manyà 2020)

Por tanto, los resultados mostrados en la presente Tesis Doctoral, sobre la viabilidad de emplear estos materiales porosos sintetizados a partir de la fase sólida del fango de refinería, como adsorbentes de CO₂, muestran valores dentro del rango de adsorción para los materiales sintetizados a partir de otro tipo de residuos de biomasa. De esta manera, se puede determinar que la metodología de síntesis aplicada permite obtener materiales con interesantes propiedades texturales y que, por tanto, muestran capacidad para la captura de CO₂. Con los resultados de esta parte de la presente investigación se está

Resultados y Discusión

Valorización de la fase sólida: Soportes catalíticos y adsorbentes

preparando un trabajo en colaboración con el grupo de ingeniería química del Imperial College de Londres.

5.3. Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería

El impacto medioambiental que una inadecuada gestión de los fangos de refinería puede provocar la contaminación de los suelos, contaminación de aguas superficiales y subterráneas, y contaminación atmosférica. Además, puede producir efectos nocivos sobre la salud humana, la flora y la fauna debido a los compuestos tóxicos que albergan (Jasmine y Mukherji 2015).

Los fangos de refinería actualmente son tratados mediante diferentes tecnologías, las cuales se dividen en dos grandes grupos: tecnologías para la recuperación de aceites y tecnologías de disposición final. Estos tratamientos, están enfocados en reciclar una sola fracción de los fangos de refinería, la fracción aceitosa, debido a su contenido en hidrocarburos, mientras que el resto de las fracciones (sólida y acuosa) no son valorizadas. Estas fracciones son finalmente tratadas mediante procedimientos de disposición final con el objetivo de adecuar el fango para poder gestionarlo finalmente en vertederos. Así, ninguna de estas tecnologías permite alcanzar una completa valorización del fango de refinería, obligando a gestionarlo como un residuo con las implicaciones medioambientales y económicas que esto supone. Además, las tecnologías hasta ahora aplicadas a los fangos de refinería presentan numerosas desventajas, como su elevado consumo energético o su difícil aplicación a gran escala.

Resultados y Discusión

Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería

Es por ello, que actualmente surge la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías de tratamiento para los fangos de refinería, que permitan alcanzar su completa valorización, ya que hasta el momento no ha sido posible alcanzar este prometedor objetivo.

En el presente trabajo de investigación, por tanto, se presentan diferentes tecnologías de tratamiento para un fango de refinería procedente de un separador API, el cual ha sido previamente caracterizado y cuyos resultados se han mostrado en el capítulo 5.1 de la presente memoria. Las tecnologías aplicadas se dividen en, tratamientos no oxidativos (hidrólisis térmica) y tratamientos oxidativos (oxidación húmeda con aire como oxidante y oxidación avanzada tipo Fenton en presencia de peróxido de hidrógeno).

Como se ha mencionado previamente, en la presente Tesis Doctoral se proponen diferentes estrategias de valorización con el objetivo de conseguir una valorización integral del fango de refinería. Sin embargo, la primera estrategia propuesta solo permite la valorización del sólido y la recuperación de la fase aceitosa pero no permitía alcanzar esta valorización integral, ya que no es posible tratar el efluente acuoso en dicha estrategia. Además, el coste de centrifugación del fango es muy elevado para separar las tres fases. Es por ello, que se plantean dos nuevas estrategias las cuales se basan, en la aplicación de estos pretratamientos no oxidativos y oxidativos mencionados.

Tras estos pretratamientos, se evaluará en primer lugar, según la estrategia 2 descrita, la posibilidad de valorizar posteriormente el fango de refinería mediante un proceso biológico de digestión anaerobia, con el objetivo de permitir su valorización energética en forma de metano, ya que este gas puede emplearse para la producción de energía térmica y/o eléctrica.

Se debe destacar que el pretratamiento de hidrólisis térmica se realiza, empleando el fango cuya caracterización se ha mostrado en capítulos anteriores, aunque posteriormente se realizó un segundo muestreo en refinería y con éste se realizaron los pretratamientos de oxidación húmeda y oxidación avanzada, por lo que la caracterización inicial del fango difiere ligeramente. Estos resultados de caracterización del segundo muestreo se muestran junto con los resultados de caracterización de dichos pretratamientos.

Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería

En este capítulo, se desglosarán primeramente las condiciones de operación y los resultados de caracterización obtenidos al aplicar cada uno de estos pretratamientos sobre el fango de refinería, así como una comparativa de dichos pretratamientos basada en una caracterización más exhaustiva, que incluye la determinación de la composición en compuestos de carbono de la fase aceitosa así como de la fase acuosa, además de la determinación de otros parámetros como su contenido en metales, o su biodegradabilidad. Finalmente se describirán los procesos posteriores empleados, siendo estos, el proceso de digestión anaerobia para la estrategia 2.

5.3.1. Tratamiento de hidrólisis térmica

El pretratamiento de hidrólisis térmica es un tratamiento no oxidativo, el cual se aplica sobre el fango de refinería con el objetivo de degradar los compuestos presentes en él por efecto de la temperatura y la presión, además de reducir el contenido en sólidos del fango, y por tanto la cantidad de residuo (Hii y col. 2014; Suárez-Iglesias y col. 2017).

Las condiciones de operación estudiadas para este pretratamiento se han descrito previamente en la Tabla 7, seleccionando un rango de temperatura entre 175 y 200 °C, y tiempos de reacción de 15, 30 y 60 minutos. Estas condiciones de operación han sido determinadas basándose en la bibliografía publicada, sobre la aplicación de procesos de hidrólisis térmica (Hii y col. 2014; Suárez-Iglesias y col. 2017).

Con el objetivo de determinar el efecto de solubilización que este pretratamiento tiene sobre el fango de refinería, tras su aplicación se realiza de nuevo la caracterización de la fase acuosa del fango, mediante la determinación de su contenido orgánico y nutrientes en forma de ST, DQOs, COT, N-NH₄⁺ y P-PO₄³⁻, los cuales son típicamente determinados tras este pretratamiento (Suárez-Iglesias y col. 2017).

En la Figura 39 se muestra uno de los principales efectos de este pretratamiento sobre el fango de refinería, la reducción del contenido en ST, los cuáles se reducen significativamente, representando una reducción del contenido en sólidos totales del 10-25 % al aplicar el pretratamiento a 175 °C (HT 1.1, 1.2 y 1.3) y 45-51 % a 200 °C (HT 2.1, 2.2 y 2.3), siendo el

Resultados y Discusión

Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería

tiempo de reacción un parámetro de menor influencia. Además, en esta figura también es posible observar el efecto de este pretratamiento para generar la solubilización de DQOs hacia la fase acuosa del fango de refinería, con valores que aumentan entre 8,9 y 9,7 g/L para las reacciones realizadas a 175 °C; y entre 12,5 y 14,1 mg/L para las reacciones a 200 °C.

Para observar el efecto combinado de la temperatura (T) y el tiempo (t) de tratamiento se ha calculado el índice de severidad (IS) (Ferreira y col. 2013) de acuerdo con la Ecuación 43. Los resultados obtenidos, muestran que valores de IS superiores a 4 son necesarios para maximizar la solubilización de DQO y la destrucción de sólidos.

$$IS = \log \left(t \cdot \exp \frac{T - 100}{14,75} \right) \quad \text{Ecuación 43}$$

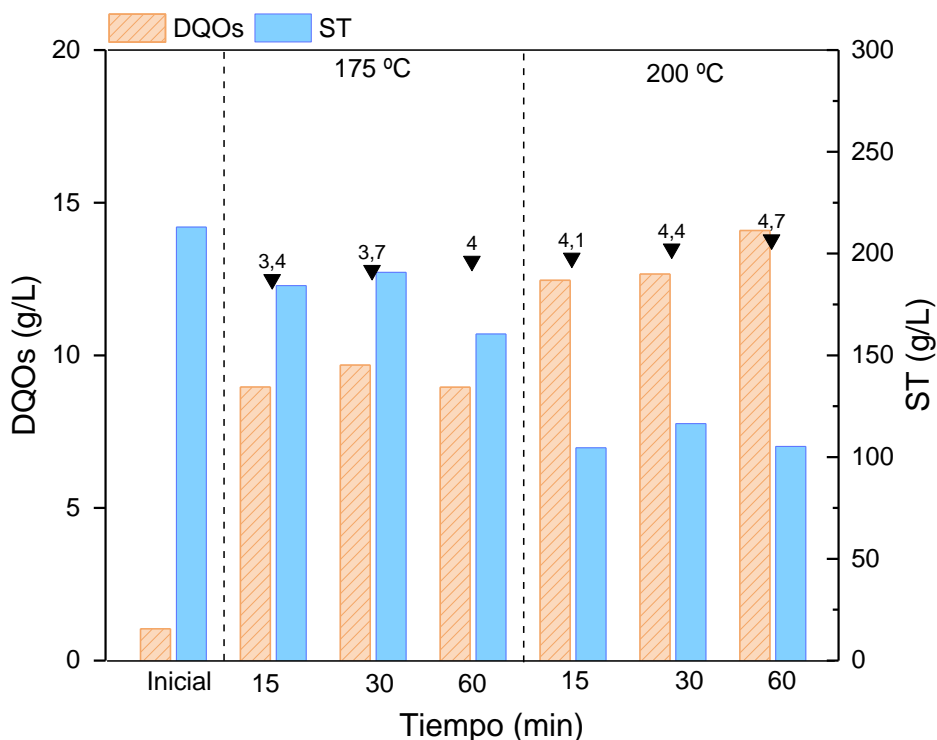


Figura 39: Concentración de DQOs y contenido en ST del fango de refinería tras el pretratamiento de hidrólisis térmica en diferentes condiciones de temperatura (°C) y tiempo (min). Se indica el IS (▼) para cada condición de operación.

Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería

Por otro lado, este pretratamiento de hidrólisis térmica también genera la solubilización en la fase acuosa de COT, $N-NH_4^+$ y $P-PO_4^{3-}$. La concentración de COT se incrementa entre 2,9 y 3,8 g/L para las reacciones a 175 °C; y entre 4 y 7 g/L para las reacciones a 200 °C, mientras que la concentración de nutrientes aumenta su contenido en $N-NH_4^+$ entre 252 y 286 mg/L para las reacciones a 175 °C; y entre 578 y 592 mg/L para las reacciones a 200 °C (Figura 40). Se debe destacar que para IS superiores a 4 la concentración de $N-NH_4^+$ en la fase acuosa, aumenta de forma significativa (doblando los valores obtenidos para IS inferiores a 4).

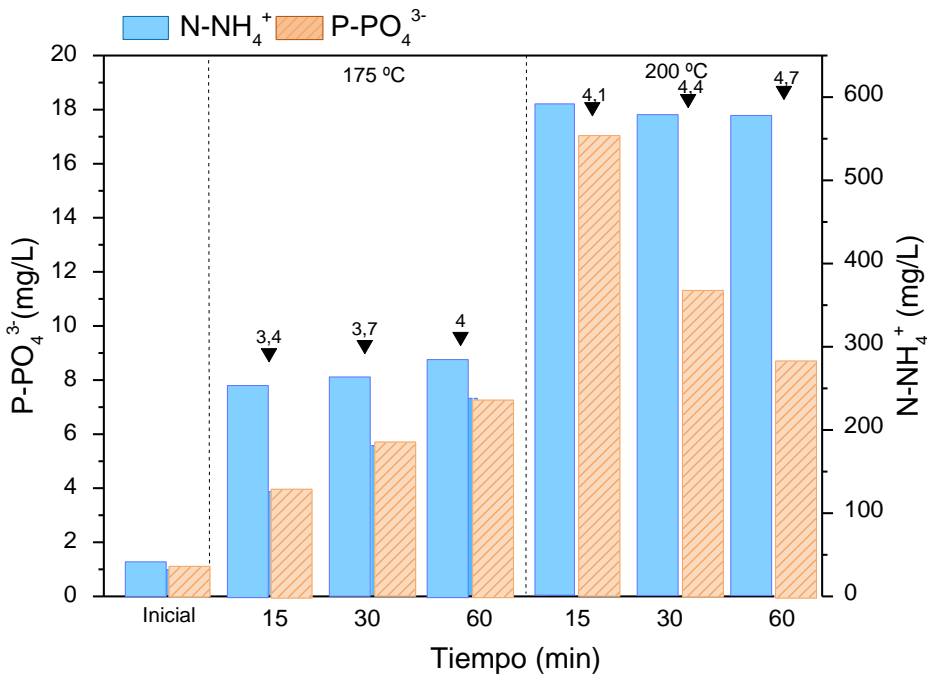


Figura 40: Concentración de $N-NH_4^+$ y $P-PO_4^{3-}$ en la fase acuosa del fango de refinería tras el pretratamiento de hidrólisis térmica para las condiciones de estudio evaluadas. Se indica el IS (▼) para cada condición de operación.

La solubilización de $P-PO_4^{3-}$ presenta un bajo porcentaje de solubilización para todas las condiciones estudiadas, aunque estos valores también han sido descritos por otros autores (Graja y col. 2005), con un 1,5 % de solubilización de este nutriente. El contenido en $P-PO_4^{3-}$ en la fase acuosa presenta un comportamiento diferente con el IS. La solubilización es creciente hasta valores de IS de 4, pero una mayor severidad del

Resultados y Discusión

Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería

tratamiento provoca una disminución importante de su concentración en la fase acuosa. Este último efecto es posiblemente debido a la presencia de metales en la fase acuosa, como Ca y Mg, los cuales provocan su precipitación. Algunos autores han estudiado este fenómeno, determinando la formación de fosfato de calcio y/o hidroxiapatita entre el P-PO_4^{3-} y Ca^{2+} (Vasconcelos Corrêa y col. 2013). Esta hipótesis se confirma debido a la presencia de Ca y Mg en la fase acuosa del fango, observando además una disminución de su concentración desde 187 a 101 mg/L de Ca y desde 60 a 18 mg/L de Mg, al aumentar el tiempo de reacción desde 15 a 60 minutos a 200 °C.

Por tanto, el pretratamiento de hidrólisis térmica genera, para todas las condiciones estudiadas, la solubilización hacia la fase acuosa de contenido orgánico y nutrientes, en forma de DQOs, COT, N-NH_4^+ y P-PO_4^{3-} , siendo esta solubilización mayor al aumentar la temperatura. Sin embargo, el tiempo de hidrólisis no afecta de forma apreciable a esta solubilización, siendo este parámetro de menor relevancia para el tratamiento del fango de refinería. Este fenómeno con respecto a la temperatura y el tiempo de reacción, es también reportado por otros autores quienes señalan un claro efecto de la temperatura, mientras que el tiempo de tratamiento no muestra cambios significativos (Neyens y Baeyens 2003).

Esta tendencia a obtener una mayor solubilización de estos compuestos al aplicar el tratamiento de HT a mayor temperatura, es también reportada por otros investigadores (Wilson y Novak 2009), quienes observan una concentración de N-NH_4^+ entre 48 y 364 mg/L, y de DQOs entre 6 y 14 g/L aplicando este proceso desde 130 hasta 190 °C sobre un fango de depuradora. Todos los valores máximos de solubilización se alcanzan para una temperatura de 200 °C, permitiendo alcanzar hasta un 6,6 % de solubilización de DQOs, y un 24 % de solubilización de N-NH_4^+ , así como una destrucción de sólidos del 51 %, al aplicar este tratamiento sobre el fango de refinería. Siendo estos valores de gran relevancia para los posteriores tratamientos planteados.

Finalmente, el pretratamiento de HT no genera cambios en los valores de pH o densidad del fango, mostrando valores muy similares tras todas las

Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería

condiciones de estudio evaluadas, manteniendo un pH entre 6,3 – 7,7 y una densidad entre 0,9 – 1 kg/L.

En base a estos resultados obtenidos de las diferentes condiciones de operación estudiadas al aplicar el pretratamiento de HT sobre el fango de refinería, se determina que las condiciones óptimas con el objetivo de alcanzar mayores porcentajes de solubilización y al mismo tiempo permitir una mayor reducción de su contenido en sólidos, son las empleadas en la reacción HT 2.3 (200 °C y 60 min), manteniendo un pH de 7,6 y una densidad de 1 kg/L.

El aumento de contenido orgánico y nutrientes, en forma de DQOs, COT, N-NH₄⁺ y P-PO₄³⁻ en la fase acuosa, así como la reducción de sólidos, permite plantear la posibilidad de valorizar el fango de refinería tras dicho pretratamiento mediante las estrategias 2 y 3, descritas previamente. En primer lugar, el proceso de digestión anaerobia podría ser una opción viable ya que se espera que tras este pretratamiento la biodegradabilidad del fango sea mayor (Hii y col. 2014), mientras que en la estrategia 3 se apuesta por la valorización fraccionada, y por tanto se realizaría la valorización de la fracción acuosa, sólida y aceitosa, por separado.

5.3.2. Tratamiento de oxidación avanzada tipo Fenton

El pretratamiento de oxidación avanzada tipo Fenton es un tratamiento oxidativo, que se aplica sobre el fango de refinería con el objetivo de degradar los compuestos presentes en él, añadiendo para este pretratamiento un agente oxidante líquido como es el peróxido de hidrógeno, el cual genera radicales ·OH con un elevado potencial de oxidación. Numerosos investigadores han estudiado este tratamiento de oxidación avanzada tipo Fenton aplicado a fangos de depuradora (Mo y col. 2015; Zhen y col. 2019; Zhu y col. 2020), sin embargo es un tratamiento poco estudiado aplicado a fangos de refinería, y mucho menos, aplicando este tratamiento sin la adición de hierro y sin una previa acidificación del medio de reacción. Estas condiciones de reacción son una ventaja adicional para la aplicación de este tratamiento, ya que el elevado contenido en hierro que presenta el fango de refinería objeto de este estudio, permite su uso en el proceso Fenton.

Resultados y Discusión

Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería

Se debe destacar que este pretratamiento de oxidación avanzada tipo Fenton se lleva a cabo con un segundo muestreo realizado en refinería por lo que los parámetros iniciales del fango varían en algunos casos. Las condiciones de operación estudiadas para este pretratamiento se han establecido en diferentes concentraciones de H_2O_2 añadido (20, 45 y 90 g/L) y temperaturas (25, 40, 60 y 80 °C), las cuales han sido previamente indicadas en la Tabla 8 en el apartado 4.3.2 de oxidación avanzada tipo Fenton incluido en el apartado de procedimiento experimental. Como se ha mencionado con anterioridad, este pretratamiento se aplica empleando el segundo muestreo de fango de refinería. La concentración de H_2O_2 empleada en este estudio es menor que el reportado por otros autores (Farzadkia y col. 2014), quienes incrementan un 20-30 % en masa la concentración de este agente oxidante.

Generalmente, el proceso de oxidación avanzada tipo Fenton es acelerado por efecto de la temperatura (Martínez y col. 2008), pero la efectividad de dicho tratamiento para la degradación de compuestos orgánicos se ve afectado por la descomposición del H_2O_2 bajo elevadas temperaturas. Algunos autores han reportado la descomposición de H_2O_2 debido al empleo de elevadas temperaturas durante reacciones tipo Fenton para el tratamiento o descomposición de hidrocarburos con largas cadenas de carbono (Qin y col. 2019). Por tanto, el rango de temperatura supone un parámetro fundamental a determinar para llevar a cabo los procesos tipo Fenton en la descomposición y solubilización de los HTP, así como la oxidación de estos compuestos presentes típicamente en los fangos de refinería.

La reducción de la concentración de H_2O_2 junto con el empleo del propio contenido en metales del fango de refinería como agente catalizador de la reacción, permite por tanto la aplicación de este pretratamiento de oxidación avanzada, minimizando los costes asociados a este tratamiento.

La Figura 41, muestra la solubilización de COT alcanzada tras estas condiciones de estudio. Como es posible observar, la solubilización de carbono orgánico total está claramente relacionada con la concentración de H_2O_2 empleado, así como con la temperatura aplicada, alcanzando valores desde 1100 mg/L hasta 1624 mg/L al emplear una concentración de H_2O_2

Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería

de 90 g/L y temperaturas entre 25 y 80 °C, respectivamente, en comparación con 400 mg/L iniciales de COT. Se realizaron ensayos en ausencia de agente oxidante, aplicando únicamente una temperatura de 80 °C sobre el fango de refinería, obteniendo resultados de solubilización de COT prácticamente iguales al contenido inicial del fango. Este fenómeno, además, es también reportado por otro autores, quienes aplican un tratamiento de oxidación con persulfato y Fe(II) para la deshidratación de fangos, obteniendo una mayor solubilización al aumentar la concentración de persulfato y Fe(II) (Zhen y col. 2019).

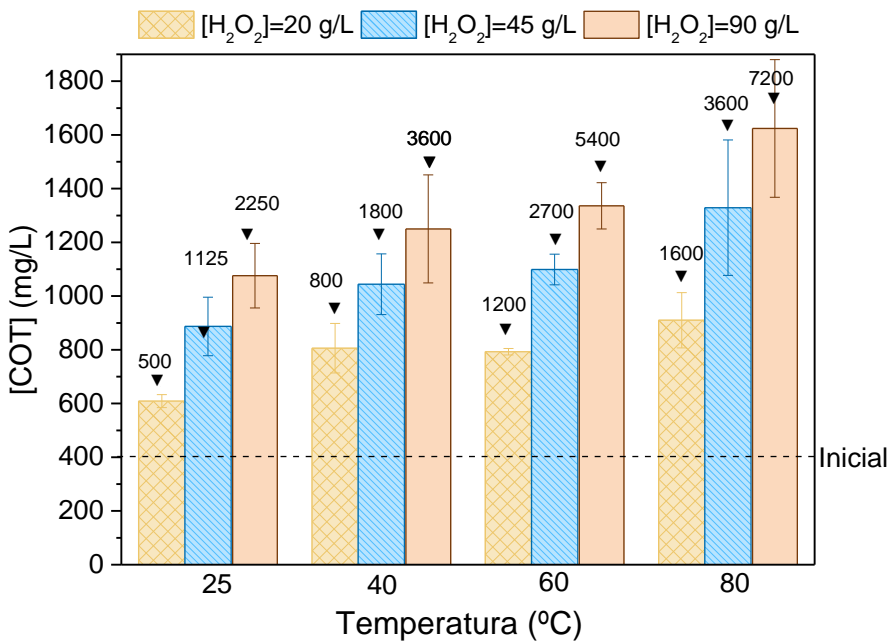


Figura 41: Contenido orgánico total (COT) del fango de refinería inicial y tras los pretratamientos de oxidación avanzada tipo Fenton para todas las condiciones de estudio evaluadas. Se indica el IS (▼) para cada condición de operación

Con el objeto de evaluar el efecto combinado de la concentración de oxidante y de la temperatura, en la Figura 42 se muestra la solubilización en forma de COT con respecto al producto de ambos parámetros. Se puede observar como la solubilización de COT varía de forma significativa al aumentar la severidad del tratamiento (ya sea por aumento de la temperatura o de la concentración de oxidante) pero para tratamientos más

Resultados y Discusión

Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería

severos (mayor temperatura y concentración de oxidante) no se observa incremento importantes en la solubilización de COT.

Añadir una mayor concentración de H_2O_2 , superior a 90 g/L, no genera más solubilización de COT hacia la fase acuosa, debido al fenómeno de "scavenging", es decir, el consumo de peróxido en reacciones secundarias entre el H_2O_2 y los radicales $\cdot OH$, en presencia de una concentración excesiva de agente oxidante (Lojo-López y col. 2021). Se debe indicar además que, la conversión de H_2O_2 es mayor al 98 % para todas las condiciones de estudio, aumentando este porcentaje al incrementar la severidad del tratamiento.

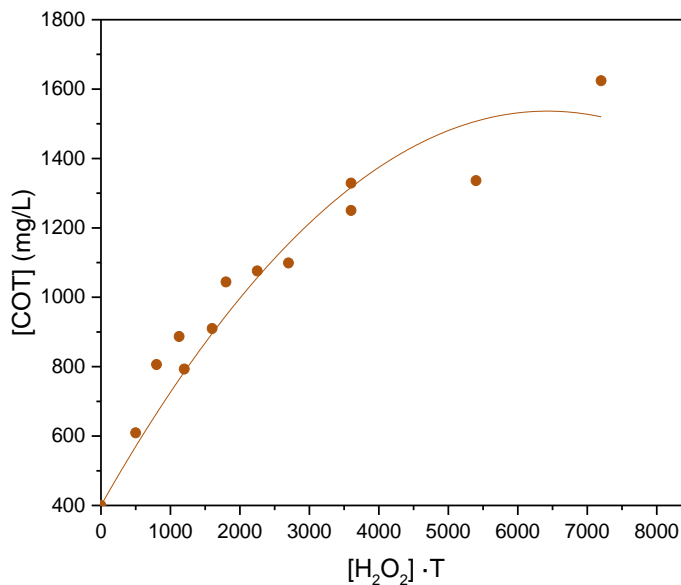


Figura 42: Efecto combinado de la concentración de oxidante y de la temperatura, con respecto al COT solubilizado.

El incremento en la concentración de COT en la fase acuosa del fango de refinería favorece la presencia de carbono disponible para posibles tratamientos biológicos posteriores, y por ende, aumenta su biodegradabilidad, permitiendo reducir los costes de gestión asociados actualmente a los fangos de refinería (Kim y col. 2009). Por tanto, estos resultados son prometedores para los posteriores tratamientos de valorización planteados en las estrategias 2 y 3 de la presente Tesis Doctoral.

Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería

Con el objetivo de caracterizar la composición de la fase acuosa del fango de refinería tras este pretratamiento, se determinó el contenido en ácidos carboxílicos como productos finales producidos durante la oxidación avanzada tipo Fenton (Zhang y col. 2013). La Figura 43 muestra la concentración de ácido acético, butírico, propiónico, fórmico y otros con cadenas de carbono entre C₅-C₆, presentes en la fase acuosa del fango inicialmente, y tras las condiciones de reacción estudiadas. Como se puede observar, el pretratamiento de oxidación avanzada tipo Fenton permite generar la solubilización de ácido acético, siendo mayor esta solubilización al aumentar la concentración de H₂O₂, alcanzando valores de 370-505 mgC/L para las reacciones realizadas con 90 g/L de H₂O₂. Sin embargo, la temperatura no presenta un efecto notable sobre la solubilización de ácido acético en comparación con el efecto determinado para la concentración de H₂O₂ empleado. Algunos autores han obtenido resultados similares, con concentraciones de ácido acético del 15-42 % del contenido de COT en la fase acuosa, según las condiciones de reacción estudiadas (Cui y col. 2009).

Además, se puede observar que la concentración de otros ácidos grasos volátiles, como ácido butírico, fórmico y propiónico, es mayor particularmente a temperaturas más bajas. De esta manera, la concentración de AGVs de cadenas de carbono largas disminuye con la temperatura y la concentración de H₂O₂, siendo el ácido acético el AGV presente en mayor concentración al emplear mayores concentraciones de H₂O₂ y temperaturas más elevadas. La concentración de ácido acético incrementa de 77 a 1253 mg/L (502 mgC/L) para FT 3.4 (90 g/L y 80 °C).

Otros autores han observado una solubilización de ácido acético de 590 mg/L (respecto a 99 mg/L inicialmente) al aplicar un proceso de ozonización a un fango de refinería (Sun y col. 2020). De manera que, comparando ambos tratamientos, el proceso de oxidación avanzada tipo Fenton evaluado en esta Tesis Doctoral, permite alcanzar el doble de solubilización de ácido acético, generando una fase acuosa de mayor biodegradabilidad que permite valorar posteriores tratamientos mediante procesos biológicos (Aboudalle y col. 2018).

Resultados y Discusión

Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería

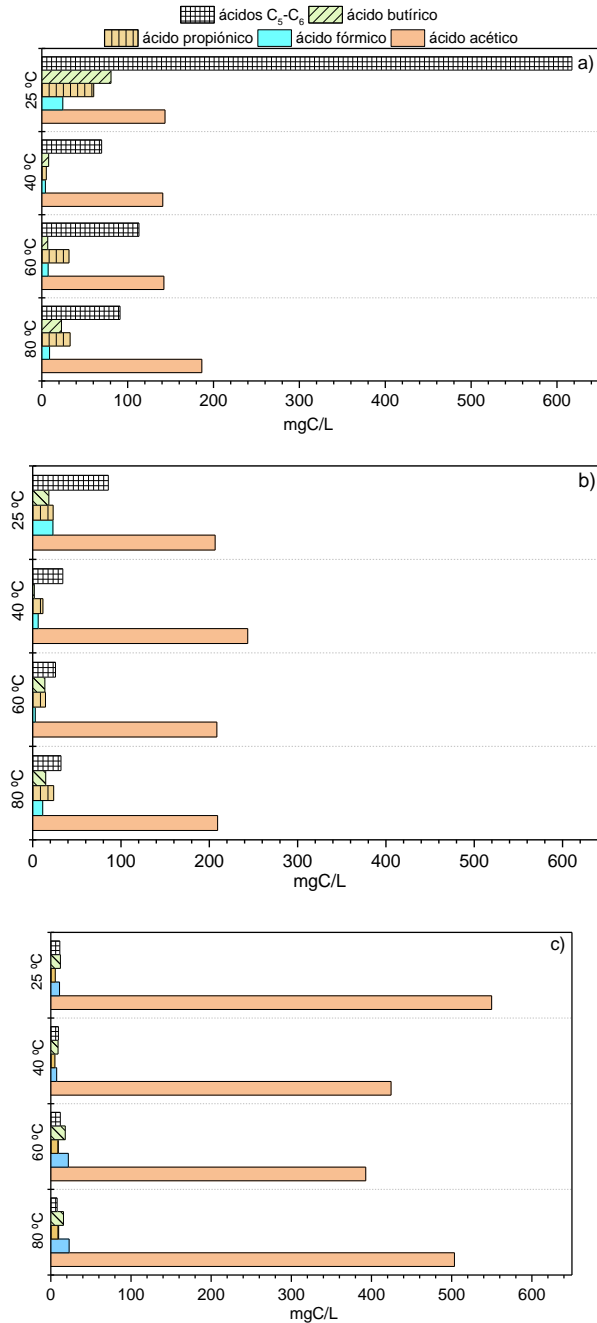


Figura 43: Concentración de AGVs del fango de refinería tras los pretratamientos de oxidación avanzada tipo Fenton para diferentes concentraciones de H₂O₂ 20g/L (a), 45 g/L (b) y 90 g/L (c) y diferentes temperaturas.

Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería

Tras determinar las condiciones óptimas de reacción (FT 3.4) en base a los resultados descritos, se llevó a cabo una reacción en las condiciones óptimas seleccionadas añadiendo metanol con el objetivo de comprobar la contribución de los radicales $\cdot\text{OH}$ generados durante el tratamiento tipo Fenton. La concentración de ácido acético en la fase acuosa determinada fue de 88 mgC/L, por tanto, significativamente menor que la alcanzada en las reacciones tipo Fenton sin añadir metanol en las mismas condiciones (502 mgC/L). Este experimento demuestra que la adición de metanol actúa como inhibidor del proceso Fenton, consumiendo los radicales $\cdot\text{OH}$ e impidiendo la degradación de los compuestos orgánicos. Por tanto, estos resultados evidencian el efecto que generan los radicales $\cdot\text{OH}$ durante la degradación de los compuestos orgánicos presentes en el fango.

Adicionalmente, se estudió el efecto del pH durante las reacciones tipo Fenton, realizando dicho tratamiento sobre el fango de refinería en las condiciones óptimas a pH ácido, igual a 3. Habitualmente el tratamiento tipo Fenton se realiza a pH ácido ya que favorece la oxidación de compuestos orgánicos durante la reacción (Watts y col. 2000), sin embargo en este estudio la solubilización de carbono no se ve afectado por el pH, alcanzando los mismos resultados que los obtenidos al pH natural de fango independientemente de la temperatura (aproximadamente COT = 1720 mg/L). Otros autores han señalado el mismo efecto respecto a las condiciones de pH para la degradación de los HTP presentes en fangos de refinería, obteniendo mejores resultados al trabajar con valores de pH entre 5 y 7. Esto se debe a la reducción de iones de hierro en solución en condiciones de pH inferiores a 4 (Farzadkia y col. 2014).

Por tanto, de acuerdo con los resultados obtenidos y mostrados previamente, la variable que afecta principalmente al pretratamiento de oxidación avanzada tipo Fenton aplicado al fango de refinería es la concentración inicial de H_2O_2 , obteniendo una mayor solubilización debido a la oxidación de compuestos orgánicos, especialmente a elevadas temperaturas. De esta manera, el resto de caracterización determinada para el fango de refinería se realiza únicamente para la reacción FT 3.4.

El pretratamiento de oxidación avanzada tipo Fenton también favorece la destrucción de ST y la solubilización de DQOs, COT, N-NH_4^+ y PO_4^{3-} . El

Resultados y Discusión

Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería

contenido en ST del fango se ve reducido significativamente al aplicar este pretratamiento oxidativo, consiguiendo reducir su concentración hasta 23 g/kg, y por tanto permitiendo una reducción de ST del 78 %, alcanzando una eliminación de sólidos superior a la del pretratamiento de hidrólisis térmica. En la Tabla 25 se muestran dichos resultados de caracterización en comparación con los valores iniciales para el fango de refinería, pudiendo observar un incremento de la concentración de estos compuestos orgánicos y nutrientes en la fase acuosa. Tras este pretratamiento se alcanzan valores de 2,4 g/L; 1,4 g/L; 88 mg/L y 0,2 mg/L para DQOs, COT, N-NH₄⁺ y P-PO₄³⁻, respectivamente.

Tabla 25: Caracterización del fango de refinerías tras FT 3.4 (90 g/L H₂O₂ y 80 °C).

Parámetros	Inicial	FT 3.4
pH	6,3 ± 1	4,8 ± 0,3
HTP (%)	30 ± 5	10 ± 1
ST (g/kg)	103 ± 25	23 ± 11
STV (g/kg)	80 ± 34	17 ± 11
NKT (gN/kg)	0,7 ± 0,1	0,5 ± 0,1
DQOs (g/L) ^a	1,5 ± 0,2	2,4 ± 0,3
NKT (mgN/kg) ^a	69 ± 40	297 ± 45
N- NH ₄ ⁺ (mg/L) ^a	46 ± 7	88 ± 10
P-PO ₄ ³⁻ (mg/L) ^a	0,7 ± 0,2	0,2 ± 0,1
COT (g/L) ^a	0,4 ± 0,5	1,4 ± 0,1

^a Parámetros determinados para la fase acuosa del fango de refinería

Por tanto, el pretratamiento de oxidación avanzada tipo Fenton permite alcanzar una reducción significativa del contenido en sólidos del fango, lo que se traduce en una reducción de la cantidad de residuo. Además, esta reducción se consigue para condiciones de temperatura y presión mucho menores que las necesarias en el tratamiento de oxidación húmeda. Por otro lado, este pretratamiento también permite la solubilización de compuestos orgánicos y nutrientes hacia la fase acuosa principalmente de

AGVs entre los que destaca el ácido acético, de manera que permite plantear posteriormente el tratamiento de este fango, ya sea mediante los procesos planteados en la estrategia 2 o 3. **Estos resultados de la investigación han sido publicado recientemente en la revista Journal of Environmental Management (2022), 304, 114244.**

5.3.3. Tratamiento de oxidación húmeda

El pretratamiento de oxidación húmeda es un tratamiento oxidativo basado en la oxidación de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos presentes en el fango de refinería. A diferencia del proceso de hidrólisis térmica, el tratamiento de oxidación húmeda se lleva a cabo en presencia de aire u oxígeno, y se requieren elevadas condiciones de temperatura y presión para activar el proceso de oxidación (Hii y col. 2014).

Este tratamiento de oxidación húmeda ha sido ampliamente estudiado principalmente para el tratamiento de aguas residuales industriales, así como fangos de depuradora o farmacéuticos, debido a su elevada capacidad de transformar compuestos orgánicos tóxicos en otros compuestos orgánicos biodegradables (Hii y col. 2014). Algunos autores han investigado el efecto de este tratamiento de oxidación húmeda sobre fangos de depuradora, obteniendo un aumento de DQOs de 4 g/L, así como la producción de ácidos orgánicos en la fase acuosa, tales como ácido acético, al aplicar este proceso a 200 °C y 60 minutos (Chung y col. 2009). Otros autores han estudiado la aplicación de este tratamiento para fangos de depuradora evaluando la destrucción de sólidos, alcanzando entre 25-75 % de reducción de ST a temperaturas entre 200 y 300 °C (Khan y col. 1999). Es por ello, que en la presente Tesis Doctoral se plantea la posibilidad de estudiar su efecto sobre los fangos de refinería objeto de este estudio.

En primer lugar, se evaluó la presión de aire entre 20 y 60 bar y controlando el calentamiento con el objeto de evitar reacciones violentas que superasen los límites de presión de seguridad del reactor. Tras estos experimentos se consideró trabajar con una presión inicial de aire de 50 bar, que aumentaba hasta 80 bar a la temperatura de 200 °C (reacción OH 1.2 de la Tabla 9 del apartado de procedimiento experimental). Este rango de condiciones de operación se han determinado en base a la bibliografía publicada en

Resultados y Discusión

Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería

relación con la aplicación de este pretratamiento de oxidación húmeda sobre fangos (Luck 1999; Suárez-Iglesias y col. 2017). Se debe destacar que este pretratamiento de oxidación húmeda, al igual que el pretratamiento de oxidación avanzada se llevan a cabo con un segundo muestreo realizado en refinería por lo que los parámetros iniciales del fango varían en algunos casos. Estos valores de caracterización se muestran junto a los resultados tras estos pretratamientos.

En la Tabla 26, se presentan los resultados de caracterización del fango de refinería inicial y tras el pretratamiento de oxidación húmeda, para las condiciones mencionadas. Este pretratamiento muestra una mayor reducción del contenido en sólidos totales, alcanzando valores de 23 g/kg, representando un 77 % de eliminación de sólidos, siendo este valor mayor que el alcanzado para el pretratamiento de hidrólisis térmica. Además, permite generar la solubilización de contenido orgánico y nutrientes hacia la fase acuosa del fango, en forma de DQOs, COT, N-NH₄⁺ y P-PO₄³⁻, alcanzando valores de 16,7 g/L, 4,9 g/L, 447 mg/L y 96,4 mg/L respectivamente. Por tanto, la oxidación húmeda en las condiciones estudiadas permite alcanzar una solubilización del 9,8 % de DQOs y un 61 % de solubilización de N-NH₄⁺. Alcanzado así mayores porcentajes de solubilización que los obtenidos mediante la aplicación del proceso de hidrólisis térmica y oxidación avanzada tipo Fenton, debido a la elevada capacidad de este tratamiento de oxidación húmeda de generar la oxidación de compuestos orgánicos.

Por tanto, este tratamiento de oxidación húmeda no sólo genera una mayor solubilización de compuestos orgánicos y nutrientes, sino también una mayor reducción de sólidos y, por tanto, una mayor reducción del volumen de fango.

Actualmente, este tratamiento de oxidación húmeda no ha sido muy estudiado para su aplicación sobre fangos de refinería. Algunos investigadores, han estudiado la aplicación del tratamiento de oxidación húmeda en dos etapas empleando H₂O₂ como agente oxidante y NaCO₃ como agente demulsificante, con el objetivo de extraer la fracción aceitosa del fango y por otro lado su fracción acuosa, con un 89 y 78 % de eliminación respectivamente, al emplear 80 mL de H₂O₂, 4 g de NaCO₃ y

Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería

240 °C y 90 min. Sin embargo, este estudio no evalúa la solubilización hacia la fase acuosa de compuestos orgánicos y/o nutrientes, aunque si mencionan el aumento de la biodegradabilidad del fango tras dicho tratamiento (Zhao y col. 2018). Otros autores han estudiado la aplicación de este proceso de oxidación húmeda añadiendo además un catalizador, como el FeCl₃, permitiendo eliminar hasta un 90 % de su contenido en DQO al aplicar este tratamiento a 250 °C (Jing y col. 2012).

Tabla 26: Caracterización del fango de refinería tras pretratamiento de OH 1.2.

Parámetros	Inicial	OH 1.2
pH	6,3 ± 1	5,5 ± 0,2
DQOt (g/kg)	174 ± 2	53 ± 7
HTP (%)	30 ± 5	6 ± 1
ST (g/kg)	103 ± 25	23 ± 11
STV (g/kg)	80 ± 34	10 ± 2
NKT (gN/kg)	0,7 ± 0,1	1,2 ± 0,4
DQOs (g/L)^a	1,5 ± 0,2	16,7 ± 0,8
NKT (mgN/kg)^a	69 ± 1	1221 ± 1
N- NH₄⁺ (mg/L)^a	46 ± 7	447 ± 56
P-PO₄³⁻ (mg/L)^a	0,7 ± 0,2	96 ± 2
COT (g/L)^a	0,4 ± 0,5	4,9 ± 0,1

^a Parámetros determinados para la fase acuosa del fango de refinería

Por tanto, el pretratamiento de oxidación húmeda evaluado en las condiciones de operación mencionadas permite incrementar la solubilización de compuestos orgánicos y nutrientes, y al mismo tiempo permite alcanzar una mayor reducción del contenido en sólidos totales, y por tanto una mayor reducción del volumen de fango en comparación con los resultados obtenidos para el tratamiento de hidrólisis térmica. De esta manera, estos resultados obtenidos permiten de nuevo plantear la posibilidad de aplicar posteriormente las estrategias 2 y 3 previamente descritas, las cuales permitirían la valorización completa del fango de refinería.

Resultados y Discusión

Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería

5.3.4. Comparativa de pretratamientos aplicados al fango de refinería

Los pretratamientos no oxidativos (hidrólisis térmica) y oxidativos (oxidación húmeda y oxidación avanzada tipo Fenton) estudiados, han demostrado ser procesos viables para su aplicación en fangos de refinería. Todos ellos, han permitido la solubilización hacia la fase acuosa del fango de compuestos orgánicos y nutrientes, gracias a la degradación de compuestos orgánicos presentes en el fango de refinería. Esta caracterización macroscópica previamente realizada ha permitido conocer el efecto que cada uno de estos pretratamientos ha alcanzado en términos de solubilización, así como su capacidad de reducir el contenido en sólidos del fango.

Es por ello que, tras realizar el estudio de las condiciones óptimas de reacción para cada uno de estos pretratamientos, a continuación, se realiza un estudio comparativo de ellos, realizando la aplicación de estos pretratamientos sobre el fango de refinería empleando el mismo reactor, tal y como se ha descrito previamente en la presente Tesis Doctoral.

Sin embargo, para conocer los procesos de degradación que se han llevado a cabo durante estos pretratamientos, y de esta manera comparar de manera más exhaustiva los productos generados, se hace necesaria una caracterización más detallada de las condiciones óptimas determinadas para cada uno de estos pretratamientos estudiados, siendo estas condiciones las detalladas previamente en la Tabla 10, perteneciente al apartado 4.4.4 del procedimiento experimental de este trabajo de investigación.

En este sentido, en este apartado se realiza dicha caracterización, la cual comienza con el análisis del contenido en hidrocarburos y/o compuestos de carbono tanto en la fase aceitosa como en la fase acuosa del fango de refinería. Estos compuestos se encuentran principalmente presentes en la fase aceitosa, pero tras la aplicación de estos pretratamientos se genera su solubilización hacia la fase acuosa. Para ello, se ha realizado la determinación mediante GC/MS de estos compuestos en ambas fases.

La Figura 44 muestra los resultados para la fase aceitosa del fango de refinería inicialmente y tras cada uno de los pretratamientos estudiados. Los

Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería

compuestos identificados se muestran clasificados en función de su cadena de carbono, en cuatro categorías, C_1-C_{16} , $C_{17}-C_{23}$, $C_{24}-C_{30}$ y $>C_{30}$. Como se puede observar, inicialmente la fase aceitosa del fango de refinería está compuesta por hidrocarburos con cadenas de $C_{17}-C_{23}$ (60 %), $C_{24}-C_{30}$ (25 %) y $>C_{30}$ (15 %). Sin embargo, esta distribución de hidrocarburos cambia al aplicar los pretratamientos tanto no oxidativos como oxidativos estudiados. Esta modificación implica el craqueo de los hidrocarburos de cadena larga hacia otros de cadena más corta. Es por ello, que tras estos pretratamientos se observa la presencia de hidrocarburos de C_1-C_{16} , los cuales aumentan en mayor medida al aplicar tratamientos oxidativos (10 % para FT y 8 % para OH) en lugar de no oxidativos (2 % para HT). Los hidrocarburos de cadena comprendida entre C_{17} y C_{23} los cuáles aumentan en un 73 % para la hidrólisis térmica y un 63 y 66 % para la oxidación avanzada tipo Fenton y oxidación húmeda respectivamente. Al mismo tiempo este aumento en la distribución de hidrocarburos de cadena corta se relaciona con la degradación y por tanto disminución de los hidrocarburos de cadena más larga $C_{24}-C_{30}$ y $>C_{30}$ reduciéndose a un 21-17% y un 9-5 % respectivamente. Sin embargo, estos hidrocarburos de cadena larga ($>C_{24}$) presentan una mayor resistencia a ser degradados según estudios previos realizados por otros investigadores (Zhang y col. 2014a; Qin y col. 2019). Por tanto, estos resultados permiten concluir que los pretratamientos evaluados permiten la degradación de los HTP presentes en la fase aceitosa del fango de refinería, generando compuestos de menor peso molecular, principalmente hacia ácidos carboxílicos, los cuales se solubilizarían en la fase acuosa (Sutton y col. 2014).

Estos resultados de degradación de hidrocarburos presentes en la fase aceitosa están también relacionados con los compuestos que aparecen en la fase acuosa del fango. En la Figura 45 se pueden observar los resultados para la fase acuosa del fango de refinería inicialmente y tras cada uno de los pretratamientos estudiados. Inicialmente la fase acuosa del fango de refinería presenta compuestos de C_1-C_{16} (75 %) y $C_{17}-C_{23}$ (25 %), mientras que tras los pretratamientos se consigue que la fase acuosa esté compuesta totalmente por compuestos de cadena corta (C_1-C_{16}). Para los tratamientos oxidativos, se puede observar que se vuelven a presentar compuestos con cadenas de $C_{17}-C_{23}$ (1 y 2 % para FT y OH respectivamente) posiblemente

Resultados y Discusión

Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería

por la formación de algún compuesto complejo o bien, la oxidación de estos, sin ruptura de las moléculas.

En cualquier caso, los tres pretratamientos estudiados en la presente Tesis Doctoral permiten degradar los compuestos presentes en la fracción aceitosa y acuosa del fango de refinería hacia otros de menor peso molecular, de manera que finalmente tras estos procesos, se consigue obtener una fase aceitosa con hidrocarburos de menor peso molecular y una fase acuosa con compuestos de carbono de bajo peso molecular, además de la solubilización de nutrientes, lo que permite plantear posteriormente la posibilidad de tratar este efluente mediante procesos biológicos, como la digestión anaerobia planteada en la estrategia 2 o bien tratamientos biológicos convencionales, los cuales, ya se encuentran implementados en la planta de refinería, tal y como describe la estrategia 3.

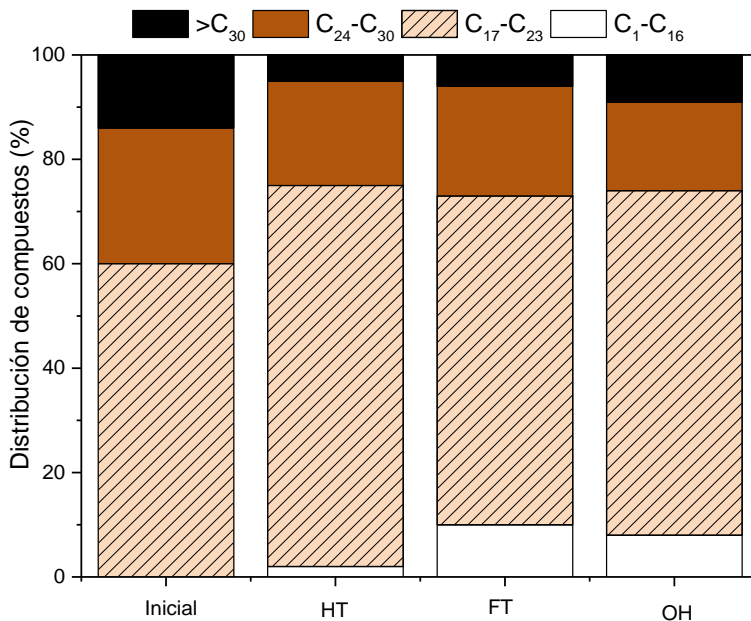


Figura 44: Distribución del contenido en hidrocarburos presente en la fracción aceitosa del fango de refinería inicial y tras los pretratamientos.

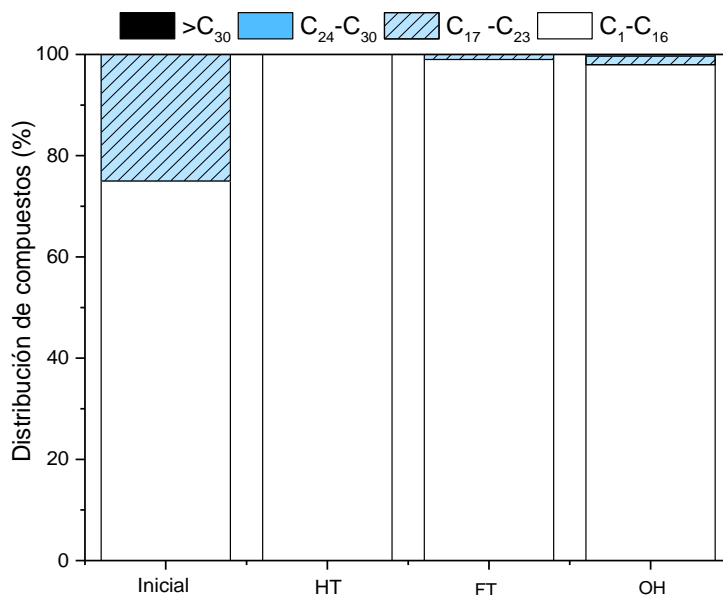


Figura 45: Distribución del contenido en compuestos de carbono presente en la fracción acuosa del fango de refinería inicial y tras los pretratamientos.

Para realizar una caracterización más exhaustiva de la fase acuosa del fango, en la Figura 46 se muestran los resultados obtenidos para la concentración de ácido acético en la fase acuosa del fango tanto inicial, como tras los pretratamientos estudiados. Como se puede observar, la concentración de ácido acético se incrementa al aumentar la severidad del tratamiento aplicado al igual que sucede en los resultados anteriormente presentados de degradación de hidrocarburos, consiguiendo solubilizar 134, 501 y 1517 mgC/L, para los tratamientos de hidrólisis térmica, oxidación avanzada tipo Fenton y oxidación húmeda, respectivamente, comparados con una concentración inicial de 22 mgC/L. Estos resultados están relacionados con los mostrados previamente en la Figura 45 en los que se observa que los compuestos presentes en la fase acuosa son mayoritariamente compuestos con cadenas de carbono de C₁-C₁₆, entre los cuáles el ácido acético representa uno de los principales compuestos. Por tanto, relacionando estos resultados de degradación de compuestos de carbono y la determinación de ácido acético, se puede corroborar que los pretratamientos permiten la formación de compuestos orgánicos de bajo

Resultados y Discusión

Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería

peso molecular, siendo el ácido acético, el AGV presente mayoritariamente, representando un 5 % del TOC para el pretratamiento de hidrólisis térmica y un 31 % del TOC en los tratamientos oxidativos de oxidación avanzada tipo Fenton y oxidación húmeda. Demostrando, por tanto, que la fase acuosa generada tras estos pretratamientos presenta una composición con una potencial mayor biodegradabilidad.

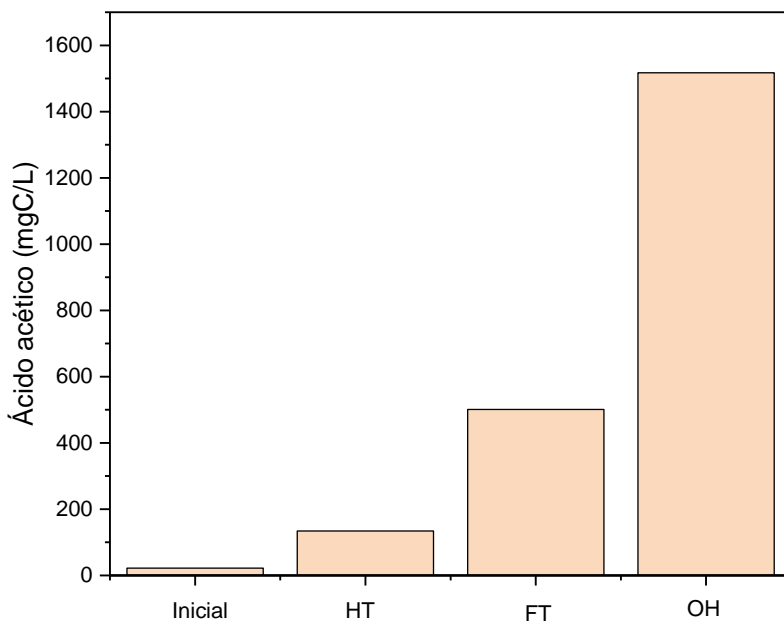


Figura 46: Concentración de ácido acético presente en la fase acuosa del fango de refinería inicial y tras los pretratamientos.

En la Figura 47 se muestra la determinación del contenido en metales disueltos en la fase acuosa mediante ICP-AES. Estos resultados muestran una concentración inicial de metales en la fase acuosa del fango de refinería significativamente menor a la que presentan algunos metales tras los pretratamientos evaluados. La concentración de Ca es la que aumenta de manera más notable para los tres pretratamientos estudiados, alcanzando hasta 858 mg/L para la oxidación avanzada tipo Fenton, mientras que en la oxidación húmeda e hidrólisis térmica esta solubilización alcanza los 305 y 116 mg/L respectivamente. La concentración de Fe es despreciable tanto inicialmente como los pretratamientos de hidrólisis térmica y oxidación avanzada tipo Fenton, sin embargo, al aplicar el pretratamiento de oxidación

Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería

húmeda esta concentración aumenta hasta 356 mg/L. Similares resultados muestran la solubilización de Al, siendo mayor esta solubilización para el tratamiento de oxidación húmeda (441 mg/L) y oxidación avanzada tipo Fenton (189 mg/L), mientras que inicialmente y tras el pretratamiento de HT su concentración es despreciable. Por último, Mg y Si muestran valores más bajos, aunque su solubilización es más notable de nuevo en los tratamientos oxidativos.

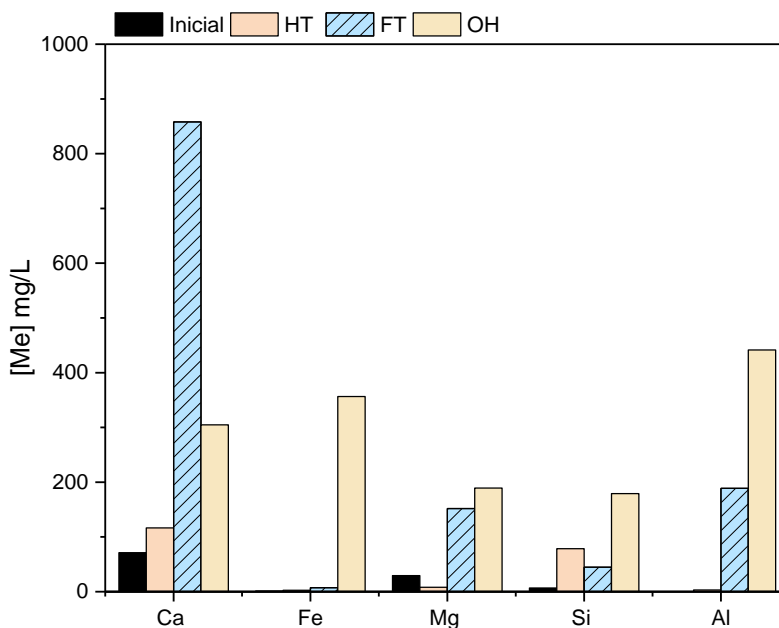


Figura 47: Concentración de metales disueltos en la fase acuosa del fango de refinería inicial y tras los pretratamientos.

La determinación del contenido en metales en la fase acuosa es fundamental en este estudio, debido a la elevada influencia que estos pueden tener en procesos biológicos posteriores. Las estrategias 2 y 3 planteadas, proponen en primer lugar un tratamiento de digestión anaerobia, mientras que la estrategia 3 plantea la valorización de la fase acuosa mediante otro tipo de procesos biológicos. En ambos casos, el contenido en metales puede resultar inhibitorio para el proceso, como determinados iones metálicos como el Ca y Mg ambos presentes en los resultados mostrados. Estos metales son esenciales para el crecimiento de los microorganismos, aunque, una concentración excesiva puede afectar a la actividad de la

Resultados y Discusión

Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería

biomasa debido a la precipitación de Ca junto con fosfatos, haciendo que estos no estén disponibles para la actividad biológica, mientras que el magnesio puede generar la pérdida de actividad de determinados funciones microorganismos (Chen y col. 2008).

Por otro lado, la presencia de metales pesados como el Fe y el Al, también tienen una función positiva como enzimas esenciales, sin embargo su concentración excesiva puede ser tóxico debido a la disrupción de la actividad enzimática (Chen y col. 2008).

Con el objetivo de corroborar los resultados obtenidos de degradación de hidrocarburos en la fase aceitosa, se llevaron a cabo ensayos para determinar el contenido total de hidrocarburos presentes en el fango de refinería, tanto inicialmente como tras los pretratamientos aplicados. Estos resultados se muestran en la Tabla 27 pudiendo observar que el fango de refinería presenta inicialmente un 30 % en masa de contenido en HTP, estando típicamente presentes estos compuestos insolubles en el fango, y además adsorbidos en la superficie de los sólidos contenidos en el fango (Zhang y col. 2012, 2013). Tras los diferentes pretratamientos aplicados, se consigue disminuir esta concentración en masa hasta un 23 % para hidrólisis térmica, un 10 % para oxidación avanzada tipo Fenton y un 6 % para oxidación húmeda. Esto es debido a la mencionada degradación de los hidrocarburos presentes en la fase aceitosa del fango, siendo esta degradación más efectiva al aplicar pretratamientos oxidativos ya que los radicales $\cdot\text{OH}$ para el pretratamiento de oxidación avanzada, y la elevada presión de aire alcanzada en la oxidación húmeda permiten la oxidación de los HTP y romper la unión entre estos compuestos y las partículas sólidas del fango, y finalmente generan la liberación de estos HTP oxidados hacia la fase acuosa, evidenciado también por los resultados anteriores de solubilización de DQOs, GC/MS y TOC. Otros autores, han reportado una reducción máxima similar de un 14 % en masa al aplicar tratamientos oxidativos combinados a un fango de refinería (Zhang y col. 2013), mientras que otros han conseguido reducir su contenido aplicando tratamientos de ozonización, reportando también la solubilización de estos compuestos hacia la fase acuosa (Sun y col. 2020).

Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería

Otro parámetro de interés es el tiempo de succión capilar (TSC) con el objeto de determinar el efecto de los pretratamientos en la deshidratabilidad del fango, y que estaría relacionado con la separación de las diferentes fases que lo constituyen (Yin y col. 2004). Los resultados mostrados en la Tabla 27, reflejan un TSC de 265 segundos para el fango sin tratar, disminuyendo progresivamente este tiempo con la severidad de los tratamientos estudiados, siendo estos valores de 18, 15 y 13 segundos para la HT, FT y OH, respectivamente. La disminución del TSC tras estos pretratamientos es provocado por un cambio en la estructura o estabilidad del fango, siendo este fenómeno también reportado por otros investigadores. Se han reportado resultados similares de reducción del TSC para fangos de depuradora (Wójcik y col. 2020), mientras que para fangos de refinería los resultados reportados en estudios anteriores, alcanzan reducciones menores, desde 80 a 30 segundos de TSC aplicando una oxidación con persulfato y Fe(II) (Zhen y col. 2019).

Al igual que ocurre con los resultados obtenidos del contenido en HTP, el valor de TSC también disminuye con la severidad del tratamiento consiguiendo alcanzar valores más bajos para el tratamiento de oxidación húmeda, seguido del tratamiento de oxidación avanzada tipo Fenton y por último el tratamiento de hidrólisis térmica.

Tabla 27: Contenido en hidrocarburos de petróleo (HTP) y tiempo de succión capilar (TSC) del fango de refinería inicialmente y tras los pretratamientos.

	Inicial	HT	FT	OH
HTP (% p/p)	30 ± 5	23 ± 2	10 ± 1	6 ± 1
TSC (s)	265 ± 9	18 ± 9	15 ± 6	13 ± 4

La apariencia física del fango de refinería se ve modificada tras la aplicación de estos pretratamientos, pudiendo observar estos cambios en la Figura 48. El fango de refinería inicialmente tiene un aspecto similar al crudo de petróleo, con una elevada viscosidad y de color oscuro. Sin embargo, tras los pretratamientos aplicados es posible observar como el aspecto del fango

Resultados y Discusión

Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería

cambia significativamente pudiendo diferenciar las fases que dividen el fango, las cuales, se separan más fácilmente por gravedad con un tiempo de decantación necesario menor a 30 minutos para los pretratamientos evaluados. De manera que la aplicación de estos pretratamientos genera la desestabilización de la emulsión de fases que conforma el fango, permitiendo su separación de fases por decantación gravitatoria y evitando procesos costosos de centrifugación.

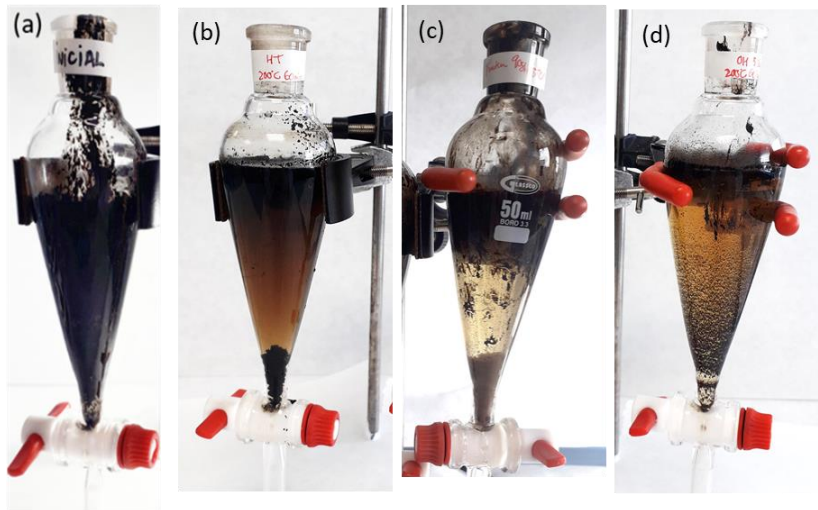


Figura 48: Apariencia del fango de refinería inicialmente (a), y tras los pretratamientos de HT (b), FT (c) y OH (d).

Finalmente, con el objetivo de realizar un adecuado análisis de los pretratamientos estudiados, no sólo en términos de solubilización, sino también de mineralización hacia CO_2 , es fundamental comparar y evaluar la sostenibilidad de estos pretratamientos. Para ello, basándonos en los resultados previamente mostrados sobre la caracterización inicial del fango de refinería y la solubilización de carbono hacia la fase acuosa gracias a la degradación de los compuestos presentes en la fase aceitosa del fango tras la aplicación de los pretratamientos no oxidativos y oxidativos, en la Figura 49 se muestra el balance de carbono realizado para cada uno de los tratamientos. Como se puede observar, tras la aplicación de los pretratamientos estudiados sobre el fango de refinería, se produce una disminución del contenido en carbono de la fase aceitosa, mientras que al mismo tiempo se produce un aumento del contenido en carbono de la fase

Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería

acuosa. Esta tendencia, además, es más significativa al aplicar los pretratamientos oxidativos, siendo mayor para la oxidación húmeda, seguida de la oxidación avanzada tipo Fenton, mientras que el tratamiento no oxidativo de hidrólisis térmica genera una menor degradación y por tanto solubilización de carbono. Al mismo tiempo, el contenido en carbono de la fase sólida del fango también varía, aunque más ligeramente, al aplicar estos pretratamientos, siendo en este caso, la oxidación tipo Fenton la que menor efecto genera sobre esta fase posiblemente debido a las menores condiciones de temperatura y presión alcanzadas.

Sin embargo, la degradación de estos compuestos de carbono contenidos en la fase aceitosa, principalmente, no sólo generan su solubilización hacia la fase acuosa, si no que se produce la volatilización de compuestos orgánicos volátiles, así como la mineralización hacia CO₂. Este fenómeno, por tanto, es mayor al aplicar los pretratamientos oxidativos, ya que estos generan una mayor degradación de compuestos de carbono, siendo el pretratamiento de oxidación húmeda el que genera una mayor producción de compuestos que van a la fase gas (56 %), seguido de oxidación avanzada tipo Fenton (33 %) y finalmente hidrólisis térmica (23 %).

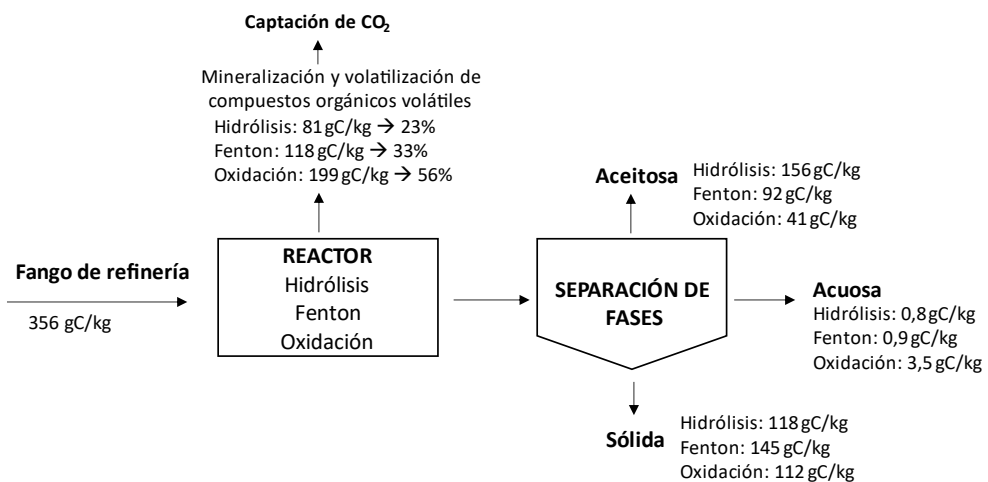


Figura 49: Balance de carbono de los pretratamientos.

Resultados y Discusión

Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería

5.3.5. Digestión anaerobia: Estrategia 2

El proceso de digestión anaerobia es un proceso biológico ampliamente estudiado para fangos biológicos de depuradora (Carrère y col. 2010; Donoso-Bravo y col. 2011; Wickham y col. 2016), sin embargo, su aplicación en fangos de refinería es limitado debido a la toxicidad y baja biodegradabilidad relacionada con este tipo de fangos (Janajreh y col. 2018; Lee y col. 2022). De manera preliminar, como se ha mostrado en la caracterización del fango, se realizó la evaluación del potencial bioquímico de metano del fango de refinería, sin realizar ningún pretratamiento previo, con el objetivo de evaluar su capacidad de generar metano. Sin embargo, el proceso de digestión anaerobia se ve inhibido debido a la toxicidad que presenta inicialmente el fango de refinería, relacionado con la elevada concentración de metales y de hidrocarburos principalmente.

Como se ha planteado en la estrategia 2, previamente descrita, tras los pretratamientos de hidrólisis térmica, oxidación avanzada tipo Fenton y oxidación húmeda permiten degradar los hidrocarburos presentes en él, hacia otros de menor peso molecular que se solubilizan hacia la fase acuosa, por lo que se produce un aumento de la biodegradabilidad del mismo. Es por ello, que en esta estrategia se plantea el tratamiento del fango mediante digestión anaerobia, tras cada uno de estos pretratamientos en las condiciones óptimas determinadas con el objetivo de evaluar su capacidad de generar metano, y así alcanzar su valorización energética.

En la Figura 50, se puede observar la producción de metano obtenida tras realizar los ensayos BMP una vez pretratado el fango de refinería. Aunque la producción de metano se ve mejorada en comparación con los resultados obtenidos previamente para el fango de refinería sin tratar, estos resultados siguen siendo cercanos a cero por lo que no se alcanza una producción de metano que permite que esta estrategia sea económicamente viable.

El pretratamiento FT es el que muestra mejores resultados de producción de metano, observando un pico de producción de 20 mL CH₄ /g SV al inicio de los ensayos (2 días), sin embargo, esa producción decrece progresivamente durante los días consecutivos del ensayo. El pretratamiento de HT, genera una menor mejora del proceso de digestión anaerobia. En este caso, los resultados muestran la ausencia de inhibición del proceso, pero los valores

Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería

de producción de metano alcanzados son muy bajos, entre 0 y 5 mL CH₄ /g SV durante los 30 días de ensayo. Por último, el pretratamiento de OH muestra peores resultados, ya que, a pesar de la solubilización de compuestos hacia la fase acuosa, se sigue produciendo la inhibición del proceso de digestión anaerobia. Mostrando valores por debajo de cero durante prácticamente la totalidad del ensayo.

Estos resultados obtenidos de producción de metano del fango de refinería tras aplicar los pretratamientos mencionados, no son los que a priori cabría esperar, ya que como se ha mencionado anteriormente, la degradación de hidrocarburos y la solubilización de compuestos de menor peso molecular y nutrientes, deberían favorecer el proceso de digestión anaerobia. Sin embargo, esto no ocurre, y a pesar de aplicar estos pretratamientos el fango de refinería no puede ser valorizado mediante digestión anaerobia.

Hoy en día, se han reportado pocos estudios sobre la aplicación del proceso de digestión anaerobia sobre fangos de refinería debido a su compleja y tóxica composición. Algunos investigadores han evaluado esta posibilidad, reportando una muy baja producción de metano debido a la baja biodegradabilidad de los hidrocarburos contenidos en el fango de refinería, y el uso del inóculo en los ensayos BMP, el cual no se adapta el contenido en aceites del fango (Lee y col. 2022). Otros investigadores han evaluado la toxicidad de residuos de refinería similares a los empleados en este estudio, reportando una elevada toxicidad y por tanto inhibición del proceso de digestión anaerobia, la cual disminuye al aplicar al fango pretratamientos de ozonización aunque su potencial sigue siendo bajo (Haak y col. 2016).

Sin embargo, tras la aplicación de los pretratamientos evaluados en la presente Tesis Doctoral no existen trabajos previos sobre su potencial bioquímico de metano para fangos de refinería. Siendo más estudiado la aplicación de estos pretratamientos para aumentar la producción de metano para fangos de depuradora (Carrère y col. 2010).

Estos resultados pueden deberse a la presencia de metales disueltos en la fase acuosa del fango de refinería tras los pretratamientos, como se ha podido observar en la Figura 45, pudiendo ser la causa de la inhibición o la baja eficiencia de producción de metano observada para todos los casos estudiados, ya que como se ha mencionado anteriormente, estos metales

Resultados y Discusión

Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería

afectan al crecimiento de los microorganismos e incluso producen la inhibición de la actividad enzimática (Chen y col. 2008)

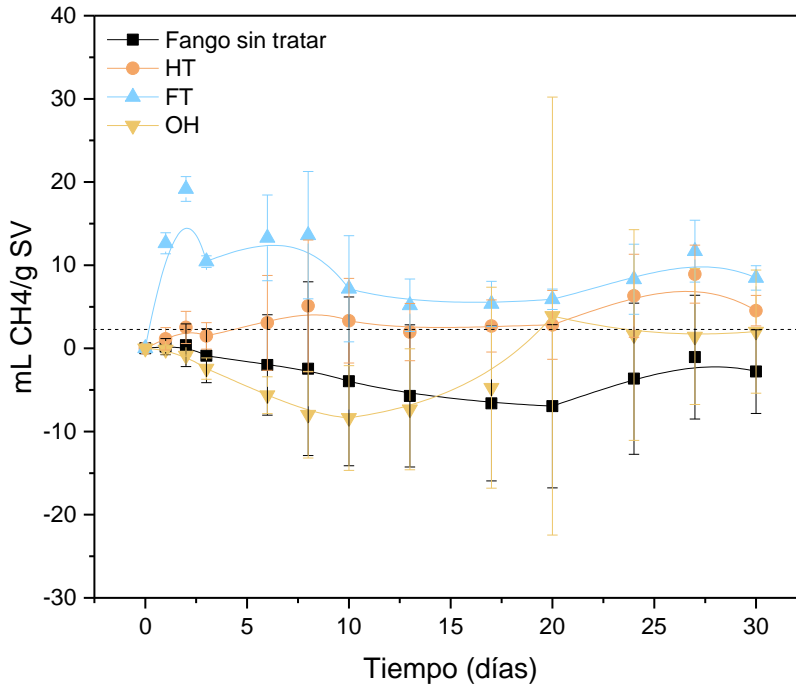


Figura 50: Ensayos BMP del fango de refinería sin tratar, así como tras la aplicación de los pretratamientos de HT, FT y OH.

Además, se debe mencionar, que la presencia de hidrocarburos pesados también puede ser causante de la inhibición del proceso de digestión anaerobia. Entre estos compuestos se debe destacar la presencia de alcanos de cadena larga, los cuales, siguen presentes en la fase aceitosa del fango, y pueden producir toxicidad en este proceso anaerobio, además de ser compuestos de difícil biodegradación (Chen y col. 2008).

De esta manera, se descarta la posibilidad de llevar a cabo la estrategia 2 de valorización energética del fango de refinería. Esto hace necesario el desarrollo de nuevas estrategias por lo que a continuación se analizará la estrategia 3, en la que se realiza una valorización fraccional del fango de refinería aplicando diversas tecnologías para cada una de las fracciones del fango.

5.3.6. Valorización fraccional: Estrategia 3

La valorización fraccionada del fango de refinería se contempla en esta Tesis Doctoral como la tercera estrategia de valorización planteada (Figura 27). Esta estrategia consiste en valorizar de forma individualizada cada una de las fases que componen el fango de refinería tras los pretratamientos previamente descritos y caracterizados.

Como se ha podido observar, los pretratamientos de hidrólisis térmica, oxidación húmeda y oxidación avanzada tipo Fenton, permiten el craqueo y/o oxidación de los compuestos presentes en el fango hacia otros de menor peso molecular, lo que genera una notable solubilización de compuestos orgánicos y nutrientes hacia la fase acuosa, además de reducir el contenido en sólidos del fango.

Es por ello por lo que, tras descartar la estrategia 2 en la que se proponía la valorización energética de todo el fango, en esta estrategia se plantea una valorización individual para cada una de las fases del fango. En primer lugar, la fracción aceitosa podría seguir siendo recirculada a refinería, y por tanto reciclada para volver a ser empleada en la producción de aceites o combustibles en la planta. Por otro lado, para la fase acuosa, la cual presenta un mayor contenido orgánico y nutrientes, sería potencialmente biodegradable para su tratamiento en procesos biológicos. Y finalmente, la fracción sólida sería valorizada como material precursor de soportes catalíticos o adsorbentes siguiendo la metodología descrita en la primera estrategia planteada en el capítulo 5.2 de la presente Tesis Doctoral.

Por tanto, esta estrategia permitiría valorizar el fango en su totalidad, ofreciendo diversas posibilidades de aprovechamiento para cada una de las tres fases que componen el fango, evitando, por tanto, el impacto medioambiental que los fangos de refinería generan, y al mismo tiempo transformando el fango de refinería que en la actualidad se considera un residuo, en una nueva oportunidad de producir o generar productos de valor añadido, y con un aprovechamiento integral del mismo.

Para la evaluación de la biodegradabilidad de la fase acuosa del fango de refinería, tras los pretratamientos oxidativos y no oxidativos planteados, se realizaron test de biodegradabilidad o ensayos de respirometría. Cabe

Resultados y Discusión

Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería

esperar que tras los pretratamientos aplicados al fango de refinería, la biodegradabilidad de su fase acuosa incrementa debido a la formación de compuestos con cadenas de carbono cortas, principalmente ácido acético debido a la degradación parcial de los hidrocarburos presentes en la fase aceitosa del fango, tal y como afirman otros autores al aplicar diferentes tratamientos oxidativos al fango de refinería (Kim y col. 2009; Zhao y col. 2018).

En la Tabla 28 se muestran dichos resultados, en los que se puede observar el valor inicial de biodegradabilidad que presenta la fase acuosa del fango (18 %), debido a la baja concentración de carbono, así como de nutrientes (Sun y col. 2020). Sin embargo, es posible observar como todos los pretratamientos aplicados, aumentan significativamente la biodegradabilidad de la fase acuosa del fango de refinería, alcanzado para todos los casos aproximadamente un 60 %, debido a la notable solubilización tanto de compuestos de carbono de cadena corta, como ácido acético principalmente, además de nutrientes (N, P).

De manera que estos ensayos de respirometría demuestran que mediante un tratamiento biológico aerobio convencional sería posible biodegradar la mayor parte del contenido presente en la fase acuosa del fango, permitiendo así su integración en el proceso de tratamiento biológico de aguas residuales que la planta de refino tiene actualmente integrado (Figura 3), lo que reduciría los costes del tratamiento de esta fase. Aunque, haciéndose necesario tratar previamente el fango de refinería mediante alguno de los pretratamientos evaluados, ya que inicialmente la fase acuosa del fango presenta una baja biodegradabilidad, y por tanto no permite su tratamiento directo.

Tabla 28: Biodegradabilidad de la fase acuosa del fango de refinería inicialmente y tras los pretratamientos de HT, FT y OH.

	Inicial	HT	FT	OH
Biodegradabilidad (%)	18 ± 10	60 ± 10	60 ± 19	63 ± 27

Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería

Cabría esperar que esta biodegradabilidad fuese mayor para los pretratamientos oxidativos evaluados que, para el pretratamiento no oxidativo de hidrólisis térmica, ya que los pretratamientos oxidativos han mostrado una mayor capacidad de degradación de hidrocarburos y por ende una mayor solubilización de compuestos oxidados hacia la fase acuosa, además de nutrientes que favorecen su biodegradabilidad. Sin embargo, los resultados de biodegradabilidad determinados para la fase acuosa son similares para todos los pretratamientos estudiados.

La presencia de determinados compuestos en la fase acuosa del fango de refinería, podrían producir una disminución de su biodegradabilidad, como son los metales disueltos. Algunos de estos metales pueden inhibir el crecimiento o la actividad biológica por lo que una excesiva o elevada concentración de estos, puede generar un efecto negativo para el tratamiento biológico de esta fase acuosa, al igual que ocurría en el proceso biológico de digestión anaerobia. Es por ello, que, en los pretratamientos oxidativos a pesar de mostrar mejores resultados en términos de solubilización, la biodegradabilidad puede verse disminuida por la presencia de metales en disolución, como el Ca, Fe y Al principalmente, los cuales están presentes en mayor concentración para estos pretratamientos oxidativos. Además, la presencia de compuestos orgánicos puede también generar problemas de inhibición durante el proceso de digestión anaerobia, como aminas o bencenos los cuales han sido detectados mediante GC/MS.

Por tanto, cualquiera de los pretratamientos aplicados al fango permitiría obtener una fase acuosa que podría ser tratada mediante procesos biológicos convencionales, debido al aumento de su biodegradabilidad. Haciendo posible el tratamiento de esta fase acuosa dentro del esquema de tratamiento convencional que se aplica actualmente en refinería para el tratamiento de sus aguas residuales. Evitando de esta manera la necesidad de gestionar esta fase del residuo, representando entre un 30 y un 85 % en peso (Li y col. 2020), mediante gestor, y por tanto evitando tanto los altos costes económicos que supone tanto su envío a gestor como su separación mediante centrifugación. Además, se evitaría el impacto medioambiental que cualquier fase del fango de refinería podría ocasionar.

Resultados y Discusión

Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería

Por último, esta tercera estrategia basada en la valorización fraccionada del fango de refinería también propone la valorización de la fase sólida obtenida tras los pretratamientos oxidativos y no oxidativos estudiados. Tras estos pretratamientos, el contenido en ST del fango se reduce significativamente, entre un 51 y un 78 %, pero aún presenta parte de fase sólida que debe valorizarse.

En la estrategia 1 planteada se ha evaluado la síntesis de soportes catalíticos empleando esta fase sólida del fango de refinería, siguiendo como metodología de síntesis la aplicación tanto de tratamiento físico como químico, empleando elevada temperatura y KOH como agente activante de estos materiales. Tras la aplicación de este método de síntesis se han conseguido finalmente obtener materiales con propiedades muy interesantes y que permiten el tratamiento de efluentes acuosos residuales. Es por ello, que, en esta tercera estrategia, se evalúa la posibilidad de emplear de nuevo la fase sólida tras los pretratamientos para sintetizar estos mismos materiales en las condiciones óptimas establecidas en el capítulo 5.2 (síntesis empleando una relación másica 2:1 de KOH:sólido, y aplicando un tratamiento de térmico de carbonización y activación).

Con el objetivo de evaluar la viabilidad de esta estrategia 3, se caracterizó la fase sólida de cada uno de los pretratamientos para ver si esta fase era susceptible de esta valorización. Así, se realizó la extracción de la fase sólida del fango tras los pretratamientos de HT, FT y OH, y se determinó en primer lugar su composición mediante análisis elemental y FRX.

La Tabla 29 muestra los resultados del análisis elemental de la fase sólida obtenida tras pretratar el fango de refinería, mediante HT, FT y OH. Como muestran estos resultados, los pretratamientos aplicados sobre el fango de refinería, no generan cambios en la composición de la fase sólida, presentando para todos los pretratamientos un contenido en carbono del 45 %, siendo este igual al que presenta la fase sólida inicial del fango de refinería (Tabla 20). Al mismo tiempo, los resultados de FRX determinan la misma tendencia, presentando tras los pretratamientos estudiados, una fase sólida compuesta principalmente de Fe, con un 15 %, seguido de otros metales como Ca, Al o Si, entre otros, en porcentajes menores al 5 %.

Tabla 29: Análisis elemental de la fase sólida tras los pretratamientos.

	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)
Sólido HT	0,9 ± 0	45 ± 2	4 ± 1	5 ± 1
Sólido FT	0,9 ± 0	46 ± 1	5 ± 1	4 ± 1
Sólido OH	0,9 ± 0	46 ± 2	4 ± 1	5 ± 1

Una vez evaluada la composición de la fase sólida obtenida tras los pretratamientos, se realizó su valorización, siguiendo el método de síntesis determinado como óptimo en base a los resultados previos obtenidos en la estrategia 1, para así comparar tanto las propiedades texturales como su capacidad catalítica con los materiales sintetizados a partir de la fase sólida inicial del fango de refinería (Figura 16).

La Tabla 30 muestra los resultados obtenidos tras realizar el análisis de la superficie BET (S_{BET}) de los materiales sintetizados a partir de la fase sólida obtenida tras los pretratamientos aplicados al fango de refinería. Como se puede observar, los valores de S_{BET} obtenidos disminuyen ligeramente en comparación con los $637 \pm 4 \text{ m}^2/\text{g}$ que presentaba el material óptimo sintetizado previamente a partir de la fase sólida inicial del fango de refinería (ACT-NP 1.1). Los resultados muestran un mayor S_{BET} del material sintetizado a partir de la fase sólida tras el pretratamiento de oxidación húmeda, mientras que los materiales sintetizados a partir del sólido tras aplicar el pretratamiento de oxidación avanzada tipo Fenton e hidrólisis térmica, muestran valores muy similares.

Tabla 30: Área superficial BET de los materiales porosos sintetizados a partir de la fase sólida inicial, así como de la fase sólida tras los pretratamientos.

	ACT-NP 1.1	Sólido HT	Sólido FT	Sólido OH
$S_{BET} \text{ (m}^2/\text{g)}$	637 ± 4	487 ± 9	422 ± 3	580 ± 7

Resultados y Discusión

Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería

Finalmente, se realizaron de nuevo, en las mismas condiciones, las reacciones de oxidación húmeda catalítica, empleando de nuevo el efluente acuoso de refinería procedente de la corriente de cáusticos agotados. Con el objetivo de determinar si efectivamente estos nuevos materiales sintetizados con la fase sólida tras aplicar los pretratamientos evaluados al fango de refinería tienen o no la misma capacidad catalítica que presentaban los materiales sintetizados previamente,

En la Figura 51 se muestran estos resultados para los materiales sintetizados tras cada uno de los pretratamientos estudiados, así como los resultados obtenidos previamente a partir de la fase sólida inicial del fango de refinería. Se puede observar que, para todos los casos estudiados, la actividad catalítica de los materiales sintetizados es muy similar o prácticamente igual a la que presenta el catalizador sintetizado a partir de la fase sólida inicial del fango.

La eliminación de la DQOs del efluente acuoso residual alcanza un máximo entre un 50 y un 55 %, en comparación con un 60% de eliminación empleando el catalizador ACT-NP 1.1. Mostrando, por tanto, que la efectividad de los catalizadores sintetizados no se ve afectada por los pretratamientos aplicados al fango de refinería, y de esta manera permitiendo valorizar la fase sólida que presentan los fangos de refinería tras los pretratamientos para la síntesis de catalizadores, los cuales, presentan una elevada capacidad para el tratamiento de efluentes acuosos industriales.

Finalmente, a partir de estos resultados presentados respecto a la estrategia 3 basada en la valorización fraccionada del fango de refinería, se puede concluir que las diferentes metodologías propuestas para el tratamiento del fango de refinería y de cada una de sus fases, sí permiten alcanzar su valorización completa.

En primer lugar, la aplicación de los pretratamientos de hidrólisis térmica, oxidación avanzada tipo Fenton y oxidación húmeda permiten obtener un fango de refinería con unas características mejoradas que facilitan la separación de las diferentes fases y que permiten su separación y su valorización fraccional. La fase aceitosa, aún presenta en su composición

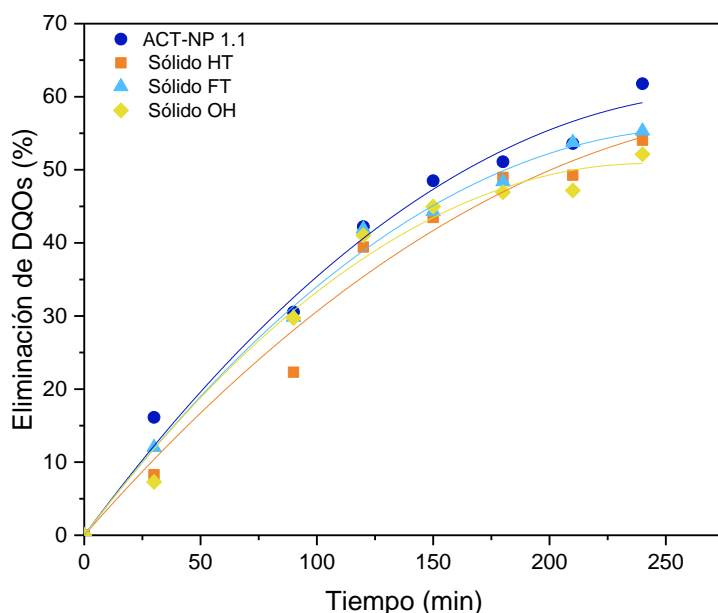


Figura 51: Eliminación de DQOs en reacciones de CWAO empleando el sólido inicial y el sólido tras los pretratamientos.

numerosos hidrocarburos de elevado valor, por lo que, sigue siendo posible su reciclaje al esquema de refinería. Por otro lado, la fase acuosa, tras los pretratamientos aplicados presenta un mayor contenido en nutrientes y compuestos de mayor biodegradabilidad que permiten su integración en el proceso biológico de tratamiento de aguas residuales actualmente implantado en la propia refinería o incluso en procesos biológicos avanzados para la recuperación de carbono y/o nutrientes en productos de mayor valor añadido. Y finalmente, la fase sólida presenta una composición que permite su transformación en catalizadores, aplicando previamente un método de activación física y química, los cuales pueden además ser empleados en la propia refinería para el tratamiento de efluentes acuosos con el objetivo de eliminar su contenido en DQOs.

Esta última estrategia planteada en la presente Tesis Doctoral permite conseguir su principal objetivo de valorización integral de los fangos de refinería. Evitando, por tanto, no sólo el impacto medioambiental que estos residuos actualmente suponen para el medio ambiente y la salud humana, sino al mismo tiempo, permitiendo el aprovechamiento

Resultados y Discusión

Tecnologías y procesos para el tratamiento de fangos de refinería

del fango para la generación de productos de valor añadido, lo que permite reducir los costes que las refinerías actualmente asumen al gestionar estos fangos, y además permitiendo el tratamiento de otro efluente residual de refinería, englobando así estos materiales dentro del concepto de Economía Circular.

Los resultados de este capítulo serán presentados en el 5º congreso Iberoamericano sobre tecnologías de oxidación avanzada (CIPOA) en Perú, y se tiene previsto su publicación en la revista *Journal of Environmental Chemical Engineering* por invitación. Por otro lado, se colabora en otros trabajos de acoplamiento de estas tecnologías con procesos biológicos avanzados en el marco del proyecto OIL2BIO.

***5.4. Integración en el esquema de
tratamiento de aguas
residuales de refinería:
Evaluación tecno-económica***

La tercera estrategia planteada en la presente Tesis Doctoral ha mostrado la posibilidad de alcanzar la valorización de los fangos de refinería mediante su pretratamiento empleando diferentes tecnologías: hidrólisis térmica, oxidación húmeda y oxidación avanzada tipo Fenton. Por tanto, en este cuarto capítulo se va a abordar la potencial viabilidad industrial de estos pretratamientos mediante una evaluación tecno-económica preliminar para finalmente determinar cuál de estos pretratamientos se presenta como la mejor alternativa.

Para ello, en este capítulo se van a abordar tres escenarios, cada uno de ellos para la evaluación de los pretratamientos del fango de refinería estudiados.

- **Escenario I:** Evaluación tecno-económica del proceso de hidrólisis térmica.
- **Escenario II:** Evaluación tecno-económica del proceso de oxidación avanzada tipo Fenton.
- **Escenario III:** Evaluación tecno-económica del proceso de oxidación húmeda.

La Figura 52 muestra de manera conceptual el esquema de diseño básico que se plantea para los escenarios I, II y III. El fango de refinería es

Resultados y Discusión

Integración en el esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería: Evaluación tecno-económica

pretratado en primer lugar, mediante las tecnologías previamente estudiadas en cada uno de los escenarios planteados, para lo que será necesario diseñar los equipos necesarios. Seguidamente, como se ha mostrado previamente en los resultados del capítulo 3, estos pretratamientos permiten la separación de las diferentes fases por sedimentación gravitatoria, por lo que se introduce en este esquema un sedimentador, para finalmente obtener las tres fases que componen el fango de refinería.

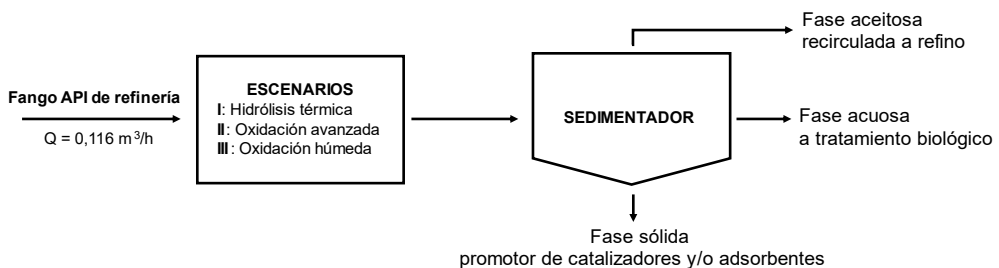


Figura 52: Esquema conceptual de los escenarios planteados para su análisis tecno-económico.

En primer lugar, es necesario definir cuál es el alcance del proyecto. Para ello, se establece una base de cálculo con respecto a la cuál estarán referenciadas el resto de las variables de este estudio. En este caso, esta base de cálculo es el fango que se obtiene del separador API en la planta de tratamiento de aguas residuales de una refinería localizada en España con un caudal total de $0,116 \text{ m}^3/\text{h}$, los cuales presentan en su composición un 34 % de fase aceitosa ($0,04 \text{ m}^3/\text{h}$), un 41 % de fase acuosa ($0,05 \text{ m}^3/\text{h}$) y un 25 % de fase sólida ($0,03 \text{ m}^3/\text{h}$).

Para realizar esta evaluación tecno-económica, en los tres escenarios se muestra en primer lugar la descripción del proceso, con el objetivo de definir los equipos necesarios, así como las condiciones de operación y los correspondientes balances de materia y energía. En segundo lugar, se realiza el diseño y dimensionamiento de estos equipos. Finalmente, se realiza la evaluación económica con el objeto de determinar su viabilidad, mediante la determinación de los costes de los equipos y la estimación de la

**Integración en el esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería:
Evaluación tecno-económica**

inversión inicial (CAPEX), así como los costes de operación asociados (OPEX).

5.4.1. Escenario I: Evaluación tecno-económica del proceso de hidrólisis térmica

El primero de los escenarios plantea el pretratamiento del fango de refinería, aplicando un proceso de hidrólisis térmica, en las condiciones óptimas determinadas previamente en el capítulo 5.3.1 (200 °C y 60 minutos). En la Figura 53 se muestra el diagrama de flujo planteado en este escenario I.

La corriente de entrada del fango es introducida en un recipiente regulador (C-101), el cual asegura un caudal constante de operación, para seguidamente impulsar el fango empleando una bomba de desplazamiento positivo rotativa (G-101) hasta una presión inicial de 5 bar. Posteriormente, la corriente de fango (6) se introduce en un cambiador de calor (E-101), para alcanzar una temperatura próxima a la de operación del reactor (190 °C), calentándolo con la corriente de salida del reactor. Posteriormente, el fango precalentado (7) se introduce en el reactor de hidrólisis (R-101), para finalmente obtener la corriente de salida hidrolizada (9), la cual tiene una temperatura de 200 °C, por lo que se emplea como agente de calefacción en el cambiador de calor (E-101) y se enfría de manera simultánea.

Tras su paso por el cambiador de calor, esta corriente (11), se introduce en un sedimentador (C-101) del que se obtienen tres fases diferenciadas: una fase aceitosa con un caudal de 27,3 kg/h (12) que se recircula a la refinería debido a su elevado contenido en hidrocarburos; una fase acuosa con un caudal de 55,7 kg/h (13) de elevada biodegradabilidad, como se ha mostrado previamente, y por último una fase sólida con un caudal de 12,9 kg/h (14) que puede emplearse en la refinería para la producción de catalizadores y/o adsorbentes. Todas ellas en condiciones atmosféricas.

Finalmente, se debe mencionar la mineralización hacia CO₂ y/o volatilización de algunos compuestos presentes en el fango de refinería, durante el pretratamiento de hidrólisis térmica (Figura 49). Por tanto, se instala una válvula de venteo (V-103) que retira esta corriente (8) que se genera en el reactor, de forma continua.

Resultados y discusión

Integración en el esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería: Evaluación tecno-económica

Para el cálculo de los costes de los equipos mostrados en la Figura 53, se ha realizado en primer lugar un diseño preliminar de los mismos.

El recipiente regulador C-101 se diseña como un recipiente cilíndrico horizontal, el cual, presenta unas dimensiones óptimas, obtenidas según su relación L/D y el menor coste. Las condiciones de operación y los valores de dimensionamiento óptimos se resumen en la Tabla 31.

Tabla 31: Dimensiones óptimas y condiciones de operación del recipiente regulador C-101.

	Valor
Presión de diseño, P_D (kg/cm²g)	3,5
Tiempo residencia, t (min)	25
Volumen, V (m³)	0,064
L/D	4,5
Diámetro, D (m)	0,262
Longitud, L (m)	1,180
Espesor, e (m)	3,513
Peso, W (t)	0,049
LLL (m)	0,236
NLL (m)	0,590
HLL (m)	0,944

La bomba de alimentación diseñada es una bomba de desplazamiento positivo, ya que es la más adecuada para impulsar fangos de depuradora (Gonzaga Vega Sequeiros y col. 2011), y las más empleadas en refinería (Grundfos 2008). Además, estas bombas se emplean con caudales volumétricos inferiores a 2 m³/h, como en este caso. Las condiciones de

Resultados y Discusión

Integración en el esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería: Evaluación tecno-económica

operación de la bomba de alimentación diseñada se muestran en la Tabla 32, con una potencia requerida de 0,51 kW.

Tabla 32: Dimensiones óptimas y condiciones de operación de la bomba de alimentación G-101.

	Valor
Presión aspiración, P_{asp} (bar)	0,38
Presión impulsión, P_{imp} (bar)	16,97
Potencia consumida bomba, W_c (kW)	1,382
Energía requerida anual (kWh/año)	11056
$Q_{diseño}$ (m ³ /h)	0,13
ΔP (kg/cm ² g)	16,91
Factor ρ_2	$2,16 \cdot 10^{-3}$
Factor ρ_1	0,10
C_1^* promedio	1,41
C_2^* (aplicando método de Williams)	0,11

El cambiador de calor seleccionado en este diseño es de tubos concéntricos, ya que, debido a las condiciones de operación, éste es el más sencillo, y además son los ideales para trabajar con fluidos de elevada viscosidad, como ocurre con los fangos y en los que se requieren bajas superficies de intercambio. La Tabla 33 muestra las condiciones de operación y las dimensiones obtenidas para este equipo.

**Integración en el esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería:
Evaluación tecno-económica****Tabla 33:** Dimensiones óptimas y condiciones de operación del cambiador de calor E-101.

	Valor
Fluido frío (fango de entrada)	
Caudal másico, m" (kg/h)	104,4
Temperatura entrada, T ₁ " (°C)	25,1
Temperatura salida, T ₂ " (°C)	190,0
Capacidad calorífica, Cp" (kcal/kg·°C)	1,016
Fluido caliente (fango de salida del reactor)	
Caudal másico, m' (kg/h)	95,9
Temperatura entrada, T ₁ ' (°C)	200,0
Temperatura salida, T ₂ ' (°C)	30,8
Capacidad calorífica, Cp' (kcal/kg·°C)	1,078
Características del equipo	
Caudal calor intercambiado, Q (kcal/h)	17491
Incremento temperatura, ΔT _{ml} (°C)	7,68
Coef.global transmisión, U (kcal/h·m ² ·°C)	516
Área de intercambio, A (m ²)	4,86

El reactor que se emplea para el pretratamiento de hidrólisis térmica es un reactor de mezcla perfecta. Las condiciones de tratamiento del fango son 200 °C durante una hora, alcanzando finalmente una presión autógena de 16 bar.

Resultados y Discusión

Integración en el esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería: Evaluación tecno-económica

Las dimensiones del reactor diseñado, así como las dimensiones del agitador y la camisa de calefacción necesarios para generar una mezcla perfecta dentro de éste y mantener constante la temperatura, se muestran en la Tabla 34.

Tabla 34: Dimensiones óptimas y condiciones de operación del recipiente del reactor de hidrólisis térmica R-101 y el sistema de agitación.

	Valor
Recipiente reactor	
Presión de diseño, P_D (kg/cm ² g)	18,11
Tiempo residencia, t (min)	60
Volumen, V (m ³)	0,255
Diámetro, D (m)	0,55
Espesor, e (mm)	8,58
Longitud, L (m)	1,09
Peso, W (t)	0,22
HLL (m)	0,87
NLL (m)	0,55
LLL (m)	0,22
Agitador del reactor	
H/Dt	1
Diámetro agitador, D_A (m)	0,182
Ancho de pala, L (m)	0,045
Distancia del fondo, E (m)	0,182
Ancho del agitador, W (m)	0,036

Resultados y discusión

Integración en el esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería: Evaluación tecno-económica

	Valor
Ancho tabique, J (m)	0,045
Velocidad de giro, N (rpm)	600,0
Número de Reynolds, Re	119097
Número de potencia, Po	7,000
Potencia, P (kW)	1,254
Energía requerida anual (kWh/año)	10033
Camisa del reactor	
Área, A (m ²)	0,254
Coefficiente transferencia calor, U (kcal/hm ² °C)	314,7
Diferencia de temperatura, ΔT (°C)	54,8
Caudal másico de vapor, Qv (kg/h)	2,55

El sedimentador diseñado tiene como función separar las fases del fango de refinería tras el pretratamiento de hidrólisis térmica. En el sedimentador, las fase son separadas por efecto de la gravedad y debido a la diferencia de densidades se produce la deposición de la fase sólida en la parte inferior del sedimentador, mientras que la fase aceitosa permanece en la parte superior, y la fase acuosa en la zona intermedia.

En el diseño de este equipo se ha considerado una reducción del caudal másico inicial, ya que se produce una reducción de éste durante la reacción de hidrólisis térmica en forma de CO₂ y/o compuestos volátiles. El tiempo de residencia del fango de refinería, se considera de 30 minutos, ya que es el tiempo necesario para que se produzca la separación de fases. Las condiciones operación y las dimensiones de este equipo se muestra en la Tabla 35.

Resultados y Discusión

Integración en el esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería: Evaluación tecno-económica

Tabla 35: Dimensiones óptimas y condiciones de operación del sedimentador C-102.

	Valor
Presión de diseño, P_D (kg/cm ² g)	3,5
Tiempo de residencia, t (min)	30
Caudal volumétrico, Q (m ³ /h)	0,107
Volumen sedimentador, V (m ³)	0,059
Velocidad sedimentación, v (m ³ /m ² ·h)	0,5
Área sedimentador, A_{sed} (m ²)	0,21
Diámetro sedimentador, D_{sed} (m)	0,521
Altura sedimentador, H_{sed} (m)	0,275
Diámetro, D (m)	0,521
Espesor, e (mm)	4,019
Longitud, L (m)	0,275
Peso, W (t)	0,053

Estimación de la inversión

Tras realizar el diseño de los equipos previamente mostrados, a continuación, se presentan los costes asociados a cada uno de ellos en la Tabla 36, así como el coste total obtenido de la suma de estos. Los detalles del cálculo de estos costes se muestran en el apartado 4.6.3 Cálculo de costes de inversión, del Procedimiento Experimental.

**Integración en el esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería:
Evaluación tecno-económica****Tabla 36:** Costes de los equipos diseñados en el escenario I.

		Costes 2022 (€)
Recipiente	C-101	1.310
Bomba alimentación	G-101	5.945
Cambiador de calor	E-101	20.636
Reactor	R-101	4.781
Agitador		7.789
Camisa reactor		9.090
Sedimentador	C-102	1.884
Total (€)		51.436

Respecto a los costes de los equipos, los cuales suman un total de 51.436 €, es el cambiador de calor el que presenta un mayor coste, siendo este valor igual a 20.636 €.

Posteriormente, se estima la inversión total necesaria empleando el método de los porcentajes. Para ello se obtiene el coste del capital inmovilizado (materiales, construcción, etc.), obteniendo estos valores como porcentaje del coste de los equipos. Estos valores se muestran en la Tabla 37, obteniendo un valor total de 231.187 € necesarios para la puesta en marcha de este proceso. A partir del coste total de inversión obtenido se calculan los costes de amortización de este proceso de hidrólisis térmica, teniendo en cuenta una amortización lineal y siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 4.6.4 Cálculo de los costes de amortización, considerando un tipo de interés del 7 % y un tiempo de vida media de la planta de 20 años.

Resultados y Discusión

Integración en el esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería: Evaluación tecno-económica

Tabla 37: Estimación del coste del capital inmovilizado a partir del método de los porcentajes.

Coste de inversión (€)		
Equipos		51.436
Materiales	65% E	33.433
Obra Civil y Edificios	28%	9.361
Tuberías y estructuras	45%	15.045
Instrumentación	10%	3.343
Electricidad	10%	3.343
Aislamiento	5%	1.672
Pintura	2%	669
Ingeniería de detalle (P. pequeño)	45% (E+M)	38.191
Construcción	60 % (E+M)	50.921
Supervisión de la construcción	10% (E+M)	8.487
ISBL (<i>Inside Battery Limits</i>)		182.468
Servicios auxiliares	4% ISBL	7.299
Interconexiones	8% ISBL	14.597
Gastos de puesta en marcha	3,5% ISBL	6.386
Contingencias e imprevistos	10% (ISBL+SSAA+INT)	20.436
Total (€)		231.187
Coste de amortización (€/año)		
Total (€/año)		21.822

Los costes de inversión suponen un total de 231.187 €, mientras que los costes de amortización ascienden a 21.822 €/año.

Costes de operación

Los costes de operación incluyen los costes directos (materias primas, personal y servicios auxiliares) e indirectos (mantenimiento y seguros). En este escenario I, los costes de operación se determinan calculando los costes de los servicios auxiliares (electricidad y vapor de calefacción), personal y mantenimiento y seguros.

Los costes de electricidad se determinan a partir del consumo que se requiere en la bomba de alimentación G-101 y el agitador del reactor R-101, considerando un consumo eléctrico de 0,257 €/kWh. Los costes del vapor de calefacción requerido en la camisa del reactor se obtienen considerando un coste del gas natural de 405 €/t para la producción de vapor. Los costes de personal se han calculado, considerando un único puesto de trabajo con un coste de 40.000 €/año, y, por último, el coste de mantenimiento y seguros se ha estimado en un 3 % de la inversión total a realizar siendo su valor, por lo tanto, de 6.936 €.

La Tabla 38 muestra estos costes de operación directos e indirectos obtenidos, así como el coste de operación total, obtenido de la suma de estos.

Tabla 38: Costes de operación anuales.

Costes de operación (€/año)	
Costes de electricidad	3.620
Costes de calefacción	323
Costes de personal	40.000
Mantenimiento y seguros	6.936
Total (€/año)	50.878

Por tanto, el coste anual de la planta será la suma del coste de amortización y los costes de operación, el cual asciende a **72.701 €/año**.

Resultados y Discusión

Integración en el esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería: Evaluación tecno-económica

5.4.2. Escenario II: Evaluación tecno-económica del proceso de oxidación avanzada tipo Fenton

El segundo escenario plantea el pretratamiento del fango de refinería, aplicando un proceso de oxidación avanzada tipo Fenton en las condiciones óptimas determinadas previamente en el capítulo 5.3.2 (90 g de H₂O₂ por L de fango y 80 °C).

En la Figura 54 se muestra el diagrama de flujo para este escenario II. En primer lugar, el fango se introduce en un recipiente regulador, C-101, para controlar el caudal de fango. Posteriormente el fango, se alimenta a una bomba de alimentación, G-101, para alcanzar la presión de entrada requerida en el reactor, y seguidamente llevar el fango al cambiador de calor, E-101, en el que se adecúa el fango a la temperatura de operación necesaria. Tras alcanzar las condiciones de presión y temperatura, la corriente de fango se alimenta al reactor de oxidación avanzada. Al reactor también se alimenta una corriente de H₂O₂ con un caudal de 10,44 kg/h, procedente del tanque de alimentación, C-102. La presión de esta corriente se eleva a 4,07 kg/cm²g mediante la bomba de desplazamiento positivo, G-102, para ser alimentada al reactor, a 25 °C sin previamente para evitar problemas derivados de la descomposición térmica del oxidante.

El reactor de oxidación avanzada, R-101, presenta un sistema de agitación con una velocidad de rotación de 600 rpm. Una vez la corriente de fango y el peróxido de hidrógeno son introducidos en el reactor, se da por iniciado el pretratamiento con un tiempo de residencia de 2 horas, 80 °C de temperatura y presión autógena de 5 bar. Del equipo R-101, se obtienen dos corrientes de salida, una de ellas el caudal de fango pretratado de 101,29 kg/h (14), y una corriente gaseosa de CO₂ y otros compuestos volátiles generada durante la reacción de 13,55 kg/h (12). La corriente de salida de fango sufre una reducción de temperatura en el cambiador de calor hasta 39 °C, para posteriormente entrar en el sedimentador, C-103. En él, el fango pretratado sufre una separación física por efecto de la gravedad y las diferentes densidades de sus fases, obteniendo así tres fases diferenciadas: aceitosa con un caudal de 29,8 kg/h (17), acuosa con un

Resultados y discusión

Integración en el esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería: Evaluación tecno-económica

caudal de 65,6 kg/h (19) y sólida con un caudal de 5,6 kg/h (20). Todas ellas en condiciones atmosféricas.

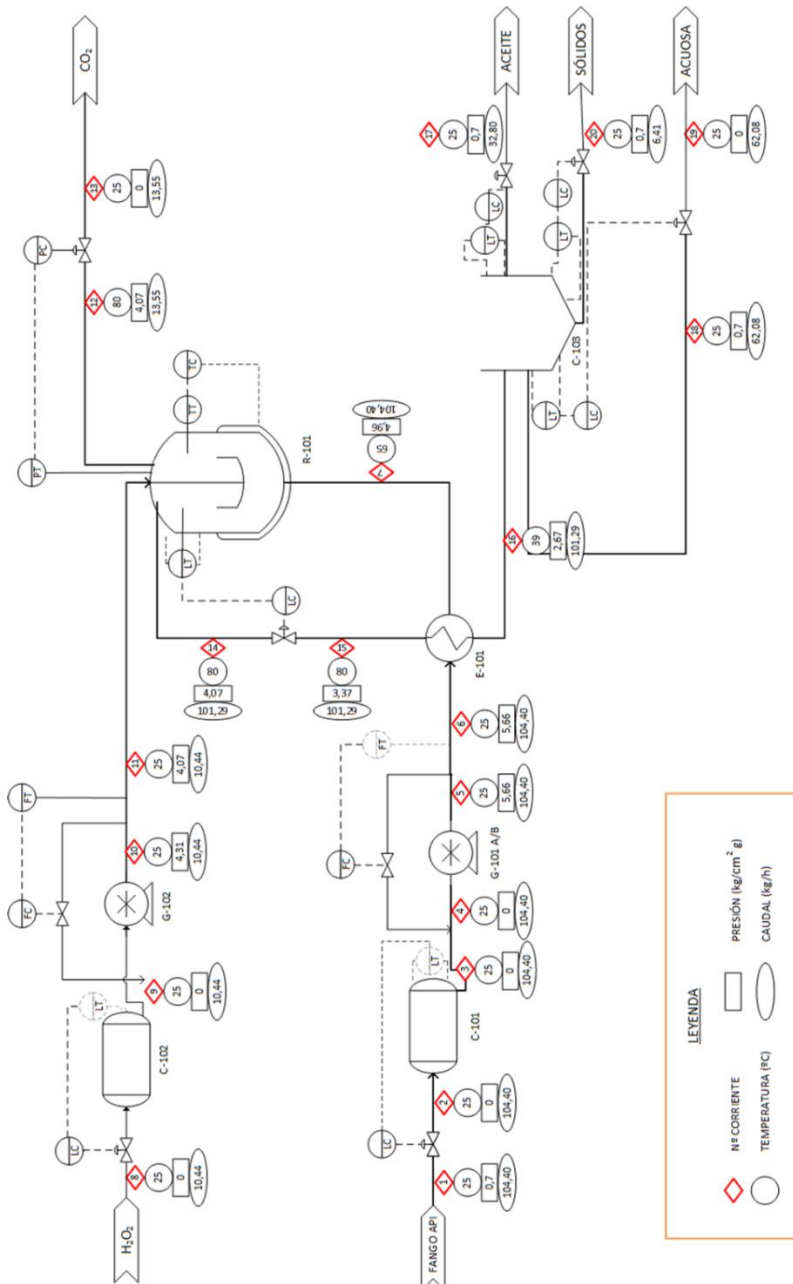


Figura 54: Diagrama de flujo del proceso de oxidación avanzada tipo Fenton.

Resultados y Discusión

Integración en el esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería: Evaluación tecno-económica

A continuación, y una vez establecidas los balances de materia y energía y las condiciones de operación de los diferentes equipos se procede al diseño de estos (ver detalles en el apartado 4.6.1 del procedimiento experimental).

El recipiente regulador, C-101, diseñado presenta las mismas dimensiones y condiciones de operación que el mostrado previamente en el escenario I, por lo que estos valores se encuentran recogidos en la Tabla 31.

Para la correcta realización del pretratamiento de oxidación húmeda tipo Fenton, se hace necesario disponer de un tanque de almacenamiento de peróxido de hidrógeno (C-102). Este recipiente se diseña para un tiempo de almacenamiento de peróxido de 10 días. Las condiciones de operación y dimensiones óptimas se presentan en la Tabla 39.

Tabla 39: Dimensiones óptimas y condiciones de operación del tanque de almacenamiento de H_2O_2 , C-102.

	Valor
Caudal másico, m (kg/h)	34,67
Caudal volumétrico, Q (m ³ /h)	0,031
Tiempo de residencia, t _R (h)	240
Densidad, ρ (kg/m ³)	1110
Volumen de H ₂ O ₂ dentro del equipo, V _f (m ³)	7,48
Volumen del equipo, V (m ³)	8,2
H/D óptima	5
Diámetro del equipo, D (m)	1,28
Longitud del equipo, H (m)	6,40
High Liquid Level, HLL (m)	1,02
Low Liquid Level, LLL (m)	0,26

Resultados y discusión

Integración en el esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería: Evaluación tecno-económica

El reactor, R-101, supone el equipo principal, ya que en él se realiza el pretratamiento de oxidación avanzada tipo Fenton. Se obtienen finalmente unas dimensiones y condiciones de operación óptimas, las cuales se muestra la Tabla 40 y que se correspondería con una relación $H/D = 2$. Para conseguir una mezcla homogénea en el reactor, se diseña el sistema de agitación. Así como una camisa de calefacción para mantener constante la temperatura en el reactor. Las dimensiones y condiciones de operación óptimas obtenidas para el agitador y la camisa se muestran también en esta tabla.

Tabla 40: Dimensiones óptimas y condiciones de operación del reactor, R-101 y agitador.

	Valor
Recipiente reactor	
Caudal másico, m (kg/h)	114,84
Caudal volumétrico, Q (m ³ /h)	0,128
Tiempo de residencia, t _R (h)	2
Densidad, ρ (kg/m ³)	900
Volumen de mezcla dentro del equipo, V _f (m ³)	0,255
Volumen del equipo, V (m ³)	0,561
H/D óptima	2
Diámetro del equipo, D (m)	0,710
Longitud del equipo, H (m)	1,419
High Liquid Level, HLL (m)	1,135
Normal Liquid Level, NLL (m)	0,710
Low Liquid Level, LLL (m)	0,284

Resultados y Discusión

Integración en el esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería: Evaluación tecno-económica

	Valor
Agitador del reactor	
Viscosidad del fango, μ (mPa-s)	2,5
Densidad del fango, ρ (kg/m ³)	900
Velocidad de rotación, N (rpm)	600
Diámetro del agitador, D_a (m)	0,234
Longitud del agitador, L_a (m)	1,185
Altura fondo recipiente-agitador (m)	0,234
Ancho de las palas, W (m)	0,047
Ancho de las palas deflectoras, J (m)	0,071
Número de palas	6
Largo de las palas, g (m)	0,059
Camisa del reactor	
Área, A (m ²)	0,341
Coefficiente transferencia calor, U (kcal/hm ² °C)	314,7
Diferencia de temperatura, ΔT (°C)	61,2
Caudal másico de vapor, Qv (kg/h)	2,78

En el proceso propuesto, se diseñan dos bombas de alimentación. La primera de ellas, G-101, impulsa la corriente de entrada de fango procedente del recipiente regulador. Esta bomba de alimentación presenta las mismas condiciones de operación y dimensiones, que en el escenario I, por lo que estos valores se encuentran en la Tabla 32.

Resultados y discusión

Integración en el esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería: Evaluación tecno-económica

Mientras que la segunda bomba, G-102, impulsa la corriente de H₂O₂ (30 %) procedente del recipiente de alimentación C-102, cuyas dimensiones óptimas y condiciones de operación se muestran en la Tabla 41.

Tabla 41: Dimensiones óptimas y condiciones de operación de la bomba G-102.

	Valor
Presión aspiración, P _{asp} (bar)	0,438
Presión impulsión, P _{imp} (bar)	5,344
Potencia consumida bomba, W _c (kW)	0,024
Energía requerida anual (kWh/año)	192
Q _{diseño} (m ³ /h)	0,008
ΔP (kg/cm ² g)	4,901
Factor ρ ₂	3,89·10 ⁻⁵
Factor ρ ₁	0,1
C ₁ * promedio	1,41
C ₂ * (aplicando método de Williams)	7,31·10 ⁻³

El cambiator de calor, E-101, diseñado tiene como objetivo precalentar la corriente de entrada de fango de refinería al reactor (fluido frío), empleando para ello una de las corrientes de salida del reactor (fluido caliente). De esta manera, se consigue aprovechar la energía térmica que genera la corriente de salida tras el pretratamiento de oxidación avanzada tipo Fenton. Las propiedades de los fluidos, frío y caliente, que participan en el intercambio de calor se muestran en la Tabla 42. Así, como los valores de dimensionamiento y operación del cambiador de calor.

Resultados y Discusión

Integración en el esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería: Evaluación tecno-económica

Tabla 42: Dimensiones óptimas y condiciones de operación del cambiador de calor, E-101.

	Valor
Fluido frío (fango de entrada)	
Caudal másico, m" (kg/h)	104,4
Temperatura entrada, T ₁ " (°C)	25
Temperatura salida, T ₂ " (°C)	65
Capacidad calorífica, Cp" (kcal/kg·°C)	0,999
Fluido caliente (fango de salida del reactor)	
Caudal másico, m' (kg/h)	93,6
Temperatura entrada, T ₁ ' (°C)	80,0
Temperatura salida, T ₂ ' (°C)	34,69
Capacidad calorífica, Cp' (kcal/kg·°C)	1,000
Características del equipo	
Caudal calor intercambiado, Q (kcal/h)	4243
Incremento temperatura, ΔT _{ml} (°C)	12,15
Coef.global transmisión, U (kcal/h·m ² ·°C)	516
Área de intercambio, A (m ²)	0,68
Área del cambiador real, Ar (m ²)	0,74

El sedimentador, C-103, diseñado tiene como objetivo permitir la separación de las fases que componen el fango. Este equipo presenta las mismas dimensiones y condiciones de operación que en el escenario I, por tanto, estos valores se muestran en la Tabla 35.

Estimación de la inversión

La Tabla 43 recoge los costes asociados a cada uno de los equipos anteriormente diseñados para el proceso planteando en este escenario II, así como el coste total de éstos.

Tabla 43: Coste asociados a los equipos diseñados en el escenario II y coste total.

		Coste 2022 (€)
Recipiente	C-101	1.310
Tanque de almacenamiento	C-102	31.270
Bomba alimentación	G-101	5.945
Bomba alimentación	G-102	791
Cambiador de calor	E-101	16.450
Reactor	R-101	6.114
Agitador	E-101	9.382
Camisa		9.237
Sedimentador	C-103	1.884
Total (€)		82.385

El coste total de los equipos asciende a 82.385 €, siendo el tanque de almacenamiento de H₂O₂ el equipo de mayor coste con un valor de 31.270 €, seguido del cambiador de calor con 16.450 €.

Además, a partir del coste total asociado a los equipos se realiza el cálculo de la inversión, concretamente del capital inmovilizando, empleando el método de los porcentajes. La Tabla 44 muestra estos costes de inversión, obteniendo un coste total de 370.295 €, necesarios para la puesta en marcha de este proceso. A partir del coste total de inversión obtenido se

Resultados y Discusión

Integración en el esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería: Evaluación tecno-económica

calculan los costes de amortización de este proceso de oxidación avanzada tipo Fenton, tal y como se ha indicado en el apartado anterior.

Tabla 44: Estimación del coste del capital inmovilizado a partir del método de los porcentajes.

Coste de inversión (€)		
Equipos (€)	E	82.385
Materiales (€)	65 % E	53.550
Obra Civil y Edificios	28%	14.994
Tuberías y estructuras	45%	24.098
Instrumentación	10%	5.355
Electricidad	10%	5.355
Aislamiento	5%	2.678
Pintura	2%	1.071
Ingeniería de detalle (P. pequeño)	45% (E+M)	61.171
Construcción	60 % (E+M)	81.561
Supervisión de la construcción	10% (E+M)	13.594
ISBL		292.262
Servicios auxiliares	4% ISBL	11.690
Interconexiones	8% ISBL	23.381
Gastos de puesta en marcha	3,5% ISBL	10.229
Contingencias e imprevistos	10% (ISBL+SSAA+INT)	32.733
Total (€)		370.295
Coste de amortización (€/año)		
Total		34.953

El coste de inversión asciende a un total de 370.295 €, para este escenario II. Mientras que el coste de amortización total supone 34.953 €/año.

Costes de operación

En este escenario II, los costes de operación se determinan calculando los costes de los servicios auxiliares (electricidad y vapor de calefacción), personal y mantenimiento y seguros.

Los costes de reactivos están vinculados en este proceso Fenton con el uso de H₂O₂ (30 %). Para este cálculo se considera un coste de mercado de 0,26 €/L (2017), el cual se corrige con el valor IPRI de 2022, obteniendo así un coste total de 92.253 €. El consumo de energía eléctrica es necesario para el funcionamiento del sistema de agitación y las bombas de alimentación, G-101 y G-102. Considerando, para el cálculo de este consumo eléctrico 0,257 €/kWh. Los costes de calefacción se calculan considerando un coste del gas natural de 405 €/t para la producción de vapor. Los costes de personal se han calculado, considerando un único puesto de trabajo con un coste de 40.000 €/año, y, por último, el coste de mantenimiento y seguros se ha estimado en un 3 % de la inversión total a realizar. La Tabla 45 muestra estos costes de operación directos e indirectos obtenidos, así como el coste de operación total, obtenido de la suma de estos.

Tabla 45: Costes de operación anuales.

Costes de operación (€/año)	
Costes de reactivos	92.253
Costes de electricidad	10.224
Costes de calefacción	457
Costes de personal	40.000
Mantenimiento y seguros	11.109
Total	154.044

Resultados y Discusión

Integración en el esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería: Evaluación tecno-económica

Se debe destacar que en este escenario II, el coste de los reactivos supone el 60 % del total de los costes de operación. Por tanto, el coste anual de la planta sería de **188.997 €/año**, tomando en consideración los costes de operación y amortización.

5.4.3. Escenario III: Evaluación tecno-económica del proceso de oxidación húmeda

El tercer escenario plantea el pretratamiento del fango de refinería, aplicando un proceso de oxidación húmeda en las condiciones óptimas determinadas previamente en el capítulo 5.3.3 (200 °C, 60 minutos y $P_{\text{aire}} = 51 \text{ kg/cm}^2$). La Figura 55 presenta el diagrama de flujo diseñado para este pretratamiento de oxidación húmeda aplicado al fango de refinería.

En primer lugar, la corriente de entrada de fango se introduce en un recipiente regulador, C-101, diseñado para almacenar el fango y asegurar un caudal constante. El fango de entrada es impulsado con una bomba de alimentación, controlada mediante un sistema de recirculación que regula el caudal. En el cambiador de calor el fango es calentado hasta 185 °C (7) para entrar seguidamente en el reactor de oxidación húmeda, R-101.

El reactor, R-101, trabaja a unas condiciones de operación de 200 °C y 51 kg/cm² de aire. Previo a la entrada de la corriente 7 en el reactor, se dispone un compresor, G-101, en el cual se introduce aire atmosférico a 25 °C y 1,033 kg/cm² para aumentar su presión hasta las condiciones necesarias. La corriente de salida del compresor (8) aumenta su presión hasta 51 kg/cm² y su temperatura a 190 °C, y se mezcla con la corriente de fango (7) antes de su entrada en el reactor, R-101. La corriente de fango de salida del reactor (11), se encuentra a 200 °C y 51 kg/cm². La presión de esta corriente es regulada mediante una válvula de venteo (V-102), para reducir su presión hasta 19,7 kg/cm² y ser alimentada al cambiador de calor, E-101, donde se enfría hasta 30,7 °C (13). Finalmente, con el objetivo de generar la separación de las fases del fango de refinería, se coloca un sedimentador, C-103. El sedimentador cuenta con tres corriente de salida: la fase aceitosa con un caudal de 6,26 kg/h (14), la fase acuosa con un caudal de 71,28 kg/h (15) y la fase sólida con un caudal de 6,08 kg/h (16). Todas ellas con unas condiciones atmosféricas.

Integración en el esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería:
Evaluación tecno-económica

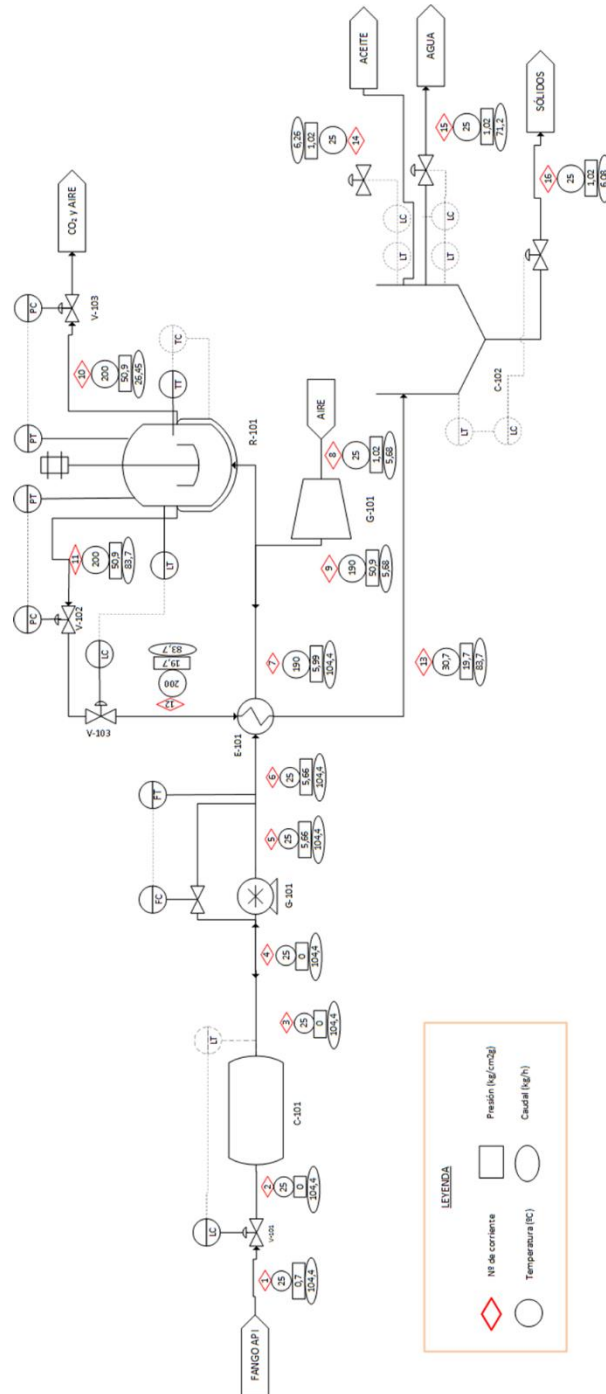


Figura 55: Diagrama de flujo del proceso de oxidación húmeda.

Resultados y Discusión

Integración en el esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería: Evaluación tecno-económica

A continuación, se resume el diseño de los diferentes equipos que integran la planta de tratamiento (ver detalles en el apartado 4.6.1 del procedimiento experimental).

El recipiente regulador, C-101, diseñado presenta las mismas condiciones de operación y dimensiones, que, en los dos escenarios previos, por tanto, estos valores se muestran en la Tabla 31. La bomba de alimentación, P-101, diseñada presenta las mismas condiciones de operación y dimensiones, que, en los dos escenarios previos, por tanto, estos valores se muestran en la Tabla 32. El cambiador de calor, E-101, tiene como función permitir el intercambio de calor entre dos corrientes. El fluido caliente obtenido a la salida del reactor se recirculará hasta el cambiador de calor, para aprovechar su temperatura y calentar así el fluido frío, es decir, el fango de entrada al reactor. Las condiciones de ambos fluidos se muestran en la Tabla 33, siendo estos valores iguales a los diseñados en el escenario I.

Las condiciones de operación necesarias para realizar el pretratamiento de oxidación húmeda requieren introducir aire a 50 bar de presión en el reactor, para lo que se diseña el compresor de aire, G-101. El aire de entrada al compresor se encuentra a 25 °C y 1,033 kg/cm², de manera que para calcular la potencia requerida y las condiciones que debe presentar el aire a la salida, se emplea Aspen Plus VII. Estos resultados se muestran en la Tabla 46.

Tabla 46: Condiciones de operación del compresor de aire, G-101.

	Valor
Presión salida (kg/cm²)	50,98
Temperatura salida (°C)	190
Eficiencia	0,72
Potencia requerida (kW)	1,65

**Integración en el esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería:
Evaluación tecno-económica**

El reactor de oxidación húmeda, R-101, es el equipo diseñado dónde tiene el lugar este pretratamiento, por lo que se trata de un tanque de mezcla perfecta con un sistema de agitación que permite una mezcla homogénea del fango y el aire.

Este reactor se diseña como un tanque cilíndrico el cual debe soportar elevada temperatura y presión de aire, 200 °C y 50,98 kg/cm². Las condiciones de operación, así como las dimensiones óptimas determinadas en su diseño se muestran en la Tabla 47.

Tras el diseño del reactor de oxidación húmeda, se realiza el diseño del agitador en función de la viscosidad del fango, eligiendo finalmente un agitador de tipo turbina. La Tabla 47 muestra también las dimensiones y especificaciones de diseño del agitador. La camisa de calefacción diseñada presenta las mismas dimensiones y condiciones de operación que las mostradas en el escenario I (Tabla 34).

Tabla 47: Dimensiones óptimas y condiciones de operación del reactor, R-101 y el sistema de agitación.

	Valor
Recipiente del reactor	
Caudal volumétrico fango, Q_f (m³/h)	0,116
Caudal volumétrico aire, Q_a (m³/h)	0,354
Tiempo de residencia, t_R (min)	60
Densidad, ρ (kg/m³)	900
Volumen de mezcla dentro del equipo, V_f (m³)	0,116
Volumen del equipo, V (m³)	0,255
H/D óptima	2
Diámetro del equipo, D (m)	0,875

Resultados y Discusión

Integración en el esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería: Evaluación tecno-económica

	Valor
Longitud del equipo, H (m)	1,740
High Liquid Level, HLL (m)	1,392
Normal Liquid Level, NLL (m)	0,870
Low Liquid Level, LLL (m)	0,348
Agitador del reactor	
Viscosidad del fango, μ (mPa·s)	2,5
Densidad del fango, ρ (kg/m³)	900
Velocidad de rotación, N (rpm)	600
Diámetro del agitador, Da (m)	0,287
Longitud del agitador, La (m)	0,057
Altura fondo recipiente-agitador (m)	0,017
Ancho de las palas, W (m)	0,072
Número de palas	6
Potencia, P (kW)	1,536

El sedimentador, C-103, diseñado como un tanque abierto a presión atmosférica, se emplea finalmente en este proceso para conseguir la separación gravitatoria de las fases del fango. Para su diseño se emplean las mismas condiciones de operación y diseño, que en los dos escenarios previos, por lo que estos valores se muestran en la Tabla 35.

**Integración en el esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería:
Evaluación tecno-económica****Coste de inversión**

La Tabla 48, muestra el coste total de los equipos previamente diseñado en este escenario III, obteniendo el coste total asociado a estos equipos.

Tabla 48: Coste asociados a los equipos diseñados en el escenario II y coste total.

		Coste 2022 (€)
Recipiente	C-101	1.310
Bomba alimentación	P-101	5.945
Compresor de aire	G-101	2.949
Cambiador de calor	E-101	20.636
Reactor	R-101	41.405
Agitador	G-101	8.041
Camisa		9.090
Sedimentador	C-103	1.884
Total (€)		91.261

El coste total de los equipos diseñados en este escenario, asciendo a un total de 91.261€. Siendo, el reactor y el cambiador de calor los equipos de mayor coste, siendo estos de valores de 41.405 € y 20.636 €, respectivamente.

Seguidamente, empleando el método de los porcentajes, se calculan los costes del capital inmovilizado. De manera que, la

Tabla 49, muestra estos costes, obteniendo un coste total de inversión de 410.189 € para este escenario III. A partir del coste total de inversión obtenido se calculan los costes de amortización de este proceso de oxidación húmeda, tal y como se ha descrito en el escenario I.

Resultados y Discusión

Integración en el esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería: Evaluación tecno-económica

Tabla 49: Estimación del coste del capital inmovilizado a partir del método de los porcentajes.

Coste de inversión (€)		
Equipos	E	91.261
Materiales	65% E	59.320
Obra Civil y Edificios	28%	16.609
Tuberías y estructuras	45%	26.694
Instrumentación	10%	5.932
Electricidad	10%	5.932
Aislamiento	5%	2.966
Pintura	2%	1.186
Ingeniería de detalle (P. pequeño)	45% (E+M)	67.761
Construcción	60 % (E+M)	90.348
Supervisión de la construcción	10% (E+M)	15.058
ISBL		323.748
Servicios auxiliares	4% ISBL	12.950
Interconexiones	8% ISBL	25.900
Gastos de puesta en marcha	3,5% ISBL	11.331
Contingencias e imprevistos	10% (ISBL+SSAA+INT)	36.260
Total		410.189
Coste de amortización (€/año)		
Total		38.719

En este escenario III, el coste total de inversión asciende a 410.189 €, y los costes de amortización a 38.719 €/año.

**Integración en el esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería:
Evaluación tecno-económica**

Coste de operación

Finalmente, en este escenario III, los costes de operación se determinan calculando los costes de los servicios auxiliares (electricidad y vapor de calefacción), personal y mantenimiento y seguros. La Tabla 50 muestra estos costes de operación obtenidos para el escenario III.

Los costes asociados al consumo eléctrico necesarios para el funcionamiento del sistema de agitación, la bomba y el compresor de aire, se calculan considerando un coste de 0,257 €/kWh. Los costes de calefacción se obtienen considerando un coste de gas natural de 405 €/t para la producción de vapor. Los costes de personal se obtienen considerando un único puesto de trabajo, con un sueldo anual de 40.000 €, y finalmente los costes de mantenimiento y seguros, se estiman como un 3 % de la inversión total del proyecto. De manera que, se obtiene un coste total de operación de 60.769 €.

Tabla 50: Costes de operación anuales.

Costes de operación (€/año)	
Costes de electricidad	8.140
Coste de calefacción	324
Costes de personal	40.000
Mantenimiento y seguros	12.036
Total (€/año)	60.769

Por tanto, el coste anual de la planta sería de **99.489 €/año**, tomando en consideración los costes de operación y amortización.

Resultados y Discusión

Integración en el esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería: Evaluación tecno-económica

5.4.4. Comparativa de la evaluación económica de los pretratamientos aplicados al fango de refinería.

La evaluación tecno-económica de los escenarios I, II y III, es decir, de los pretratamientos de hidrólisis térmica, oxidación avanzada tipo Fenton y oxidación húmeda, anteriormente descritos, nos permite determinar los costes necesarios para la integración de cada uno de ellos en el esquema de refinería actual.

Tras este análisis individual de cada uno de los escenarios, a continuación, se realiza una comparativa del coste global de éstos, al mismo tiempo que se pretende comparar la efectividad de cada uno de estos pretratamientos en relación a los resultados presentados en el apartado 5.3.4, sobre su capacidad para reducir el contenido en sólidos, aceites y aumentar la biodegradabilidad del efluente acuoso.

En la Tabla 51 se muestran los costes de inversión, de operación y los costes por m³ de fango tratado de los tres escenarios estudiados. Estos valores reflejan cómo el pretratamiento de oxidación avanzada tipo Fenton supone mayores costes de tratamiento por m³ (203,7 €/m³), seguido del pretratamiento de oxidación húmeda (107,2 €/m³) y finalmente el pretratamiento de hidrólisis térmica (78,3 €/m³).

Con respecto a los costes anuales de operación (OPEX) es el pretratamiento de oxidación avanzada tipo Fenton el que presenta un coste notablemente mayor que los pretratamientos de oxidación húmeda e hidrólisis térmica, los cuales, presentan costes de operación similares. Esto se debe, al uso de H₂O₂ necesario para la aplicación de este pretratamiento, ya que los costes asociados a electricidad, personal, mantenimiento y seguros son similares para todos los escenarios. Por otro lado, respecto a los costes de inversión (CAPEX), es el proceso de oxidación húmeda, el que requiere una mayor inversión inicial. Esto es debido a las condiciones de presión requeridas (50 bar aire), lo que encarece significativamente el coste del reactor en comparación con los otros pretratamientos, a lo que debe sumarse la necesidad de incorporar un compresor de aire para alcanzar estas condiciones de operación. Por otro lado, los pretratamientos de hidrólisis térmica y de oxidación Fenton, no requieren condiciones de

**Integración en el esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería:
Evaluación tecno-económica**

presión elevadas, aunque el pretratamiento de oxidación Fenton incluye un tanque de almacenamiento de H₂O₂, lo que aumenta de forma significativa su coste de inversión.

En este estudio comparativo se pretende realizar un balance no sólo económico, sino también considerando la capacidad de reducción de sólidos totales y de hidrocarburos (HTP), así como la biodegradabilidad del efluente acuoso (Tabla 51). Aunque los pretratamientos oxidativos (escenarios II y III) son los de mayor coste por m³ de fango, al mismo tiempo permiten alcanzar una mayor reducción del contenido en ST y de hidrocarburos en el fango de refinería. La hidrólisis térmica (escenario I) es el pretratamiento de menor coste, pero los resultados de reducción de ST y de HTP de este pretratamiento son menores. Sin embargo, a pesar de esta menor reducción, las estrategias de valorización planteadas en la presente Tesis Doctoral han permitido finalmente alcanzar la valorización fraccional del fango de refinería, por lo que el tratamiento de hidrólisis térmica sería el idóneo, debido a su bajo coste y la posibilidad de tratar posteriormente cada una de las fases mediante las estrategias estudiadas.

Tabla 51: Comparativa de costes anuales y resultados experimentales de los escenarios I, II y III.

	Escenario I	Escenario II	Escenario III
Costes de inversión (€)	231.187	370.295	410.189
Costes de amortización (€/año)	21.822	34.953	38.719
Costes de operación (€/año)	50.879	154.044	60.770
Coste total (€/año)	72.701	188.997	99.489
Coste €/m³ fango	78,3	203,7	107,2
Reducción de ST (%)	51	78	77
Contenido en HTP (%)	23	10	6
Biodegradabilidad (%)	60	60	63

Resultados y Discusión

Integración en el esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería: Evaluación tecno-económica

Como se ha comentado a lo largo de la presente memoria, el actual tratamiento aplicado en la planta de refino sobre los fangos de refinería procedentes del separador API, consiste en primer lugar en una centrifugación trifásica, para separar la fase aceitosa del residuo, y finalmente gestionar externamente el residuo remanente (fase sólida y acuosa). Los costes medios asociados al proceso de vertido en España son de 70 €/m³ como límite inferior, hasta 350 €/m³, dependiendo de la distancia y la disposición final del residuo (Ministerio de Medio Ambiente y Ministerio de Fomento 2013), a lo que deben sumarse los costes de centrifugación para este caso particular. De manera, que cualquiera de los pretratamientos evaluados en la presente Tesis Doctoral, suponen un coste por m³ de fango inferior, a los costes actuales.

Por tanto, este estudio comparativo entre los costes asociados y la eficacia de tratamiento de cada uno de los escenarios diseñados nos permite determinar cuál es el idóneo para el tratamiento de los fangos de refinería tipo API, en función del objetivo final que se quiera alcanzar en la planta de refinería. El tratamiento no oxidativo (HT) debido a su bajo coste sería de gran interés, pero no permite una solubilización elevada de materia orgánica y nutrientes. En este sentido, el tratamiento de OH sería el más aconsejable si el objetivo es maximizar la solubilización y con el objeto de valorizar la fase acuosa en procesos biológicos avanzados. En cualquier caso, el tratamiento FT está muy penalizado debido al elevado coste del oxidante utilizado. Destacando finalmente que, en todos ellos, se alcanza el objetivo de residuo cero en refinería.

5.4.5. Integración de los pretratamientos en el esquema actual de refinería

En la Figura 56 se muestra el diagrama de bloques de la actual planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) de la refinería. En el esquema actual el fango primario procedente del separador API se somete a una etapa de centrifugación con el objeto de recuperar la fase aceitosa que es de nuevo reciclada a las unidades de refino. El efluente resultante es gestionado externamente sin ningún tipo de valorización como un residuo. Por otro lado, los fangos primarios del DAF y el biológico son principalmente enviados a la unidad de coquización.

La propuesta de la presente Tesis Doctoral incluiría un tratamiento avanzado del fango primario del API y una posterior etapa de sedimentación para separar cada una de las fases (Figura 57). La fase aceitosa se reciclaría de nuevo a la unidad de refino, y la fase sólida se utilizaría para la síntesis de sólidos porosos que pudiesen tener aplicación como catalizadores y adsorbentes en diferentes procesos de la planta.

Por último, en la fase acuosa se podrían explorar dos alternativas. Si la solubilización de materia orgánica y nutrientes no ha sido muy elevada (HT), y dada su elevada biodegradabilidad, podría ser alimentada directamente al reactor biológico. Si, por el contrario, la solubilización es elevada (OH) se podría contemplar su alimentación a procesos biológicos avanzados junto con las aguas de refinería, para la recuperación de recursos en forma de productos de elevado valor añadido (bio-plásticos, bio-productos, ...).

Resultados y Discusión

Integración en el esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería: Evaluación tecno-económica

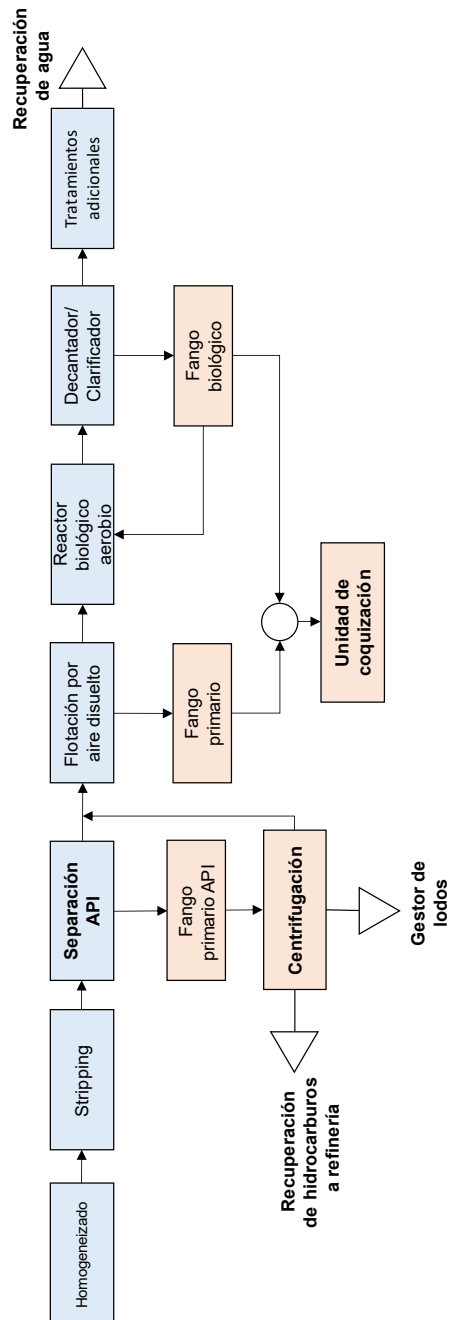


Figura 56: Diagrama de bloques de la PTAR de la refinería.

**Integración en el esquema de tratamiento de aguas residuales de refinería:
Evaluación tecno-económica**

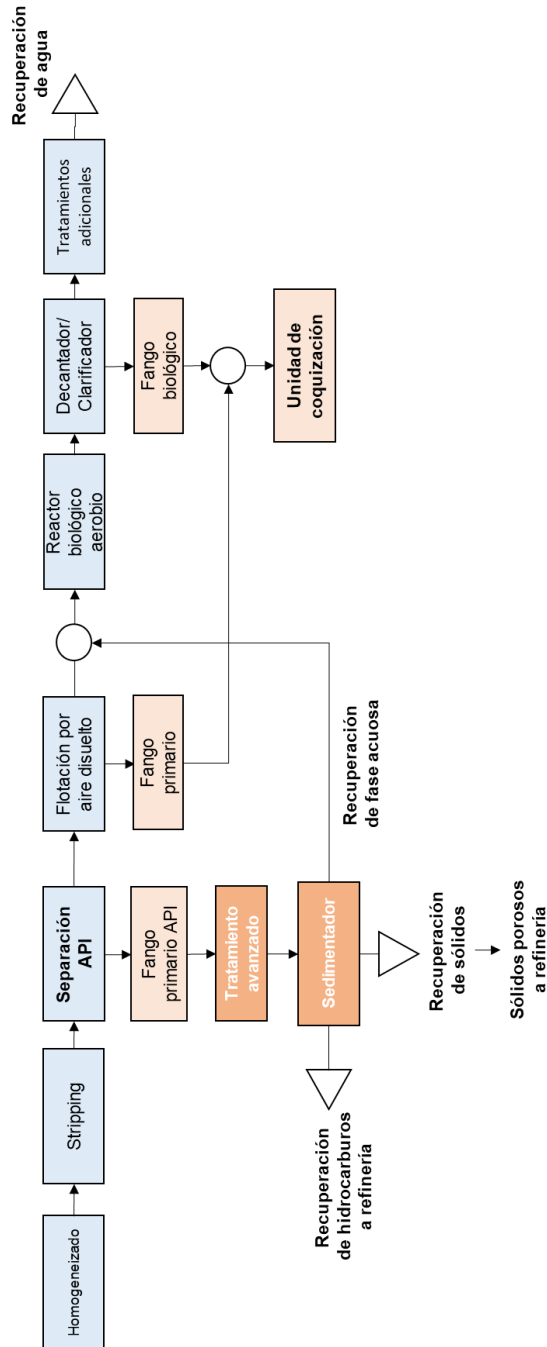


Figura 57: Diagrama de bloques modificado de la PTAR de la refinería en base a los resultados de la presente Tesis Doctoral.

6. Conclusiones y recomendaciones

Los resultados de la presente Tesis Doctoral han permitido alcanzar los objetivos inicialmente propuestos. De manera que, es posible responder a las preguntas planteadas en este trabajo, y llegar a las siguientes conclusiones.

1) ¿Cuál es la composición de los fangos de refinería y que fases lo constituyen?

Un amplio estudio bibliográfico mostró que los fangos de refinería se caracterizan por presentar una composición muy heterogénea debido a que ésta depende de numerosos factores como el tipo de crudo del que proceden, el origen exacto de los fangos dentro de la refinería, los tratamientos aplicados durante el proceso de refinación o los aditivos químicos empleados. Por ello, en la presente Tesis Doctoral, en primer lugar se realizó una caracterización exhaustiva de la composición del fango de refinería procedente de un separador API, así como de cada una de las fases que lo constituyen (aceitosa, acuosa y sólida).

La caracterización fisicoquímica del fango proporcionó una información básica de su composición, como su contenido en sólidos (ST = 103 g/kg), en materia orgánica (DQOt = 174 g/L) o nutrientes (NH_4^+ = 46 mg/L y P-PO_4^{3-} = 0,7 mg/L). Sin embargo, fue necesario realizar una caracterización diferencial de cada una de las fases que lo componen. Así, se determinó el contenido y tipo de hidrocarburos en la fase aceitosa, con compuestos hasta C_{30} . Y se evidenció que la fase sólida presentaba un 45 % de carbono y un elevado carácter inorgánico con un

contenido en metales del 39 %. Por otro lado, la fase acuosa tenía una baja biodegradabilidad (18 %) que dificultaba su gestión en el actual esquema de tratamiento de aguas de la refinería (lodos activos) debido a la baja cantidad de nutrientes y carbono (DQOs = 1g/L).

Esta caracterización exhaustiva permitió plantear y estudiar diferentes estrategias de tratamiento y valorización en el desarrollo de la presente Tesis Doctoral.

2) ¿Es posible la valorización energética directa del fango de refinería mediante procesos fermentativos?

La valorización energética de los fangos de refinería se planteó a través de un proceso de digestión anaerobia para la producción de biogás. Los resultados de la presente investigación han demostrado que esta estrategia de valorización no es viable debido a la toxicidad y baja biodegradabilidad que presentan los fangos de refinería. Los resultados de caracterización han evidenciado un elevado contenido en hidrocarburos principalmente asociados a la fase aceitosa, con cadenas de carbono C₁₇-C₂₃ (60%) y C₂₄-C₃₀ (25%) principalmente. Además de una elevada concentración en metales pesados, tales como Fe (77 g/kg), Ca (27 g/kg), o Al (46 g/kg), los cuales impiden el crecimiento y desarrollo de los microorganismos, provocando finalmente la inhibición del proceso fermentativo.

Por tanto, los resultados de la presente Tesis Doctoral demuestran que no es posible realizar la valorización energética del fango de refinería del separador API mediante un proceso de digestión anaerobia, y, se requiere plantear otras estrategias de valorización.

3) ¿Es posible mejorar la biodegradabilidad de estos fangos mediante diferentes pretratamientos?

Una vez fue descartada la valorización energética directa, se propuso el pretratamiento de los fangos aplicando tecnologías no oxidativas (hidrólisis térmica) y oxidativas (oxidación avanzada tipo Fenton y oxidación húmeda) con el objeto de degradar los hidrocarburos pesados en otros de menor peso molecular y aumentar la biodegradabilidad de los fangos. Los resultados mostraron que tampoco estos pretratamientos fueron efectivos para mejorar la producción de biogás mediante

procesos fermentativos debido a que, aunque se evidenció la degradación parcial de compuestos de elevado peso molecular no se evitó el efecto inhibitorio (probablemente por la elevada presencia de metales).

4) ¿Se puede valorizar la fase sólida del fango de refinería para producir nuevos materiales porosos con potenciales aplicaciones en catálisis y adsorción?

Los resultados de caracterización demostraron que la fase sólida del fango de refinería constituye una parte significativa del residuo (\approx 25-39 %), la cual una vez separada por centrifugación en la planta no es valorizada, sino gestionada externamente. Por tanto, una de las estrategias que se propusieron fue su transformación en materiales porosos con propiedades texturales mejoradas y que pudiesen tener aplicaciones en diferentes procesos dentro del esquema de refinado de la planta. Para ello se aplicó un tratamiento termoquímico empleando KOH como agente activante, estudiando la relación KOH:sólido, así como el efecto de la etapa de preoxidación en el proceso de síntesis.

Los resultados de esta Tesis Doctoral demostraron la viabilidad de esta estrategia de valorización para la fase sólida del fango, obteniendo nuevos materiales porosos, los cuales presentan elevada S_{BET} , de hasta 762 m²/g. Estos materiales permitieron su aplicación en reacciones de oxidación húmeda catalítica de efluentes refractarios de refinería (aprovechando la presencia de especies metálicas), con una capacidad de eliminación de DQOs de hasta el 60 % y un aumento de la biodegradabilidad del 63 %. Así mismo, estos materiales mostraron interesantes propiedades como adsorbentes para la captura y/o almacenamiento de CO₂ (1,6 mmol/g) gracias a su estructura porosa y con capacidades de adsorción similares a adsorbentes obtenidos de fuentes residuales.

De esta manera, se demostró que es posible valorizar la fase sólida del fango, evitando así el impacto medioambiental y los costes económicos actuales de su gestión, y al mismo tiempo pudiendo emplear estos materiales como catalizadores en reacciones de oxidación para el tratamiento de aguas residuales industriales, así como adsorbentes para

la captura y/o almacenamiento de CO₂, pudiendo ser reutilizados en el propio esquema de la refinería.

5) ¿Qué otros efectos producen los pretratamientos en los fangos de refinería? ¿Ofrecerían otras opciones de valorización diferentes a la digestión anaerobia para la obtención de otros productos de interés?

Los pretratamientos aplicados sobre el fango de refinería permitieron degradar los compuestos de mayor peso molecular en otros más ligeros, produciendo un incremento del 10 % (C₁-C₁₃) y un 73 % (C₁₇-C₂₃). Al mismo tiempo, que se favorece la solubilización de compuestos que permiten obtener una fase acuosa más rica en nutrientes y carbono. Esta nueva fase, por tanto, puede ser tratada en la línea de aguas de la refinería o incluso en procesos de recuperación de recursos para la producción de productos de mayor valor añadido aprovechando su contenido en carbono orgánico y nutrientes (bio-plásticos: bio-proteína; bio-fertilizantes; ...). Además, estos pretratamientos producen una importante reducción del contenido de sólidos (≈51-78 %).

Por otro lado, los pretratamientos empleados permitieron desestabilizar la emulsión de fases que componen el fango, permitiendo así separar estas fases por efecto de la gravedad. Este aspecto resulta de gran relevancia para la separación y aprovechamiento posterior de cada una de estas fases, evitando el tratamiento actual de centrifugación, el cual supone elevados costes para la planta de tratamiento.

6) ¿Es posible alcanzar una valorización integral del fango en el esquema de refino de la planta con el objeto de alcanzar residuos cero?

La estrategia de valorización propuesta en la presente Tesis Doctoral consiste en la valorización de cada una de las fases del fango de refinería tras aplicar previamente los pretratamientos estudiados. Los resultados obtenidos han demostrado un incremento en la biodegradabilidad de la fase acuosa, tras aplicar estos pretratamientos, la cual crece de un 18 % a un 63 %, debido a su composición con mayor concentración de materia orgánica, nutrientes y compuestos de carbono, pudiendo ser tratada mediante un proceso biológico convencional, y por

tanto reintegrada en el esquema de tratamiento actual de planta de refino. La fase sólida por otro lado puede ser valorizada siguiendo la estrategia propuesta de síntesis de materiales porosos, ya que su composición no se ve afectada tras los pretratamientos, obteniendo materiales de elevadas superficies específicas en torno a 580 m²/g y con buen comportamiento catalítico (50-55 % de eliminación de DQOs). Finalmente, la fase aceitosa, puede ser recirculada al esquema de refino, debido a su contenido en hidrocarburos.

Por tanto, los resultados de la presente investigación demuestran que sí es posible alcanzar la valorización y reutilización completa del fango de refinería, aplicando las metodologías propuestas para cada una de sus fases, y, evitando el coste de gestión que supone el tratamiento de este residuo, así como su impacto medioambiental.

7) ¿Cuáles son los costes de inversión y operación de las potenciales tecnologías propuestas?

Por último, se ha realizado un estudio tecno-económico preliminar con el objeto de comparar la alternativa propuesta en la presente investigación con la que actualmente es empleada en refinería. Los costes de tratamiento por m³ de fango estimados son 78,3 €/m³ para la hidrólisis térmica, 107,2 €/m³ para la oxidación húmeda y 203,7 €/m³ para la oxidación tipo Fenton. Estos valores se encuentran en el rango bajo del coste actual de gestión de residuos (70-350 €/m³) y en especial el tratamiento de hidrólisis térmica (HT) y oxidación húmeda (OH).

Finalmente, a partir de los resultados y conclusiones obtenidos durante el desarrollo de la presente Tesis Doctoral se plantean las siguientes **recomendaciones de trabajo futuro:**

- Estudiar posibles nuevos tratamientos de valorización para el efluente acuoso obtenido tras los pretratamientos aplicados al fango de refinería. Como pueden ser procesos biológicos innovadores, basados en el uso de bacterias fototróficas púrpura, para la recuperación de recursos para la producción de productos de valor añadido, como bio-plásticos, bio-proteína; o bio-fertilizantes, aprovechando la solubilización en carbono orgánico y nutrientes generada.

Conclusiones y recomendaciones

- Realizar un estudio del impacto medioambiental que estos pretratamientos pueden generar, ya que, este es otro aspecto fundamental a la hora de implantar estas nuevas tecnologías de tratamiento.
- Realizar un estudio económico del proceso completo incluyendo la producción de materiales carbonosos.
- Estudiar un proceso de carbonización hidrotermal con el objetivo de mejorar la fase sólida mediante la formación de un *hydrochar*, para su posterior aplicación como catalizadores, o incluso como electrodos en procesos electroquímicos en procesos de tratamiento de aguas.
- Aplicar la metodología desarrollada en la presente investigación para la valorización conjunta de los fangos primarios del API y del DAF, e incluso del fango biológico.
- Escalado de las tecnologías propuestas a TRL más elevadas (TRL>3).

7. Bibliografía

- Aboudalle A, Fourcade F, Assadi AA, et al (2018) Reactive oxygen and iron species monitoring to investigate the electro-Fenton performances. Impact of the electrochemical process on the biodegradability of metronidazole and its by-products. *Chemosphere* 199:486-494. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.02.075>
- Abuelnoor N, AlHajaj A, Khaleel M, et al (2021) Activated carbons from biomass-based sources for CO₂ capture applications. *Chemosphere* 282:.. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.131111>
- Adhikari S, Nam H, Chakraborty JP (2018) Chapter 8 - Conversion of Solid Wastes to Fuels and Chemicals Through Pyrolysis. En: Bhaskar T, Pandey A, Mohan SV, et al. (eds). Elsevier, pp 239-263
- Admon S, Green M, Avnimelech Y (2001) Biodegradation kinetics of hydrocarbons in soil during land treatment of oily sludge. *Bioremediat J* 5:103-209. <https://doi.org/10.1080/20018891079285>
- Al-Futaisi A, Jamrah A, Yaghi B, Taha R (2007) Assessment of alternative management techniques of tank bottom petroleum sludge in Oman. *J Hazard Mater* 141:557-564. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.023>
- Ali AM, Abu-Hassan MA, Ibrahim RR, et al (2017) Characterization of Petroleum Sludge from Refinery Industry Biological Wastewater Treatment Unit. *Int J Eng Sci* 6:61-65. <https://doi.org/10.9790/1813-0609016165>
- Amudha V, Kavitha S, Fernandez C, et al (2016) Effect of deflocculation on the efficiency of sludge reduction by Fenton process. *Environ Sci Pollut Res* 23:19281-19291. <https://doi.org/10.1007/S11356-016-7118-Y/TABLES/3>
- Andrade PF, Azevedo TF, Gimenez IF, et al (2009) Conductive carbon-clay nanocomposites from petroleum oily sludge. *J Hazard Mater* 167:879-884. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.070>
- André P (2014) Procesos de depuración de los efluentes líquidos de actividades petrolíferas. Universidad Politécnica de Madrid
- APHA-AWWA-WEF (2005) Standard methods for the examination of water and wastewater. APHA Am Public Heal Assoc 21st ed:
- Ayotamuno MJ, Okparanma RN, Nweneka EK, et al (2007) Bio-remediation of a sludge containing hydrocarbons. *Appl Energy* 84:936-943. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2007.02.007>
- Borthakur P (2005) Thermogravimetric combustion kinetics of petroleum effluent treatment plant sludge. *J Therm Anal Calorim* 79:653-662. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-0592-y>
- Brillas E, Garcia-Segura S (2020) Benchmarking recent advances and innovative technology approaches of Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and related processes: A review on the relevance of phenol as model molecule. *Sep Purif Technol* 237:116337. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2019.116337>
- Buyukkamaci N (2004) Biological sludge conditioning by Fenton's reagent.

Bibliografía

- Process Biochem 39:1503-1506. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00294-2](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00294-2)
- Calvo-Muñoz EM, García-Mateos FJ, Rosas JM, et al (2016) Biomass waste carbon materials as adsorbents for CO₂ capture under post-combustion conditions. *Front Mater* 3:23. <https://doi.org/10.3389/FMATS.2016.00023/BIBTEX>
- Cambi ASA (2021) Cambi - Thermal Hydrolysis. <https://www.cambi.com/what-we-do/thermal-hydrolysis/>. Accessed 2 feb 2022
- Carrère H, Dumas C, Battimelli A, et al (2010) Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review. *J Hazard Mater* 183:1-15. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.129>
- Castro AT (2006) NMR and FTIR Characterization of Petroleum Residues: Structural Parameters and Correlations. *J Braz Chem Soc* 17:1181-1185
- Cazetta AL, Vargas AMM, Nogami EM, et al (2011) NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chem Eng J* 174:117-125. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.058>
- CEPSA (2019) Declaración Medioambiental. Refinería La Rábida.
- Cha JS, Choi J-C, Ko JH, et al (2010) The low-temperature SCR of NO over rice straw and sewage sludge derived char. *Chem Eng J* 156:321-327. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.027>
- Chamarro E, Marco A, Esplugas S (2001) Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Wat Res* 35:1047-1051. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00342-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00342-0)
- Chen G, He G (2003) Separation of water and oil from water-in-oil emulsion by freeze/thaw method. *Sep Purif Technol* 31:83-89. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00156-9](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00156-9)
- Chen X, Jeyaseelan S, Graham N (2002) Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge. *Waste Manag* 22:755-760. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00057-0](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00057-0)
- Chen Y, Cheng JJ, Creamer KS (2008) Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresour Technol* 99:4044-4064. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.057>
- Chung J, Lee M, Ahn J, et al (2009) Effects of operational conditions on sludge degradation and organic acids formation in low-critical wet air oxidation. *J Hazard Mater* 162:10-16. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.05.038>
- Cilleruelo P, Pérez Elvira SI (2019) BALANCES DE MATERIA A UNA LÍNEA DE LODOS DE UNA EDAR URBANA. Valladolid
- Coates JD, Anderson RT, Woodward JC, et al (1996) Anaerobic hydrocarbon degradation in petroleum-contaminated harbor sediments under sulfate-reducing and artificially imposed iron-reducing conditions. *Environ Sci Technol* 30:2784-2789. <https://doi.org/10.1021/es9600441>

- Comisión Europea (2020) Nuevo Plan de acción para la economía circular
- Conaway L (1999) Method for processing oil refining waste. Google Patents
- Cui B, Cui F, Jing G, et al (2009) Oxidation of oily sludge in supercritical water. *J Hazard Mater* 165:511-517. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.008>
- da Rocha ORS, Dantas RF, Duarte MMB, et al (2010) Oil sludge treatment by photocatalysis applying black and white light. *Chem Eng J* 157:80-85. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.050>
- Da Silva C, Astals S, Peces M, et al (2018) Biochemical methane potential (BMP) tests: Reducing test time by early parameter estimation. *Waste Manag* 71:19-24. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.009>
- Da Silva LJ, Alves FC, De França FP (2012) A review of the technological solutions for the treatment of oily sludges from petroleum refineries. *Waste Manag Res* 30:1016-1030. <https://doi.org/10.1177/0734242X12448517>
- Ding S, Liu Y (2020) Adsorption of CO₂ from flue gas by novel seaweed-based KOH-activated porous biochars. *Fuel* 260:116382. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2019.116382>
- Dirección General de Política Energética y Minas (2019) Visión 2050 Una ruta para la evolución de la industria del refino y los combustibles líquidos
- Donoso-Bravo A, Pérez-Elvira S, Aymerich E, Fdz-Polanco F (2011) Assessment of the influence of thermal pre-treatment time on the macromolecular composition and anaerobic biodegradability of sewage sludge. *Bioresour Technol* 102:660-666. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.035>
- Duan M, Wang X, Fang S, et al (2018) Treatment of Daqing oily sludge by thermochemical cleaning method. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 554:272-278. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.06.046>
- Elektorowicz M, Habibi S (2005) Sustainable waste management: Recovery of fuels from petroleum sludge. *Can J Civ Eng* 32:164-169. <https://doi.org/10.1139/I04-122>
- Escala M, Zumbühl T, Koller C, et al (2012) Hydrothermal Carbonization as an Energy-Efficient Alternative to Established Drying Technologies for Sewage Sludge: A Feasibility Study on a Laboratory Scale. *Energy and Fuels* 27:454-460. <https://doi.org/10.1021/EF3015266>
- Farzadkia M, Dehghani M, Moafian M (2014) The effects of Fenton process on the removal of petroleum hydrocarbons from oily sludge in Shiraz oil refinery, Iran. *J Environ Heal Sci Eng* 12:1-7. <https://doi.org/https://doi.org/10.1186/2052-336X-12-31>
- Ferreira LC, Nilsen PJ, Fdz-Polanco F, Pérez-Elvira SI (2013) Biomethane potential of wheat straw: Influence of particle size, water impregnation and thermal hydrolysis. 242:254-259. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.041>
- Fuels Europe (2018) Vision 2050. A pathway for the evolution of the refining

Bibliografía

- industry and liquid fuels.
- Galera A, Hidalgo M, Murcia M, Gómez D (2014) Biorresiduos: gestión y alternativas de utilización
- Gallego JLR, García-Martínez MJ, Llamas JF, et al (2007) Biodegradation of Oil Tank Bottom Sludge using Microbial Consortia. *Biodegradation* 18:269-281. <https://doi.org/10.1007/s10532-006-9061-y>
- Goel C, Mohan S, Dinesha P (2021) CO₂ capture by adsorption on biomass-derived activated char: A review. *Sci Total Environ* 798:149296. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.149296>
- Gonzaga Vega Sequeiros L, Aznar Jiménez A, Cabanelas Valcárcel JC (2011) COMPARACIÓN ENTRE DOS TECNOLOGÍAS DISTINTAS DE ESPESAMIENTO DE FANGOS EN UNA E.D.A.R.U. . Universidad Carlos III
- González B, Manyà JJ (2020) Activated olive mill waste-based hydrochars as selective adsorbents for CO₂ capture under postcombustion conditions. *Chem Eng Process - Process Intensif* 149:107830. <https://doi.org/10.1016/J.CEP.2020.107830>
- Graja S, Chauzy J, Fernandes P, et al (2005) Reduction of sludge production from WWTP using thermal pretreatment and enhanced anaerobic methanisation. *Water Sci Technol* 52:267-273. <https://doi.org/10.2166/wst.2005.0527>
- Grundfos (2008) GRUNDFOS Una amplia gama de bombas de calidad. <https://www.ingenieros.es/files/catalogos/Grundfosliterature-145536-Bombas.pdf>. Accessed 6 sep 2022
- Guan R, Yuan X, Wu Z, et al (2018) Principle and application of hydrogen peroxide based advanced oxidation processes in activated sludge treatment: A review. *Chem Eng J* 339:519-530. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.153>
- Gudde N, Larivé JF, Yugo M (2019) Refinery 2050: Conceptual Assessment. Exploring opportunities and challenges for the EU refining industry to transition towards a low-CO₂ intensive economy
- Guo H, Feng S, Jiang J, et al (2014) Application of Fenton's reagent combined with sawdust on the dewaterability of oily sludge. *Environ Sci Pollut Res* 21:10706-10712. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3070-x>
- Guritno MA, Sihombing R, Krisnandi Y (2016) Synthesis of porous activated carbon from petroleum sludge using mesoporous silica template View project. *AIP Conf Proc* 020040. <https://doi.org/10.1063/1.4946943>
- Haak L, Roy R, Pagilla K (2016) Toxicity and biogas production potential of refinery waste sludge for anaerobic digestion. *Chemosphere* 144:1170-1176. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.09.099>
- Haritash AK, Kaushik CP (2009) Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. *J Hazard Mater* 169:1-15. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.137>
- He C, Giannis A, Wang JY (2013) Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel

- characteristics and combustion behavior. *Appl Energy* 111:257-266. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2013.04.084>
- He D-Q, Wang L-F, Jiang H, Yu H-Q (2015) A Fenton-like process for the enhanced activated sludge dewatering. *Chem Eng J* 272:128-134. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.034>
- Heidarinejad Z, Dehghani MH, Heidari M, et al (2020) Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environ Chem Lett* 2020 182 18:393-415. <https://doi.org/10.1007/S10311-019-00955-0>
- Heidarzadeh N, Gitipour S, Abdoli MA (2010) Characterization of oily sludge from a Tehran oil refinery. *Waste Manag Res* 28:921-927. <https://doi.org/10.1177/0734242X09345794>
- Hii K, Baroutian S, Parthasarathy R, et al (2014) A review of wet air oxidation and Thermal Hydrolysis technologies in sludge treatment. *Bioresour Technol* 155:289-299. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.066>
- Hu G, Feng H, He P, et al (2019) Comparative life-cycle assessment of traditional and emerging oily sludge treatment approaches. *J Clean Prod* 251:119594. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119594>
- Hu G, Li J, Hou H (2015) A combination of solvent extraction and freeze thaw for oil recovery from petroleum refinery wastewater treatment pond sludge. *J Hazard Mater* 283:832-840. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.028>
- Hu G, Li J, Zeng G (2013) Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review. *J Hazard Mater* 261:470-490. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.069>
- Hu J, Gan J, Li J, et al (2017) Extraction of crude oil from petrochemical sludge: Characterization of products using thermogravimetric analysis. *Fuel* 188:166-172. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.09.068>
- Huang Y, Zhang D, Oshita K, et al (2021) Crude oil recovery from oily sludge using liquefied dimethyl ether extraction: A comparison with conventional extraction methods. *Energy and Fuels* 35:17810-17819. https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.1C02498/SUPPL_FILE/E_F1C02498_SI_001.PDF
- Hui K, Tang J, Lu H, et al (2020) Status and prospect of oil recovery from oily sludge: A review. *Arab J Chem* 13:6523-6543. <https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2020.06.009>
- INE (2019) Cuentas medioambientales: Cuentas de los residuos
- Ishak S, Malakahmad A (2013) Optimization of Fenton process for refinery wastewater biodegradability augmentation. *Korean J Chem Eng* 30:1083-1090. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0002-2>
- Islam B (2015) Petroleum sludge, its treatment and disposal: A review. *Int J Chem Sci* 13:1584-1602
- Janajreh I, Alshehi A, Elagroudy S (2018) Anaerobic co-digestion of petroleum hydrocarbon waste and wastewater treatment sludge. *Int J Hydrogen Energy* 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.100>
- Jang E, Choi SW, Hong SM, et al (2018) Development of a cost-effective

Bibliografía

- CO₂ adsorbent from petroleum coke via KOH activation. *Appl Surf Sci* 429:62-71. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2017.08.075>
- Jasmine J, Mukherji S (2015) Characterization of oily sludge from a refinery and biodegradability assessment using various hydrocarbon degrading strains and reconstituted consortia. *J Environ Manage* 149:118-125. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.10.007>
- Jean DS, Lee DJ, Wu JCS (1999) Separation of oil from oily sludge by freezing and thawing. *Water Res* 33:1756-1759. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00005-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00005-6)
- Jerez Uriarte S, Puyol Santos D, Segura Urraca Y (2016) Efecto de la adición de hierro cero-valente sobre la digestión anaerobia de lodos de depuradora y la recuperación de fósforo. Madrid
- Jing G, Luan M, Du W, Han C (2012) Treatment of oily sludge by advanced oxidation process. *Environ Earth Sci* 67:2217-2221. <https://doi.org/10.1007/s12665-012-1662-7>
- Johnson OA, Affam AC (2019) Petroleum sludge treatment and disposal: A review. *Environ Eng Res* 24:191-201. <https://doi.org/10.4491/EER.2018.134>
- Kang HY, Park SS, Rim YS (2006) Preparation of activated carbon from paper mill sludge by KOH-activation. *Korean J Chem Eng* 23:948-953. <https://doi.org/10.1007/s11814-006-0013-3>
- Karamalidis AK, Voudrias EA (2007) Release of Zn, Ni, Cu, SO₄²⁻ and CrO₄²⁻ as a function of pH from cement-based stabilized/solidified refinery oily sludge and ash from incineration of oily sludge. *J Hazard Mater* 141:591-606. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2006.07.034>
- Ke CY, Qin FL, Yang ZG, et al (2021) Bioremediation of oily sludge by solid complex bacterial agent with a combined two-step process. *Ecotoxicol Environ Saf* 208:111673. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111673>
- Khan Y, Anderson GK, Elliott DJ (1999) WET OXIDATION OF ACTIVATED SLUDGE. *Water Res* 33:1681-1687. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00387-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00387-X)
- Kim KH, Ihm SK (2011) Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: A review. *J Hazard Mater* 186:16-34. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.011>
- Kim TH, Lee SR, Nam YK, et al (2009) Disintegration of excess activated sludge by hydrogen peroxide oxidation. *Desalination* 246:275-284. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.06.023>
- Koolivand A, Naddafi K, Nabizadeh R, et al (2014) Application of hydrogen peroxide and Fenton as pre- and post-treatment steps for composting of bottom sludge from crude oil storage tanks. *Pet Sci Technol* 32:1562-1568. <https://doi.org/10.1080/10916466.2012.697961>
- Kraus R. (2012) Capítulo 78 Petróleo y gas natural. En: Industrias Químicas. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT)
- Kriipsalu M, Marques M, Maastik A (2008) Characterization of oily sludge from a wastewater treatment plant flocculation-flotation unit in a

- petroleum refinery and its treatment implications. *J Mater Cycles Waste Manag* 10:79-86. <https://doi.org/10.1007/s10163-007-0188-7>
- Kriipsalu M, Marques M, Nammari DR, Hogland W (2007) Bio-treatment of oily sludge: The contribution of amendment material to the content of target contaminants, and the biodegradation dynamics. *J Hazard Mater* 148:616-622. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.017>
- Kumar B, Raj Mohan B (2015) Microwave-Assisted Extraction of Wax from Oily Sludge: An Experimental Study and its Process Variables Optimization Using Response Surface Methodology. *Soil Sediment Contam* 24:588-607. <https://doi.org/10.1080/15320383.2015.988780>
- Lafi WK (2001) Production of activated carbon from acorns and olive seeds. *Biomass and Bioenergy* 20:57-62. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(00\)00062-3](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(00)00062-3)
- Lazaridis PA, Karakoulia SA, Teodorescu C, et al (2017) High hexitols selectivity in cellulose hydrolytic hydrogenation over platinum (Pt) vs. ruthenium (Ru) catalysts supported on micro/mesoporous carbon. *Appl Catal B Environ* 214:1-14. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2017.05.031>
- Lee C, Kim S, Park MH, et al (2022) Valorization of petroleum refinery oil sludges via anaerobic co-digestion with food waste and swine manure. *J Environ Manage* 307:114562. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2022.114562>
- Lee TH, Byun IG, Kim YO, et al (2006) Monitoring biodegradation of diesel fuel in bioventing processes using in situ respiration rate. *Water Sci Technol* 53:263-272. <https://doi.org/10.2166/wst.2006.131>
- Levec J, Pintar A (2007) Catalytic wet-air oxidation processes: A review. *Catal Today* 124:172-184. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.03.035>
- Li J, Song X, Hu G, Thring RW (2013) Ultrasonic desorption of petroleum hydrocarbons from crude oil contaminated soils. *J Environ Sci Heal - Part A Toxic/Hazardous Subst Environ Eng* 48:1379-1389. <https://doi.org/10.1080/10934529.2013.781885>
- Li S, Yuan X, Deng S, et al (2021) A review on biomass-derived CO₂ adsorption capture: Adsorbent, adsorber, adsorption, and advice. *Renew Sustain Energy Rev* 152:111708. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2021.111708>
- Li X, Liu K, Liu Z, et al (2017) Hierarchical porous carbon from hazardous waste oily sludge for all-solid-state flexible supercapacitor. *Electrochim Acta* 240:43-52. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.061>
- Li X, Zhang F, Guan B, et al (2020) Review on oily sludge treatment technology. *IOP Conf Ser Earth Environ Sci* 467:012173. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/467/1/012173>
- Lima TM, Fonseca AF, Leao BA, et al (2011) Oil Recovery From Fuel Oil Storage Tank Sludge Using Biosurfactants. *Bioremediation Biodegrad* 2:1000125. <https://doi.org/10.4172/2155-6199.1000125>
- Lin B, Huang Q, Yang Y, Chi Y (2019) Preparation of Fe-char catalyst from

Bibliografía

- tank cleaning oily sludge for the catalytic cracking of oily sludge. *J Anal Appl Pyrolysis* 139:308-318. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.03.006>
- Liu W, Wang X, Wu L, et al (2012) Isolation, identification and characterization of *Bacillus amyloliquefaciens* BZ-6, a bacterial isolate for enhancing oil recovery from oily sludge. *Chemosphere* 87:1105-1110. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.01.059>
- Lojo-López M, Andrades JA, Egea-Corbacho A, et al (2021) Degradation of simazine by photolysis of hydrogen peroxide Fenton and photo-Fenton under darkness, sunlight and UV light. *J Water Process Eng* 42:102115. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2021.102115>
- Luck F (1999) Wet air oxidation: Past, present and future. *Catal Today* 53:81-91. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00112-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00112-1)
- Luck F (1996) A review of industrial catalytic wet air oxidation processes. *Catal Today* 27:195-202. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00187-5](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00187-5)
- Luo X, Gong H, He Z, et al (2020) Research on mechanism and characteristics of oil recovery from oily sludge in ultrasonic fields. *J Hazard Mater* 399:123137. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123137>
- Ma C, Lu T, Shao J, et al (2022) Biomass derived nitrogen and sulfur co-doped porous carbons for efficient CO₂ adsorption. *Sep Purif Technol* 281:. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2021.119899>
- Marcuzzo JS, Cuña A, Tancredi N (2014) Microporous Activated carbon fiber felt produced from Brazilian textile PAN fiber. En: X Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Guarujá, SP, Brasil
- Marín JA, Moreno JL, Hernández T, García C (2006) Bioremediation by composting of heavy oil refinery sludge in semiarid conditions. *Biodegradation* 17:251-261. <https://doi.org/10.1007/s10532-005-5020-2>
- Marques RRN, Stüber F, Smith KM, et al (2011) Sewage sludge based catalysts for catalytic wet air oxidation of phenol: Preparation, characterisation and catalytic performance. *Appl Catal B Environ* 101:306-316. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2010.09.033>
- Martínez F, Pariente MI, Melero JA, Botas JA (2008) Catalytic wet peroxide oxidation process for the continuous treatment of polluted effluents on a pilot plant scale. *J Adv Oxid Technol* 11:65-74. <https://doi.org/https://doi.org/10.1515/jaots-2008-0108>
- Mcintyre CP, Harvey PMA, Ferguson SH, et al (2007) Determining the extent of biodegradation of fuels using the diastereomers of acyclic isoprenoids. *Environ Sci Technol* 41:2452-2458. <https://doi.org/10.1021/es0621288>
- Ministerio de Medio Ambiente, Ministerio de Fomento (2013) FICHA TÉCNICA: LODOS DE DEPURADORA
- Mo R, Huang S, Dai W, et al (2015) A rapid Fenton treatment technique for sewage sludge dewatering. *Chem Eng J* 269:391-398. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2015.02.001>
- Mohammadi S, Mirghaffari N (2015) A preliminary study of the preparation of

- porous carbon from oil sludge for water treatment by simple pyrolysis or KOH activation. *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Mater* 30:310-318. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(15\)60192-5](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(15)60192-5)
- Mohan SV, Chandrasekhar K (2011) Self-induced bio-potential and graphite electron accepting conditions enhances petroleum sludge degradation in bio-electrochemical system with simultaneous power generation. *Bioresour Technol* 102:9532-9541. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.038>
- Monsalvo VM, Mohedano AF, Rodriguez JJ (2011) Activated carbons from sewage sludge. Application to aqueous-phase adsorption of 4-chlorophenol. *Desalination* 277:377-382. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.059>
- Mrayyan B, Battikhi MN (2005) Biodegradation of total organic carbons (TOC) in Jordanian petroleum sludge. *J Hazard Mater* 120:127-134. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.12.033>
- Naggar AY El, Saad EA, Kandil AT, Elmoher HO (2010) Petroleum cuts as solvent extractor for oil recovery from petroleum sludge. *J Pet Technol Altern Fuels* 1:10-19. <https://doi.org/10.5897/JPTAF.9000021>
- Nazem MA, Tavakoli O (2017) Bio-oil production from refinery oily sludge using hydrothermal liquefaction technology. *J Supercrit Fluids* 127:33-40. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.03.020>
- Neyens E, Baeyens J (2003) A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability. *J Hazard Mater* 98:51-67. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00320-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00320-5)
- Nezhdbahadori F, Abdoli MA, Baghdadi M, Ghazban F (2018) A comparative study on the efficiency of polar and non-polar solvents in oil sludge recovery using solvent extraction. *Environ Monit Assess* 190:1-9. <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6748-6>
- Nicolae SA, Louis-Therese J, Gaspard S, et al (2021) Biomass derived carbon materials: Synthesis and application towards CO₂ and H₂S adsorption. *Nano Sel* 3:165-177. <https://doi.org/10.1002/NANO.202100099>
- Nizamuddin S, Baloch HA, Griffin GJ, et al (2017) An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass. *Renew Sustain Energy Rev* 73:1289-1299. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2016.12.122>
- Parshetti GK, Liu Z, Jain A, et al (2013) Hydrothermal carbonization of sewage sludge for energy production with coal. *Fuel* 111:201-210. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2013.04.052>
- Pasadakis N, Gaganis V, Varotsis N (2001) Accurate determination of aromatic groups in heavy petroleum fractions using HPLC-UV-DAD. *Fuel* 80:147-153. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00082-X](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00082-X)
- Peters CCW and JMM (2005) *The Biomarker Guide II. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History* (second ed.) ISBN:

Bibliografía

- 978-0521039987
- POSOW (2016) Manual de gestión de residuos de vertidos de petróleo. ISBN: 978-99957-0-928-0
- Qin J, Lin C, Almeyayedh H, Albader M (2019) Decomposition of long-chain petroleum hydrocarbons by Fenton-like processes: Effects of ferrous iron source, salinity and temperature. *Ecotoxicol Environ Saf* 169:764-769. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.11.086>
- Ramaswamy B, Kar DD, De S (2007) A study on recovery of oil from sludge containing oil using froth flotation. *J Environ Manage* 85:150-154. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.08.009>
- Ramírez D, Kowalczyk RM, Collins CD (2019) Characterisation of oil sludges from different sources before treatment: High-field nuclear magnetic resonance (NMR) in the determination of oil and water content. *J Pet Sci Eng* 174:729-737. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.11.078>
- Raposo F, de la Rubia MA, Borja R, Alaiz M (2008) Assessment of a modified and optimised method for determining chemical oxygen demand of solid substrates and solutions with high suspended solid content. *Talanta* 76:448-453. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.03.030>
- Red Eléctrica de España (2021) Informe del Sistema Eléctrico Español 2020. Madrid
- REPSOL (2016) Agua y Sostenibilidad en procesos productivos de cuencas deficitarias. Cartagena
- Rodríguez A, Letón P, García R, et al (2006) Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales
- Roldán-Carrillo T, Castorena-Cortés G, Zapata-Peñasco I, et al (2012) Aerobic biodegradation of sludge with high hydrocarbon content generated by a Mexican natural gas processing facility. *J Environ Manage*. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.04.014>
- Román S, Libra J, Berge N, et al (2018) Hydrothermal Carbonization: Modeling, Final Properties Design and Applications: A Review. *Energies* 2018, Vol 11, Page 216 11:216. <https://doi.org/10.3390/EN11010216>
- Rozada F, Otero M, Morán A, García AI (2008) Adsorption of heavy metals onto sewage sludge-derived materials. *Bioresour Technol* 99:6332-6338. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2007.12.015>
- Sankaran S, Pandey S, Sumathy K (2008) Experimental investigation on waste heat recovery by refinery oil sludge incineration using fluidised-bed technique. <http://dx.doi.org/101080/10934529809376764> 33:829-845. <https://doi.org/10.1080/10934529809376764>
- Santiago M, Stüber F, Fortuny A, et al (2005) Modified activated carbons for catalytic wet air oxidation of phenol. *Carbon N Y* 43:2134-2145. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2005.03.026>
- Sapkaite I, Barrado E, Fdz-Polanco F, Pérez-Elvira SI (2017) Optimization of a thermal hydrolysis process for sludge pre-treatment. *J Environ*

- Manage 192:25-30. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.01.043>
- Schmidt H, Kaminsky W (2001) Pyrolysis of oil sludge in a fluidised bed reactor. *Chemosphere* 45:285-290. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00542-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00542-7)
- Serafin J, Narkiewicz U, Morawski AW, et al (2017) Highly microporous activated carbons from biomass for CO₂ capture and effective micropores at different conditions. *J CO₂ Util* 18:73-79. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2017.01.006>
- Sethia G, Sayari A (2016) Activated carbon with optimum pore size distribution for hydrogen storage. *Carbon N Y* 99:289-294. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2015.12.032>
- Sethia G, Sayari A (2015) Comprehensive study of ultra-microporous nitrogen-doped activated carbon for CO₂ capture. *Carbon N Y* 93:68-80. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2015.05.017>
- Singh B, Kumar P (2020) Physicochemical characteristics of hazardous sludge from effluent treatment plant of petroleum refinery as feedstock for thermochemical processes. *J Environ Chem Eng* 8:103817. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103817>
- Sivagami K, Anand D, Divyapriya G, Nambi I (2019) Treatment of petroleum oil spill sludge using the combined ultrasound and Fenton oxidation process. *Ultrason Sonochem* 51:340-349. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.09.007>
- Song Q, Zhao HY, Jia JW, et al (2019) Characterization of the products obtained by pyrolysis of oil sludge with steel slag in a continuous pyrolysis-magnetic separation reactor. *Fuel* 255:115711. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115711>
- Speight J. (2006) *The Chemistry and Technology of Petroleum*. Chemical Industries Fourth Edn. Wyoming, USA
- Suárez-Iglesias O, Urrea JL, Oulego P, et al (2017) Valuable compounds from sewage sludge by thermal hydrolysis and wet oxidation. A review. *Sci Total Environ* 584:921-934. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.140>
- Sun Z, Chen X, Yang K, et al (2020) The progressive steps for TPH stripping and the decomposition of oil refinery sludge using microbubble ozonation. *Sci Total Environ* 712:135631. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135631>
- Sutton NB, Grotenhuis T, Rijnaarts HHM (2014) Impact of organic carbon and nutrients mobilized during chemical oxidation on subsequent bioremediation of a diesel-contaminated soil. *Chemosphere* 97:64-70. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.11.005>
- Tahhan RA, Ammari TG, Goussous SJ, Al-Shdaifat HI (2011) Enhancing the biodegradation of total petroleum hydrocarbons in oily sludge by a modified bioaugmentation strategy. *Int Biodeterior Biodegrad* 65:130-134. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2010.09.007>
- Taiwo EA, Otolorin JA (2009) Oil recovery from petroleum sludge by solvent

Bibliografía

- extraction. *Pet Sci Technol* 27:836-844.
<https://doi.org/10.1080/10916460802455582>
- Tian Y, Li J, McGill WB, Whitcombe TW (2021) Impact of pyrolysis temperature and activation on oily sludge-derived char for Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solution. *Environ Sci Pollut Res* 28:5532-5547. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10892-z>
- Tsechansky L, Graber ER (2014) Methodological limitations to determining acidic groups at biochar surfaces via the Boehm titration. *Carbon N Y* 66:730-733. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2013.09.044>
- Tyagi VK, Lo SL (2013) Sludge: A waste or renewable source for energy and resources recovery? *Renew Sustain Energy Rev* 25:708-728. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2013.05.029>
- Urpí J (2008) *Tecnología y margen de refino del petróleo*, Ediciones. Ediciones Díaz de Santos ISBN: 978-84-7978-875-9
- Vasconcelos Corrêa C, Cortina JL, Valderrama CA (2013) Estudio de la cristalización y recuperación de hidroxapatita de un reactor de tanque agitado
- Vasiliadou IA, Molina R, Martinez F, et al (2018) Toxicity assessment of pharmaceutical compounds on mixed culture from activated sludge using respirometric technique: The role of microbial community structure. *Sci Total Environ* 630:809-819. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.095>
- Wang J, Jin L, Li Y, Hu H (2017a) Preparation of Fe-doped carbon catalyst for methane decomposition to hydrogen. *Ind Eng Chem Res* 56:11021-11027. https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.7B02394/SUPPL_FILE/IE7B02394_SI_001.PDF
- Wang J, Liu TL, Huang QX, et al (2017b) Production and characterization of high quality activated carbon from oily sludge. *Fuel Process Technol*. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.03.017>
- Wang J, Sun C, Lin BC, et al (2018) Micro- and mesoporous-enriched carbon materials prepared from a mixture of petroleum-derived oily sludge and biomass. *Fuel Process Technol* 171:140-147. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2017.11.013>
- Wang L, Chang Y, Li A (2019) Hydrothermal carbonization for energy-efficient processing of sewage sludge: A review. 423-440. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.011>
- Wang L, Zhang L, Li A (2014) Hydrothermal treatment coupled with mechanical expression at increased temperature for excess sludge dewatering: Influence of operating conditions and the process energetics. *Water Res* 65:85-97. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2014.07.020>
- Wang X, Wang Q, Wang S, et al (2012) Effect of biostimulation on community level physiological profiles of microorganisms in field-scale biopiles composed of aged oil sludge. *Bioresour Technol* 111:308-315.

- <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2012.01.158>
- Wang X, Zhu N, Yin B (2008) Preparation of sludge-based activated carbon and its application in dye wastewater treatment. *J Hazard Mater* 153:22-27. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2007.08.011>
- Watts RJ, Haller DR, Jones AP, Teel AL (2000) A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions. *J Hazard Mater* 76:73-89. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00173-4](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00173-4)
- Wen Q, Li C, Cai Z, et al (2011) Study on activated carbon derived from sewage sludge for adsorption of gaseous formaldehyde. *Bioresour Technol*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.042>
- Wen Z, Ci S, Zhang F, et al (2012) Nitrogen-Enriched Core-Shell Structured Fe/Fe₃C-C Nanorods as Advanced Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Adv Mater* 24:1399-1404. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201104392>
- Wickham R, Galway B, Bustamante H, Nghiem LD (2016) Biomethane potential evaluation of co-digestion of sewage sludge and organic wastes. *Int Biodeterior Biodegrad* 113:3-8. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.03.018>
- Wilson CA, Novak JT (2009) Hydrolysis of macromolecular components of primary and secondary wastewater sludge by thermal hydrolytic pretreatment. *Water Res* 43:4489-4498. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.022>
- Wójcik M, Feliks Stachowicz ·, Masłoń · Adam (2020) The Use of Wood Biomass Ash in Sewage Sludge Treatment in Terms of Its Agricultural Utilization. *Waste and Biomass Valorization* 11:753-768. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0518-0>
- Wong S, Ngadi N, Inuwa IM, Hassan O (2018) Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: A short review. *J Clean Prod* 175:361-375. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2017.12.059>
- Wu A, Liu D, Tong L, et al (2011) Magnetic properties of nanocrystalline Fe/Fe₃C composites. *CrystEngComm* 13:876-882. <https://doi.org/10.1039/C0CE00328J>
- Xia L, Lu S, Cao G (2003) Demulsification of Emulsions Exploited by Enhanced Oil Recovery System. *Sep Sci Technol* 38:4079-4094. <https://doi.org/10.1081/SS-120024720>
- Xu N, Wang W, Han P, Lu X (2009) Effects of ultrasound on oily sludge deoiling. *J Hazard Mater* 171:914-917. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.091>
- Xu X, Jiang E (2017) Treatment of urban sludge by hydrothermal carbonization. 182-187. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.174>
- Xue Y, Liu H, Chen S, et al (2015) Effects of thermal hydrolysis on organic matter solubilization and anaerobic digestion of high solid sludge. *Chem Eng J* 264:174-180. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.005>

Bibliografía

- Yan P, Lu M, Yang Q, et al (2012) Oil recovery from refinery oily sludge using a rhamnolipid biosurfactant-producing *Pseudomonas*. *Bioresour Technol* 116:24-28. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.024>
- Yang DP, Li Z, Liu M, et al (2019) Biomass-Derived Carbonaceous Materials: Recent Progress in Synthetic Approaches, Advantages, and Applications. *ACS Sustain Chem Eng* 7:4564-4585. <https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.8B06030>
- Yin X, Han P, Lu X, Wang Y (2004) A review on the dewaterability of bio-sludge and ultrasound pretreatment. *Ultrason Sonochem* 11:337-348. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2004.02.005>
- Zhang J, Li J, Thring R, Liu L (2013) Application of Ultrasound and Fenton's Reaction Process for the Treatment of Oily Sludge. *Procedia Environ Sci* 18:686-693. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2013.04.093>
- Zhang J, Li J, Thring RW, et al (2012) Oil recovery from refinery oily sludge via ultrasound and freeze/thaw. *J Hazard Mater* 203-204:195-203. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.016>
- Zhang J, Li J, Thring RW, et al (2014a) Investigation of Impact Factors on the Treatment of Oily Sludge using a Hybrid Ultrasonic and Fenton's Reaction Process. *Int J Environ Pollut Remediat* 2:37-44. <https://doi.org/10.11159/ijep.2014.006>
- Zhang L, Zhang Y, Zhang Q, et al (2014b) Sludge gas production capabilities under various operational conditions of the sludge thermal hydrolysis pretreatment process. *J Energy Inst* 87:121-126. <https://doi.org/10.1016/J.JOEI.2014.03.016>
- Zhang T, Wang Q, Ye L, et al (2015) Combined free nitrous acid and hydrogen peroxide pre-treatment of waste activated sludge enhances methane production via organic molecule breakdown. *Sci Reports* 2015 5:1-9. <https://doi.org/10.1038/srep16631>
- Zhang Y, Zhao Q, Jiang J, et al (2017) Acceleration of organic removal and electricity generation from dewatered oily sludge in a bioelectrochemical system by rhamnolipid addition. *Bioresour Technol* 243:820-827. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.038>
- Zhao Y, Yan X, Zhou J, et al (2018) Treatment of oily sludge by two-stage wet air oxidation. *J Energy Inst* 92:1451-1457. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2018.08.006>
- Zhen G, Tan Y, Wu T, et al (2019) Strengthened dewaterability of coke-oven plant oily sludge by altering extracellular organics using Fe(II)-activated persulfate oxidation. *Sci Total Environ* 688:1155-1161. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.308>
- Zheng X, Ying Z, Cui J, et al (2017) Simultaneous Dewatering and Recovering Oil from High-Viscosity Oily Sludge through the Combination Process of Demulsification, Viscosity Reduction, and Centrifugation. *Energy and Fuels* 31:14401-14407. <https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.7B02481>
- Zhou L, Jiang X, Liu J (2009) Characteristics of oily sludge combustion in

- circulating fluidized beds. *J Hazard Mater* 170:175-179. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.109>
- Zhou X, Wang Q, Jiang G (2015) Enhancing methane production from waste activated sludge using a novel indigenous iron activated peroxidation pre-treatment process. *Bioresour Technol* 182:267-271. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2015.01.132>
- Zhou Y, Tan P, He Z, et al (2022) CO₂ adsorption performance of nitrogen-doped porous carbon derived from licorice residue by hydrothermal treatment. *Fuel* 311:122507. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2021.122507>
- Zhu Y, Xiao K, Zhou Y, et al (2020) Profiling of amino acids and their interactions with proteinaceous compounds for sewage sludge dewatering by Fenton oxidation treatment. *Water Res* 175:115645. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2020.115645>
- Zhu Y, Zeng G, Zhang P, et al (2013) Feasibility of bioleaching combined with Fenton-like reaction to remove heavy metals from sewage sludge. 142:530-534. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.05.070>
- Zou LY, Li Y, Hung Y-T (2007) Wet Air Oxidation for Waste Treatment. *Adv Physicochem Treat Technol* 5:575-610. https://doi.org/10.1007/978-1-59745-173-4_13
- Zubaidy EAH, Abouelnasr DM (2010) Fuel recovery from waste oily sludge using solvent extraction. *Process Saf Environ Prot* 88:318-326. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2010.04.001>

8. Summary

8.1. State of the art: Background and motivation

Nowadays, petroleum hydrocarbons are still the most relevant fuel and feedstock, and their consumption will increase, at least, until 2040 (Dirección General de Política Energética y Minas 2019). The petroleum industry produces a huge portfolio of products, classified as fuels, petrochemical products, solvents, oils and others like coke or asphalt (Kraus 2012). Nevertheless, renewable energies have become more interesting during the last years, due to the environmental impact associated with the petroleum industry.

During the oil extraction, transportation and refining processes, vigorous measures must be applied to protect and respect the environment in order to fulfill current legislation on environmental policy and environmental management. Moreover, new developed technologies, have made possible the reduction of the refinery impact focusing on atmospheric emissions and the generation of wastewater and solid waste. In particular, for solid waste generation, such as oily sludge or sewage sludge, specific safety measurements have been carried out. The classification of these residues by their type and hazard, is a crucial step to finally manage them in agreement with the current legislation (European Waste List and Royal Decree 8533/1988 on Toxic and Hazardous Waste).

For all these reasons, even though the petroleum currently represents the main energy feedstock, the industry has to face new challenges to maintain production and at the same time, respect to the environmental policy (Gudde y col. 2019). Because of this, the petroleum industry in the EU has started a transition to a new concept of the refinery for the XXI century which includes:

- CO₂ capture, storage, and valorization to reduce their emissions.
- Use of new feedstock instead of petrol (wastes and biowastes) in the circular economy framework.
- Valorization of solid and liquid residues produced in the refinery.
- Use of green hydrogen for their processes.

Therefore, the refinery industry issue, is related not only with atmospheric emissions, but also with the generation of huge amount of solid and liquid residues during the petroleum refining processes and the production of

Summary

petrochemical products. These residues are highly hazardous for the environment, and human health, so their proper management suppose an essential aspect, considering their type, volume, storage, and technologies for their treatment, in addition to the economic, legal, and environmental considerations.

To achieve this important goal, the development of new technologies adapted to the processing of these wastes is essential to give new raw materials. Thus, this new objective allows the reutilization and valorization of these residues as feedstock, reducing at the same time the environmental impact.

This is an important challenge and is the main objective of the current Doctoral Thesis focuses on the develop of innovative strategies for the valorization of waste generated in refining and petrochemical operations.

8.1.1. Wastewater treatment in petrol refinery

The refinery wastewater is produced during different petroleum refining processes and then treated following the steps shown in Figure 58. First, the wastewater is treated on API (American Petroleum Institute) separator to remove the oil content from petroleum, and to recycle back to the refining stage. After that, primary oily sludge is generated, and generally managed as waste without any valorization.

Then, the resultant refinery wastewater is fed to a dissolved air flotation (DAF) process to remove smaller oil particles using air bubbles to take it to the top of the tank. This process also produces primary oily sludge (André 2014). Finally, the aqueous effluent is treated by a biological process to remove other compounds such as nitrogen, phosphate, and organic matter, to fulfill with the current legislation and, using in most of cases air-activated sludge (Rodríguez et al. 2006; REPSOL 2016).

The primary oily sludge generated during this wastewater treatment, are consider hazardous residues by the European List of Residues (code: 05 01 09*) due to their composition. This oily sludge is typically composed by toxic, mutagenic and carcinogenic compounds (Jasmine and Mukherji 2015), and their generation is estimated on 2.246 tons in Spain in 2018 (National Institute of Statistics).

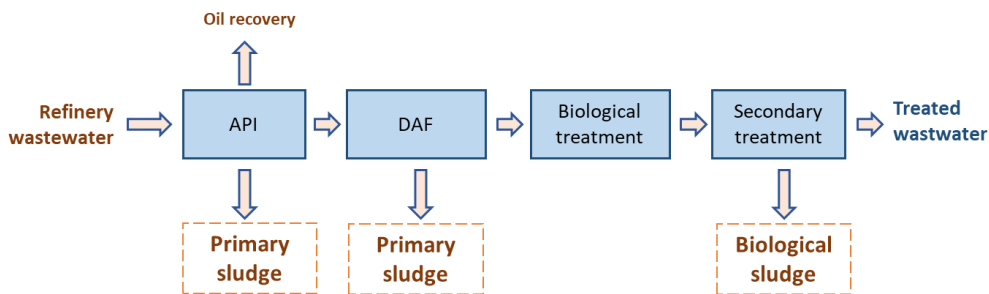


Figure 58: Simplified scheme of the refinery wastewater treatment and generation of oily sludge.

Due to this toxic composition, oily sludge treatment supposes a challenging task. The conventional treatments applied are mainly focused on the moisture removal, and oil recovery. Finally, the oily sludge is inertized through treatments such as low energy efficient incineration, and thus converting them into ashes that can be finally disposed in landfills (Hu et al. 2013; Johnson and Affam 2019).

Although oil recovery treatments allow the recycling of the hydrocarbon content, only a few part of the waste is turned back to the refinery. Therefore, the remaining waste needs to be treated and this supposes substantial costs for the refinery treatment plant and involves environmental issues due to the toxic and hazardous composition of the oily sludge.

Thus, being aware of the complex problems regarding to the management of these waste generated in oil refining plants, the oil industry in the EU has a strong commitment to minimize and recover its waste, which requires the development of new technologies and alternative treatments for its recovery and following the guidelines of the circular economy principles. Nevertheless, the main step must be a deep characterization of these heterogeneous oily sludges.

8.1.2. Composition of the oily sludge and treatment technologies

The oily sludge is mainly composed by three phases: aqueous (30-85 wt.%), oily (15-50 wt.%) and solid (5-46 wt.%). Their composition are based on hydrocarbons (5-86%) coming from the petroleum refining (Li et al. 2013), heavy metals such as Fe, Cu or Ni, nitrogen, sulphur and oxygen compounds, and solid particles (Jasmine y Mukherji 2015; Nazem y Tavakoli

Summary

2017). However, this composition is heterogeneous, and it depends on the petroleum origin, as well as, the process applied during the refining or the chemicals used (Hui et al. 2020). **Therefore, a comprehensive characterization is a key first step before proposing innovative strategies to treat these oily sludges.**

Numerous conventional technologies have been described in literature for the oily sludge treatment, divided in two groups: oil recovery and final disposal. Oil recovery treatments are focus on the removal of the oil fraction and its reutilization, being centrifugation, solvent extraction, or surfactant enhanced recovery the most employed. All these technologies, present high efficiency but need high energy requirements, and do not allow the overall valorization of the oily sludge, so a final disposal treatment is required. On the other hand, final disposal technologies, such as, landfill, stabilization/solidification, or incineration, are applied for the oily sludge. However, these treatments only reduce the environmental impact related to the oily sludge without any valorization into more interesting products (Hu et al. 2013; Johnson and Affam 2019).

In this current research, different treatment technologies developed for sewage sludge have been applied to the refinery oily sludge. These technologies are divided into non-oxidative and oxidative techniques, focusing on the solid and organic compounds removal, minimizing the amount of residue, and producing a biodegradable effluent and recovering added value products.

Thermal hydrolysis (TH) is a typical non-oxidative technology, applied in absence of oxidant and using temperatures between 100 and 200°C. This technology allows the solid destruction and therefore the reduction of the residue. After this treatment, a biological process such as anaerobic digestion can be applied, achieving a significant increase of biogas, due to the enhancement of the biodegradability of the sludge after the thermal treatment (Hii et al. 2014).

On the other hand, the main oxidative technologies are wet air oxidation (WAO) and advanced oxidation processes (AOPs). WAO is applied with air or oxygen at high pressure (20 - 150 bar), and high temperature (150 - 320 °C), to remove the organic and inorganic compounds. While AOPs use lower temperature in the presence of different oxidants (hydrogen peroxide, ozone,

...), to produce highly reactive $\cdot\text{OH}$ radicals which oxidizes these compounds and reduce the solid content (Hii y col. 2014).

Furthermore, the high content of solids in the oily sludge can offer an interesting opportunity to synthesize porous materials with potential application in catalysis and adsorption. Carbonaceous materials coming from the thermochemical treatment of biomass wastes, have been widely studied by numerous researchers (Lafi 2001; Wang et al. 2018), and the results are promising. Thus, the present Doctoral Thesis will also explore this route for the recovery and valorization of the solid phase of the refinery sludge.

Summarizing, this Doctoral Thesis is focused on providing a better solution to the current management of oily sludge from the refinery industry. Therefore, the objective of this work is not only the minimization of its impact, but also to explore new strategies that allow its valorization and turning back to the process.

8.2. Objectives

The transition to a modern refinery of XXI century calls for effective strategies to manage oily sludge, increasing its reuse and avoiding its associated environmental impact. The overarching aim of this Thesis is to assess suitable and economically feasible strategies for the valorization of these wastes within the context of a Circular Economy. To reach this objective, the starting following questions were raised:

- 1) Which is the overall oily sludge composition and that of their phases?
- 2) Is it feasible the energetic valorization of oily sludge through fermentative processes?
- 3) Is it possible to improve the biodegradability of the oily sludge by applying different pretreatments?
- 4) Can the solid phase of the refinery sludge be valorized to produce porous materials with potential applications in catalysis and adsorption?
- 5) What other effects generate the pretreatments in the oily sludge? Would they offer other valorization strategies different than anaerobic digestion for obtaining other products of interest?

Summary

- 6) Is it possible to valorize completely the oily sludge and reintegrate it back to the refining scheme in order to reach zero residue?
- 7) Which are the capital (CAPEX) and operation cost (OPEX) of the potential proposed technologies?

To give an answer to these questions, the present Doctoral Thesis has been divided into four chapters:

- Chapter 1: Comprehensive characterization of the oily sludge.
- Chapter 2: Valorization of the solid phase: Porous materials with potential catalytic and adsorption applications.
- Chapter 3: Pretreatments applied to oily sludge. Biodegradability enhancement and phases recovery.
- Chapter 4: Integration of the proposed alternatives within the conventional refinery wastewater treatment scheme: Techno-economical assessment.

8.3. Experimental methodology

8.3.1. Oily sludge samples

The oily sludge used in this research, comes from a petrol refinery located in Spain. This oily sludge proceeds from the API separator unit, and after its collection was stored at 4°C to maintain its properties.

8.3.2. Oily sludge characterization

Several analytical techniques have been used to determine the physicochemical characterization of the oily sludge and its phases. pH was measured using a GLP-22 digital pH meter (HACH LANGE SPAIN, S.L.U). Total Chemical Oxygen Demand (tCOD) was estimated following an optimized method for samples with a high content of solids published elsewhere (Raposo y col., 2008). Total Solids (TS), and Volatile Total Solids (VTS) were measured following APHA-AWWA Standard Methods 2540.B and 2540.E, respectively (APHA-AWWA-WEF, 2005). Total Kjeldahl Nitrogen (TKN) was measured using a Vapodest 450 (Gerhardt, Analytical Systems) for the digestion of the samples, following APHA-AWWA Standard Method 4500-Norg C. The content of metal elements was measured with an

Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer (ICP-OES) using a Varian Vista AX spectrometer, doing a previous acid digestion of the oily sludge.

8.3.3. Oil phase characterization

The elemental composition in the oil phase was determined using a CHNS analyzer Flash 2000 (Thermo Fisher Scientific, Massachusetts, USA), equipped with a thermal conductivity detector (TCD). The contents of carbon (C), hydrogen (H), sulfur (S), and nitrogen (N) were determined by an oxidation/reduction reactor kept at a temperature of 900 °C. The oxygen (O) content was determined by mass balance and taking also account the metals concentration.

The oily phase was analyzed by GC-MS (Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry), NMR (Nuclear Magnetic Resonance) and HPLC (High-Performance Liquid Chromatography).

The main organic compounds in the oily phase were analyzed by direct aqueous-injection gas-chromatography coupled to a mass detector (320 GC-MS) using a Bruker column Stalbiwax-MS (30 m × 0.25 mm, 0.25 µm). This specific column for aqueous samples was initially maintained at 50 °C for 3 min, then heated to 180 °C at 12 °C/min, and finally maintained for 5 min at 250 °C (7 °C/min). The injector was held at 320 °C, and He (1 mL/min) was used as the carrier gas.

The total aromatics content was analyzed following UNE: EN 12916:2019, using an Agilent HP 1100 HPLC equipped with a refractive index detector (RI) Varian star with an internal temperature of 35 °C. Zorbax-NH2 packed column (25 cm length and 4.6 mm × 5 µm inner diameter) maintained at 40 °C was used with a mobile phase of 100% HPLC grade heptane at a flow rate of 1 mL/min. The result was analyzed by means of external calibration curves generated for all the suitable products, or model compounds, separately using standard solutions with known concentrations.

8.3.4. Aqueous phase characterization

Soluble Chemical Oxygen Demand (sCOD) was measured following APHA-AWWA Standard Methods 5220.D. Ammonia (NH₄⁺) and phosphate (PO₄³⁻) concentrations dissolved in the aqueous phase were determined using Smartchem 140 (AMS Alliance), following APHA-AWWA Standard Method

Summary

4500-NO₂ B and 4500- P E, respectively (APHA-AWWA-WEF, 2005). Total Organic Carbon (TOC) in the aqueous phase was measured using a combustion/nondispersive infrared gas analyzer model TOC-V CSH (Shimadzu). The content of metal elements was measured with an Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer (ICP-OES) using a Varian Vista AX spectrometer. For Total Petroleum Hydrocarbon (TPH) determination, 1 g of oily sludge sample was dissolved into 20 mL of cyclohexane and added into the glass column. The glass column was previously packed with silica gel and anhydrous sodium sulphate and washed out with cyclohexane and dichloromethane. The elution volume was collected, and the solvents were allowed to volatilize in a rotary evaporator (Zhang y col., 2012).

8.3.5. Solid phase characterization

The elemental composition in the solid was determined using a CHNS analyzer Flash 2000 (Thermo Fisher Scientific, Massachusetts, USA), equipped with a thermal conductivity detector (TCD). The solid phase was also analyzed by XRF (X-Ray Fluorescence), XRD (X-Ray Diffraction) and FTIR (Fourier-Transform Infrared) spectroscopy. XRF spectrometer Philips MagiX was used to determine the presence of metals. XRD pattern of the solid phase was obtained with a Philips X-Pert diffractometer using Cu K α radiation. The data were recorded in the 2θ range from 5 to 90 $^{\circ}$ C. The FTIR spectra were recorded in the region 4000-400 cm $^{-1}$ in a Varian 3100 FTIR Excalibur Series registering 64 scans.

BET surface area (S_{BET}) was measured to determine the textural properties of the raw solid fraction and for all the solids synthesized, using a MicroActive for Tristar II Plus (Micromeritics). The data were collected using a heating rate of 5 $^{\circ}$ C/min until 90 $^{\circ}$ C for 30 minutes and then by another heating rate of 5 $^{\circ}$ C/min until 150 $^{\circ}$ C for 480 minutes.

8.3.6. BMP assays

The biodegradability of the oily sludge was measured through standard biochemical methane potential (BMP) tests. The tests were performed in triplicate, yielding mLCH₄/gVTS, in 100 mL serum bottles at mesophilic conditions (37 \pm 0.5 $^{\circ}$ C). The inoculum came from a mesophilic anaerobic digester with an initial concentration of 11 g/L VTS. An inoculum to substrate

ratio of 2:1 (as VS) was set up. The methane generation was determined using gas chromatography Agilent Technologies 7820A.

8.3.7. Respirometric assays

Respirometric assays were performed to measure the biodegradability of the aqueous effluent. These assays were carried out at room temperature, in a LFS (liquid-flow-static) respirometer based on a magnetically stirred vessel of 1 L inoculated with biomass taken from an urban wastewater treatment plant located at Mostoles (Madrid). The biomass concentration for all the batch respirometric experiments was 927 ± 1 mg VSS/L. The pH and dissolved oxygen (DO) were continuously measured with a pH probe (WTW-Sentix 81) and a WTW- Cellox 325 probe, respectively. A detailed description of the procedure can be found elsewhere (Vasiliadou et al., 2018).

8.3.8. Pretreatments of the sludge

Thermal hydrolysis, Fenton oxidation and wet air oxidation were performed in a 1L autoclave. Thermal hydrolysis was performed at 200°C and 60 minutes, the same conditions for wet air oxidation adding 50 bar of air pressure. Fenton experiments were carried out at 80°C during 2 h with 90 g of H₂O₂ per L of sludge and without the addition of an external source of iron. The iron content of the oily sludge was used as a catalyst.

8.3.9. Evaluation of potential applications of porous materials

Catalytic performance of porous materials coming from the solid phase of the oily sludge was addressed in the catalytic wet air oxidation (CWAO) of a highly refractory spent caustic effluent coming from the refinery. The conditions established were 200°C and 50 bar of air, using 1 g/L of porous materials. The sCOD removal was monitored during 4 h of reaction. Catalysts were reused in three catalytic cycles.

CO₂ adsorption was determined by using a 3-flex sorption analyzer from Micromeritics, at 0, 25 and 50°C. Before the measurements, the samples were degassed at 180 °C for 16 h in vacuum. Langmuir and Freundlich models were adjusted, as well as Clausius-Clapeyron for heat adsorption determination.

8.4.10. Techno-economical assessment

A preliminary techno-economical assessments were carried out to compare the viability of the oxidative and non-oxidative pretreatments applied to oily sludge. For this purpose, the determination of the investment cost (CAPEX) and the operation cost (OPEX) were performed, using several equations for the design on the required equipment's and the subsequently costs. Also, the costs of electricity, heating, staff, maintenance, and insurance were considered, to obtain a total cost for each pretreatment.

8.4. Results and discussion

8.4.1. Chapter 1: Comprehensive characterization of the oily sludge

Comprehensive characterization of the oily sludge is needed to have a better knowledge of their physicochemical properties. For this reason, this chapter analyzes and discusses the oily sludge composition, as well as the composition of their phases: aqueous, oily, and solid. Finally, different potential strategies are proposed with the aim of achieve the oily sludge valorization.

The oily sludge used in this work is similar in aspect to petroleum with a dark black color. Table 52 shows the physicochemical characterization of the oily sludge. The high content of total chemical oxygen demand (tCOD) and total petroleum hydrocarbons (TPH) is remarkable. On the other hand, the nutrients (N- NH_4^+ and P- PO_4^{3-}), total organic carbon (TOC) and soluble chemical oxygen demand (sCOD) in the aqueous phase, show low values. Table 52 also shows the range of measured parameters found in different works in the literature. These data evidence the heterogeneous nature of this kind of wastes. Nevertheless, the data of this work are within the range published by other authors.

Oily sludge also contains a high amount of metals in its composition. ICP-OES analysis evidence that Fe (77 g/kg), Ca (27 g/kg) and Al (46 g/kg) are the dominant metals, followed by many others, such as Mn or V with 0,7 and 0,5 g/kg respectively. On the other hand, B or Co are in concentrations lower than 0,1 g/kg. Many authors have been reported the high presence of metals in the oily sludge (Zhang et al. 2012, 2013; Jasmine and Mukherji 2015; Nazem and Tavakoli 2017).

Table 52: Physicochemical characterization of the oily sludge.

Parameters	This work	Literature	References
pH	7.4 ± 0.1	6 – 8	Kriipsalu y col. 2007; Lima y col. 2011
Density (kg/L)	1.2 ± 0.1	0.92 – 1.28	Lima y col. 2011; Nezhdbahadori y col. 2018
tCOD (g/kg)	196 ± 18	228 – 406	Mrayyan y Battikhi 2005
TPH (%)	30 ± 5	5-86	Da Silva y col. 2012; Hu y col. 2013
TS (g/kg)	213 ± 16	100 - 200	Haak y col. 2016
TVS (g/kg)	102 ± 8	120 - 850	Haak y col. 2016
TKN (gN/kg)	2.8 ± 0.3	-	NR
sCOD (g/L) ^a	1.0 ± 0.7	0.36 – 3.7	Haak y col. 2016
TKN (mgN/kg) ^a	69 ± 40	-	NR
N- NH ₄ ⁺ (mg/L) ^a	41 ± 4	1829	Zhen y col. 2019
P-PO ₄ ³⁻ (mg/L) ^a	1.0 ± 0.1	-	NR
TOC (g/L) ^a	0.2 ± 0.1	180 - 830	Mrayyan y Battikhi 2005; Zhang y col. 2017

^a Determined for the aqueous phase

BMP tests (biomethane potential test) were carried out in order to check the biodegradability of the oily sludge and its potential for biogas production. However, the results obtained after 30 days of experiment showed that biogas was not produced, due to an inhibition phenomenon. The inhibition process detected is likely attributed to the presence of metals potentially toxic for the anaerobic microorganisms, and non-biodegradable compounds, such as bulky hydrocarbons. Hence, the direct energetic valorization of the oily sludge through fermentative processes is unsuitable.

Summary

To gain more information about the composition of this oily sludge a differential characterization of each phase was carried out. Following the main properties of each phase will be shown and discussed.

Oil phase

The oil phase represents 34 wt.% of the overall oily sludge and is composed of hydrocarbons with carbon chains between C₉ and C₄₄ in agreement with data reported with other authors (Jean et al. 1999; Nazem and Tavakoli 2017; Huang et al. 2021).

Table 53 shows the hydrocarbon distributions obtained by GC/MS according to carbon chain length and their percentage. Most of these compounds are organic compounds with intermediate length carbon chains (C₁₇ to C₂₃), followed by hydrocarbons with carbon chains between C₂₄ to C₃₀. The minority fraction corresponds to heavy organic compounds, probably asphaltenes with carbon chains over C₃₀. Surprisingly, we have not detected aromatic compounds in the GC/MS in disagreement with other data published in the literature showing values ranging from 25 to 40 % (Speight 2006). The HPLC-IR analysis confirms these results, showing a low concentration of aromatic hydrocarbons (4,7%), which are divided into monoaromatic (3,0%), diaromatic (0,9%) and polyaromatic (0,8%).

Table 53: Distribution of hydrocarbons in the oily phase.

Category	Distribution (%)	Group of compounds
1	0	C ₉ -C ₁₆
2	60	C ₁₇ -C ₂₃
	25	C ₂₄ -C ₃₀
3	15	>C ₃₀

HCNS, elemental analysis yielded an 84,4 wt.% of carbon, 12,2 wt.% hydrogen, 1,7 wt.% sulphur and 1 wt.% oxygen, which agrees with the high concentration of hydrocarbons in this phase. Metals are shown in concentrations lower than 1 mg/kg, although, Si is present with a 110 mg/kg concentration which might be a problem for its recycling to the refinery units. Some authors, have also reported a high concentration of Fe, Ni or V in this

oil phase, and additional pretreatments were necessary to reuse it in the refinery units (Zubaidy and Abouelnasr 2010).

Aqueous phase

The aqueous phase is another fraction present in the oily sludge, representing 41 wt.% of the overall oily sludge. The characterization results of this phase evidence a low content of organic compounds and nutrients. The analyzed metals are in concentration lower than 1 mg/L but it is remarkable the concentration of Ca up to 187 mg/L.

Finally, the biodegradability of this phase has been analyzed by a respirometric assay. Only a 18% of biodegradability was obtained, concluding that the composition of this aqueous phase, with a high concentration of metals and low concentration of nutrients and organic content, is not suitable for a biological treatment.

Solid phase

The solid phase accounts a 25 wt.% of the oily sludge. Metals concentration of this phase was accomplished by a mass balance considering the ICP-OES results obtained for the oily sludge, and the oil and aqueous phases (it was not possible to perform the pre-digestion necessary for its analysis). The results showed a composition of Fe up to 15 wt.%.

XRF also determined the metals composition in the solid phase, showing a 16 wt.% of Fe, 4,8 wt.% of Si, 3 wt.% of Ca, and other metals, like Zn, Cr or P with lower concentration. Hence, XRF analysis confirm those data obtained by mass balance. Other authors have been also reported this high Fe concentration regarding the corrosion problems or pipe degradation (Jasmine and Mukherji 2015; Duan et al. 2018).

Figure 59 depicts the XRD analysis of the solid phase. XRD diffractogram shows clearly signals associated with silica (SiO_2), calcium carbonate (CaCO_3) and calcium oxide (CaO), which have been also reported by other authors (Hu et al. 2017). Nevertheless, it is important to highlight the low crystallinity of the sample and the absence of crystalline iron oxides in spite of its high content. In addition, signals at $26,74^\circ$ and $42,38^\circ$ could be related with graphite structure and diffraction of graphite layers, respectively (Marcuzzo et al. 2014; Wang et al. 2017b). The total amount of metals determined in this phase represents a 39 wt.%, so the remaining mass

Summary

would be composed of organic material and oxygen. HCNS analysis was carried out, to know this composition, obtaining a 25,6% of carbon and 19.5% of oxygen, while hydrogen (2%), sulphur (5.5%) and nitrogen (0.8%) represent a smaller part of this phase. These data demonstrate the inorganic and organic nature of the solid.

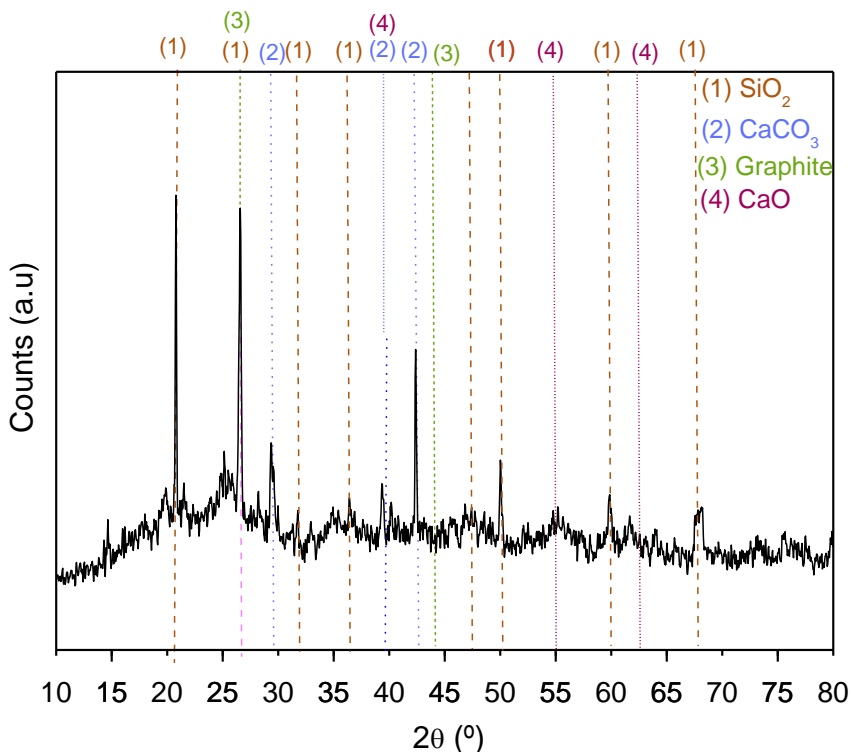


Figure 59: XRD analysis of the solid phase.

In order to explore further the nature of the organic compounds FTIR analysis was performed. FTIR spectra showed signals at 2923 and 1450 cm^{-1} which are related to the stretching vibrations produced by the $-\text{CH}_2$ and $-\text{CH}_3$ groups of the alkyl chains. C-C bonds of aromatic groups (1641 cm^{-1}) and C=O double bonds ($1000\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$) were also detected.

Finally, the textural properties of the solid phase were analyzed, by determination of its specific surface area (S_{BET}). This solid phase present less than $1 \text{ m}^2/\text{g}$ of S_{BET} , which limits its use as catalyst and adsorbent.

Therefore all the obtained results indicate that the solid phase is composed by a complex mixture of inorganic (metals) and organic material (carbon

structures), as well as, the presence of heavy compounds adsorbed on the solid particle surface, such as alkanes or asphaltenes (Duan et al. 2018).

Potential valorization strategies

The current management for the oily sludge coming from API separator, is a costly centrifugation step to recover the oil phase, for its reuse within the refinery treatment plant, whereas the remaining aqueous and solid phases are managed by an external company without any valorization (REPSOL 2016).

According to the results of the physicochemical characterization, several potential valorization strategies for the oily sludge were proposed in the current research (Figure 60).

The **first strategy** involves the recovery of the oil phase by centrifugation and valorization of the solid phase. Solid phase could be treated by means of different thermochemical treatment in order to enhance its textural properties for potential applications as a catalyst or adsorbent. Likewise, the high content in metals might be of interest to create catalytic active sites. Thus, this strategy allows the reuse of the oily phase and the valorization of the solid phase, reducing the environmental impact and providing a new opportunity to produce porous materials.

However, the aqueous phase still needs of an adequate management, considering its low biodegradability. In addition, the centrifugation treatment is a highly energy demanding operation.

The **second strategy** proposes the study of different non oxidative (thermal hydrolysis) and oxidative (wet air oxidation and advanced oxidation) pretreatments to the oily sludge in order to enhance its biodegradability. All these pretreatments should allow the decomposition of refractory and bulky organic compounds present in refinery sludge into lower molecular weight compounds which are more biodegradable (Zhao et al. 2018). In this way, this pretreated sludge might be used as feedstock of fermentative processes for the production of biogas. This second strategy offers an energetic valorization of the oily sludge. Finally, the remaining solid could be used as biochar (Adhikari et al. 2018).

The **third strategy** proposes a fractional oily sludge valorization. The thermal and oxidative pretreatments induce an improvement in the phases

Summary

separation by destroying the typical emulsions present in this complex mixture. Hence, the phase separation might be carried out by means of a simple and low cost gravity settling and avoiding the high operational and capital costs of centrifugation (Luck 1999; He et al. 2013).

In addition, the degradation and solubilization of lower molecular weight compounds, in form of sCOD and COT as well as nutrients within the aqueous phase is expected to increase its biodegradability. This fact opens new opportunities of valorization of this phase through biological processes. Oil phase can be reuse at the refinery treatment plant because its hydrocarbon content, and finally the solid phase could be used to produce porous materials.

Thus, this last strategy allows the complete valorization of the three phases of oily sludge. Finally, it is important to highlight the lack of real application of these treatments or technologies for the valorization of refinery sludges, being necessary the study of their techno-economic feasibility.

Thus, the first chapter of the present Doctoral Thesis has shown the relevance and the importance of performing this exhaustive characterization of the refinery oily sludge as the first crucial step to propose different valorization strategies.

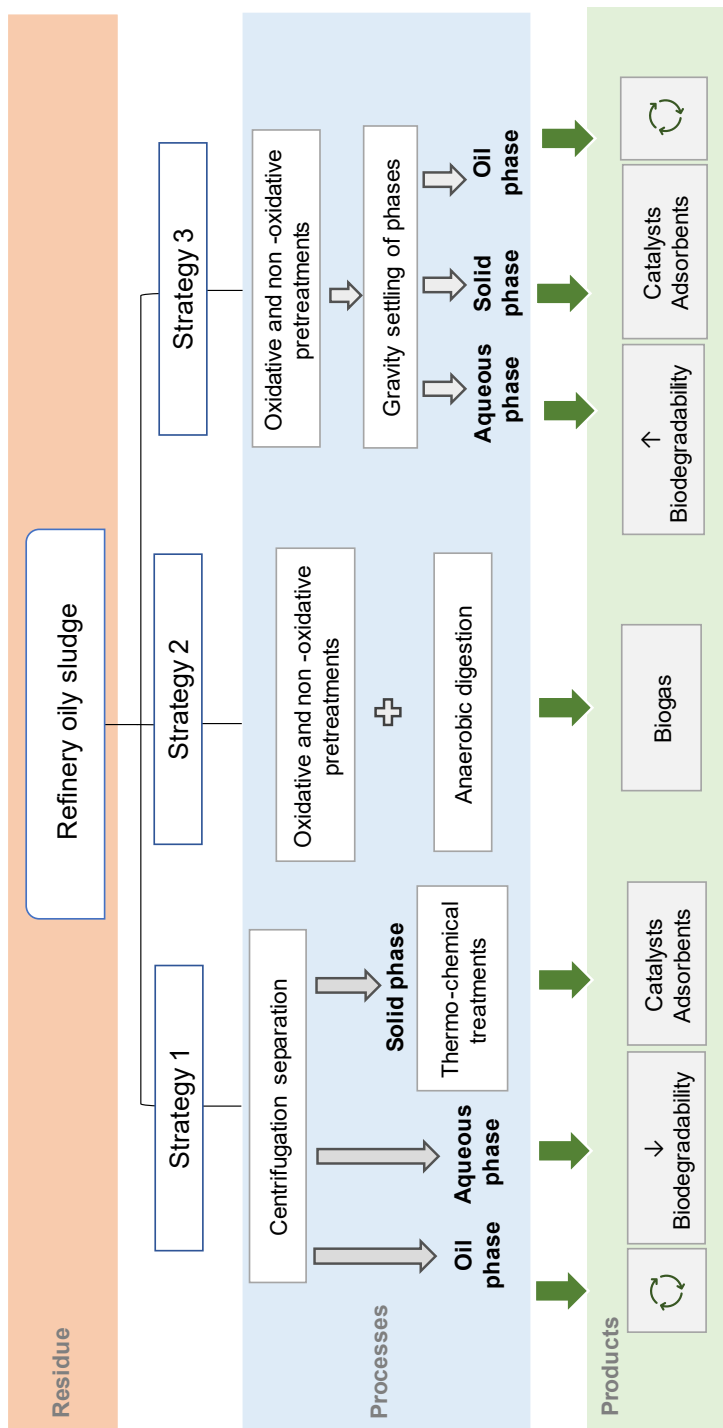


Figure 60: Scheme of the strategies proposed for oily sludge valorization in the current Doctoral Thesis.

Summary

8.4.2. Chapter 2: Valorization of the solid phase: Porous materials with potential catalytic and adsorption applications.

Several previous studies reported the use of the solid phase from oily sludge to synthesized materials, for different applications in wastewater treatment, (Li et al. 2017; Tian et al. 2021; Wang et al. 2017b).

Thus, this first strategy proposed in the present Doctoral Thesis was the synthesis of porous materials using this solid phase, and to find out potential applications in refinery processes (catalytic abatement of refractory aqueous effluents and CO₂ capture).

Synthesis and characterization

The synthesis procedure reported by Wang et al. 2017b, uses KOH as activating agent and several thermal steps: preoxidation (420°C in air atmosphere), carbonization (400°C in nitrogen atmosphere) and activation (850°C in nitrogen atmosphere). These steps of synthesis are shown in Figure 61. In the current research the mass ratio of activating agent to solid and the effect of the preoxidation step has been studied.

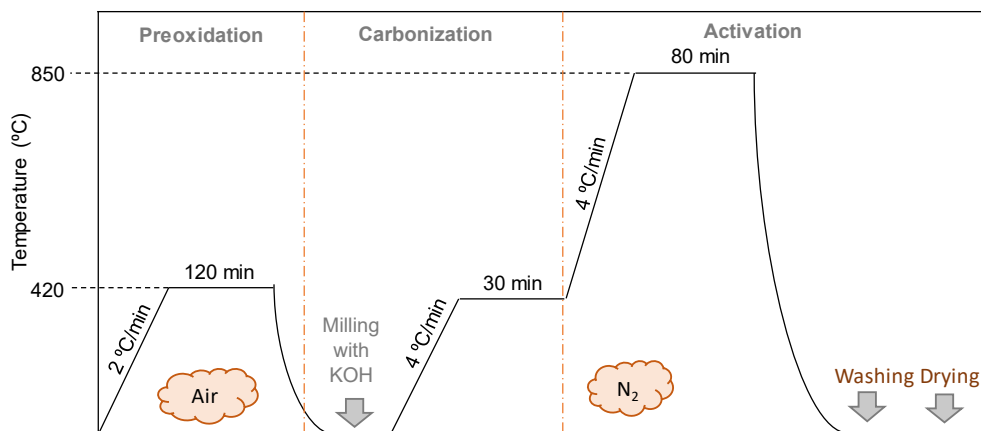


Figure 61: Synthesis procedure followed for yield of porous materials.

Hence, two set of materials were prepared: those synthesized with a preoxidation step and ranging the mass ratio of activating agent to solid (from 0:1 to 3:1), and those synthesized without preoxidation step and using the same ratios of activating agent.

Adsorption and desorption nitrogen isotherms were carried out for all the synthesized materials. These results showed isotherms type IV mixed with type I, following the IUPAC classification, combining mesoporosity and microporosity. These results are similar to those reported by other authors using similar feedstocks (Mohammadi and Mirghaffari 2015; Guritno et al. 2016; Wang et al. 2017b).

Preoxidation step and the mass ratio of activating agent to solid, influenced in the textural properties of these materials. Table 54 shows the S_{BET} obtained for the materials synthesized with preoxidation step. The amount of activating agent leads to a gradual increase of the S_{BET} , reaching a maximum value of 519 m^2/g for the material ACT-P 3.1. The use of higher KOH amount, produce an increase of the mesoporosity and therefore a decrease of the microporosity, as mentioned by other authors (Lazaridis et al. 2017).

Table 54: Textural properties of the materials synthesized with preoxidation step using the solid phase from oily sludge.

	S_{BET} (m^2/g)	V_T (cm^3/g)	V_μ (cm^3/g)	V_m (cm^3/g)	V_μ/V_T (%)	V_m/V_T (%)
ACT-P 0.1	40 ± 11	0.095	0.024	0.071	25	75
ACT-P 1.1	276 ± 73	0.25	0.19	0.066	74	26
ACT-P 2.1	358 ± 1	0.38	0.13	0.25	35	66
ACT-P 3.1	519 ± 70	0.49	0.17	0.32	34	66

Table 55 shows the results for the materials synthesized without preoxidation step. Again, the S_{BET} increases with the use of higher amount of KOH up to a value of 762 m^2/g . It is noticeable that, the absence of the preoxidation step promote higher S_{BET} , when comparing with the same amount of activating agent. In this case, these materials present mainly mesoporous structures, with less presence of microporosity.

Summary

Table 55: Textural properties of the materials synthesized without preoxidation step using the solid phase from oily sludge.

	S_{BET} (m^2/g)	V_T (cm^3/g)	V_μ (cm^3/g)	V_m (cm^3/g)	V_μ/V_T (%)	V_m/V_T (%)
ACT-NP 0.1	55 ± 6	0.11	0.027	0.082	24	76
ACT-NP 1.1	637 ± 4	0.50	0.11	0.39	21	79
ACT-NP 2.1	762 ± 43	0.61	0.15	0.46	24	76
ACT-NP 3.1	708 ± 56	0.59	0.37	0.22	63	37

Thus, the absence of the preoxidation step and principally the use of KOH as activating agent yield porous materials with high specific surface area, which has been reported by others authors (Wong et al. 2018).

XRF and elemental analysis were performed to know the content in metals and carbon of the synthesized samples. The metals content does not suffer significant changes with values ranging from 34 to 39 wt.% of content, and Fe as main metallic specie. In contrast, the carbon content decreases by the presence of the KOH and the preoxidation step. In parallel, the oxygen concentration increases, which is indicative of oxidation processes towards oxygenated carbon compounds and metal oxides.

XRD analysis were performed to determine the crystallinity of these materials. As previously mentioned, the initial solid phase presented low crystallinity, but after the thermochemical treatment, the synthesized materials, show a higher crystallinity with more defined diffraction signals. The signal placed at 26° associated with SiO_2 disappears whereas new signals at $44,3^\circ$, $64,1^\circ$ and $82,1^\circ$ appear related with planes (220), (321) and (332) of metallic Fe, and signals related with Fe_3C (36° and 87°) (Wu y col. 2011). Moreover, materials synthesized without preoxidation step, showed even more crystallographic structures, using less amount of KOH during the synthesis.

Finally, Boehm titration was carried out, to elucidate the concentration and nature of the basic compounds present in the surface of the materials (Cazetta et al. 2011). The results showed an increase of this basic groups in

the surface with the loading of the KOH (Santiago et al. 2005; Cazetta et al. 2011; Nicolae et al. 2021). In addition, the materials synthesized with the preoxidation step showed higher basicity.

Thus, the synthesis procedure performed in the current research is feasible for the synthesis of materials with interesting properties for its application in catalytic and adsorption processes.

Application as catalyst

The synthesized materials were tested in the catalytic wet air oxidation (CWAO) of a non-biodegradable aqueous effluent coming from refinery (specifically a spent caustic stream).

CWAO reactions were performed at 200°C and 50 bar of air pressure. The preoxidized materials showed a COD removal ranging from 48% to 53% after 4 hours. In contrast, non preoxidized materials yielded a higher COD removal from 60 to 64 %. In both scenarios, the loading of KOH used for the synthesis of the materials seems not to influence in the catalytic performance being more critical the absence of the oxidation step. With the purpose of benchmarking the catalytic performance of these materials two additional experiments were carried out: one in absence of catalyst (WAO) and a second one in presence of commercial activated carbon (C-NORIT; 1000 m²/g) (Figure 62). The WAO experiment showed a COD removal of 40% after 4 hours of reaction and the NORIT material despite of having greater specific surface area, reached similar values to that obtained by the synthesized samples, but with a slow degradation rate. Also, a blank experiment using the raw solid particles from oily sludge as catalyst, was carried out. As expected, the COD removal was lower than that obtained by the synthesized samples, but also it was lower than the WAO experiment, with a 30% of COD removal, as expected due to the low textural properties. These catalytic results confirm that the thermochemical treatment of the solid phase is necessary to enhance its catalytic properties. Moreover, the presence of metallic species in the synthesized materials (O-ACT-P 1.1 and O-ACT-NP-1.1) would be the responsible for the speed up the degradation rate of the sample in comparison with the NORIT.

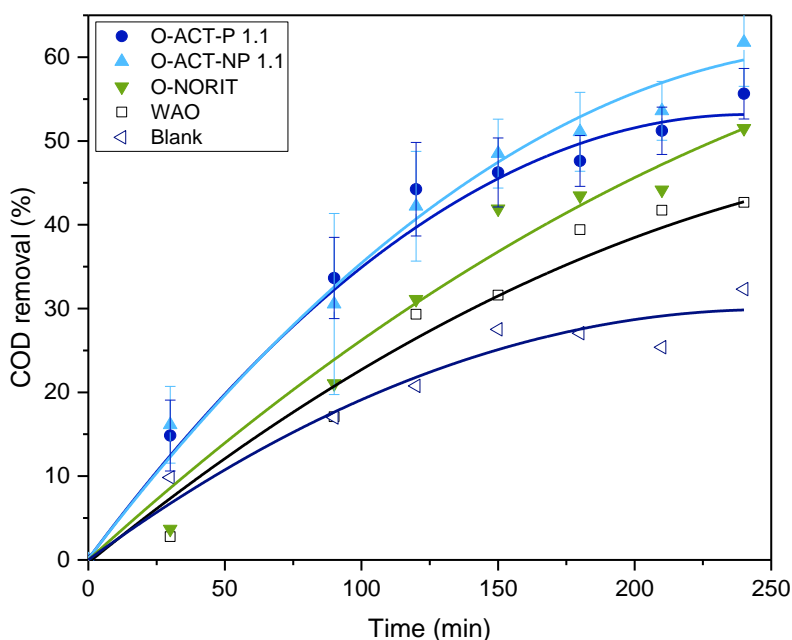


Figure 62: CWAO reactions using the synthesized materials ACT-P 1.1 and ACT-NP 1.1, in comparison with a WAO and blank reaction, and a commercial activated carbon (C-NORIT).

After catalytic reactions, the outlet effluent was analyzed by respirometric test in order to settle its biodegradability. The results showed that the initial biodegradability of 31% for the untreated effluent, increased after CWAO up to 84%. These results clearly evidence that these materials are able to transform refractory and non-biodegradable organic pollutants initially present in this refinery wastewater towards less complex molecules and allowing the treatment of the refinery wastewater by coupling with a subsequent conventional biological process.

The stability of these materials and the resistant of metallic species to be leached during the oxidation process was also addressed. The metal content of the aqueous phase solution after CWAO reaction was measured by ICP-OES. No leaching of metals from the catalyst was evidenced which confirms the high stability of the metallic phases under the reaction conditions tested in this work and the absence of homogeneous reactions. Finally, the materials were reused in three catalytic cycles. Both materials show high stability reaching practically the same COD removal (50-55%) after 4 hours of reaction. However, it is important to highlight that the COD removal is

reduced for the material ACT-P 1.1 during the first two hours of reaction in comparison with the fresh catalysts. Instead, ACT-NP 1.1 showed a higher stability with a COD removal rate practically the same in comparison with the fresh catalyst (Figure 63).

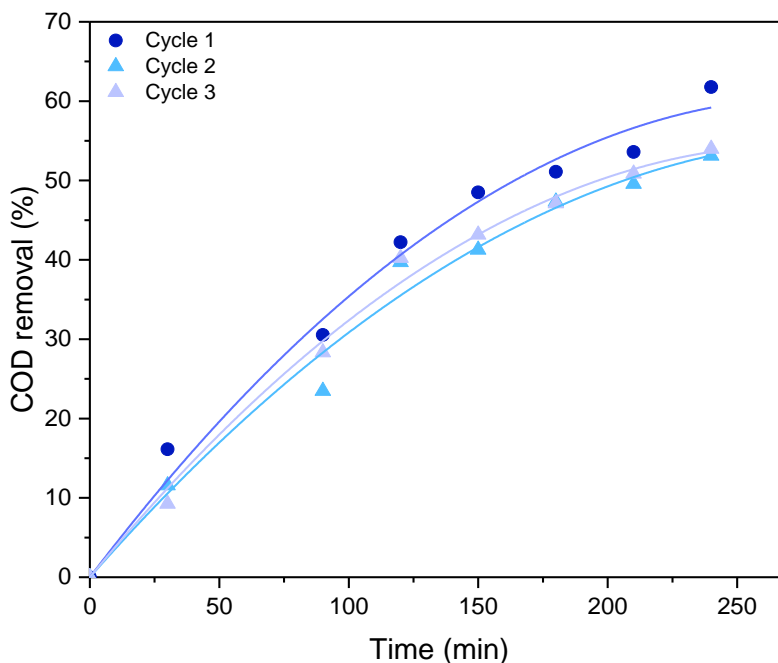


Figure 63: CWAO cycles reactions using the materials synthesized ACT-NP 1.1.

This different catalytic performance might be attributed to structural changes evidenced by XRD analysis (displacement of the main peaks and disappearing the signal at 27°). In contrast, the non-preoxidized sample (ACT-NP 1.1) showed better stability and without significant changes in the XRD diffractograms after the different catalytic cycles.

Concluding, synthesized porous materials using the solid phase of the oily sludge can be obtained with an interesting catalytic performance in catalytic wet air oxidation of refractory aqueous effluents in terms of both activity and stability.

Summary

Application as CO₂ adsorbent

Another potential application of these carbonaceous materials is as CO₂ adsorbents. The adsorption process is significantly influenced by the materials porosity (Abuelnoor y col. 2021) and those with higher specific surface area lead higher adsorption capacity. Hence, for the study of this application, the non preoxidated materials (ACT-NP 0.1-3.1) were chosen because of their highest S_{BET} and V_T .

The CO₂ adsorption experiments were carried out at three temperatures (0, 25 y 50 °C). The CO₂ adsorbed is higher at lower temperatures since an exothermic physisorption process is occurring (Zhou et al. 2022) for all the materials. Being, the maximum CO₂ adsorbed, 0.6, 1.2, 1.6 and 1.3 mmol of CO₂/g for the materials ACT-NP 0.1 to 3.1, respectively. These results of adsorption are directly related with the porosity of the materials, obtaining a linear relation between the CO₂ adsorbed and the S_{BET} as showed in Figure 64. Likewise, this data confirm that the porosity of the materials is an essential parameter to reach highest CO₂ adsorption loadings.

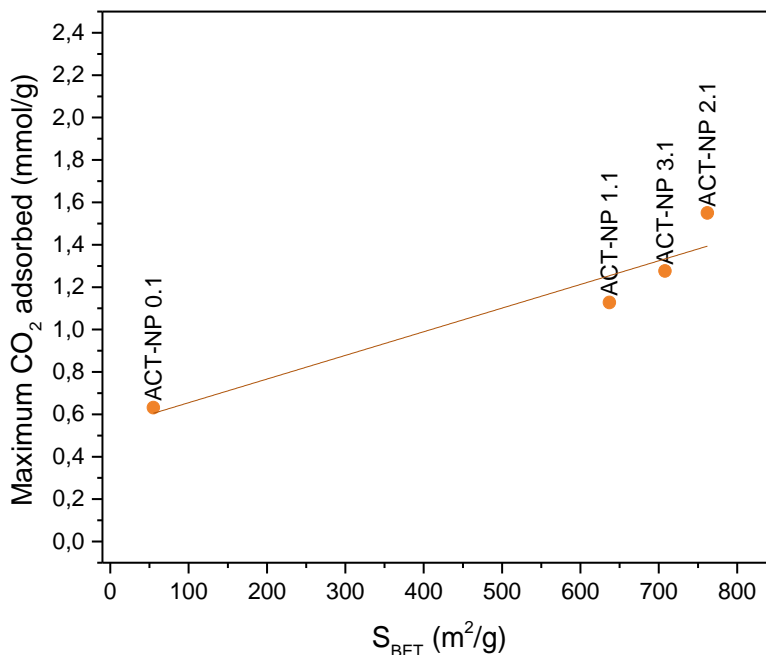


Figure 64: CO₂ adsorbed and S_{BET} for the ACT-NP 0.1 to 3.1 materials.

The presence of basic groups in the surface of the materials is another factor that can influence in the adsorption process, due to the acidity of CO₂ (Abuelnoor et al. 2021). However, this parameter does not present a direct relation with the adsorption, due to the similar values of the tested materials. Hence, the different basicity of the surface, it is not a critical parameter in this case.

Adsorption experimental data have been adjusted to Langmuir and Freundlich models (in both cases with a good correlation and obtaining regression values of R² with values of 0,99) to obtain adsorption parameters. The maximum quantity of CO₂ adsorbed (q_s) and the strength of this interaction (K), in the Langmuir model, decrease with temperature, which is indicative of an exothermic process. Freundlich model, showed n values higher than 1, indicating physisorption for all the materials (Goel et al. 2021).

Finally, heat of adsorption was also determined, (Abuelnoor et al. 2021). The results showed values between 20-23 kJ/mol for ACT-NP 1.1, 2.1 and 3.1, and 15 kJ/mol for ACT-NP 0.1, all of them in the range of physisorption.

To the best of our knowledge is the first time that materials synthesized from the solid phase of an oily sludge have been tested for CO₂ adsorption. Carbon materials synthesized from biowastes have shown a CO₂ adsorption capacity of 3,68 mmol/g, due to its higher carbon content, and specific surface area up to 1433 m²/g and V_T of 0,60 cm³/g (Jang et al. 2018). Anyway, it's important to highlight that the nature of feedstock is a fundamental parameter, and therefore, the complexity and heterogeneity of the solid phase from the oily sludge, has to be considered.

Hence synthesized porous materials from the solid phase of the oily sludge show moderate values of CO₂ adsorbed as compared with other materials coming from rich carbon feedstock. However, having in mind the complexity and heterogeneity of the oily sludge the results are quite outstanding and promising.

8.4.3. Chapter 3. Pretreatments applied to oily sludge: Biodegradability enhancement and phases recovery.

Three different pretreatments have been proposed: thermal hydrolysis, Fenton oxidation, and wet air oxidation, with the purpose of increasing the biodegradability of the sludge (strategy 2) and allowing an easier phases recovery for the independent valorization of the three phases (strategy 3). Thus, this chapter is divided into different sections for the discussion.

Comparative of oxidative and non-oxidative pretreatments

The non-oxidative pretreatment of thermal hydrolysis (TH) and the oxidative pretreatments of wet air oxidation (WAO) and Fenton oxidation have been studied in this chapter. These pretreatments are commonly applied to sewage or industrial wastewater to degrade the toxic compounds and reduce the solid content by using temperature and pressure (Hii et al. 2014; Suárez-Iglesias et al. 2017).

The TH conditions applied in this work were 175 °C and 200 °C, during 15, 30 and 60 minutes based on the literature (Hii et al. 2014; Suárez-Iglesias et al. 2017). This pretreatment applied to the oily sludge should degrade the compounds present and produce its solubilization to the aqueous phase. Thus, TH pretreatment allows a significant reduction of solid content (until 51%) and the solubilization of COD, COT, N-NH₄⁺ and P-PO₄³⁻ in the aqueous phase. The optimum conditions for this pretreatment are 200°C and 60 minutes reaching a maximum solubilization, and higher solid reduction.

Fenton oxidation pretreatment was studied with different H₂O₂ concentration (25, 40 and 90 g/L of sludge) and temperatures (25, 40, 60 and 80 °C). This pretreatment gives a higher solid reduction, than that obtained for TH process, reaching a 78% and higher solubilization of organic compounds and nutrients (N-NH₄⁺ and P-PO₄³⁻). In this case, those conditions reach the highest solid reduction and solubilization within the aqueous phase were 90 g of H₂O₂ per L of oily sludge and 80 °C.

Finally, WAO pretreatment was applied to the oily sludge at 200°C, with a reaction time of 60 minutes, and initial air pressure of 50 bar. Temperature and time reaction were established based on the results obtained for the TH pretreatment. WAO reduces a 77% the solid content and produce higher solubilization of organic compounds and nutrients (N-NH₄⁺ and P-PO₄³⁻).

Table 56 summarizes the percentage of solid reduction and solubilization parameters for the three pretreatments under the above-mentioned conditions.

Table 56: Solid reduction and solubilization parameters obtained for TH, Fenton and WAO pretreatments applied to the oily sludge.

	Initial	TH	Fenton	WAO
TS reduction (%)	-	51	78	77
COD (g/L)^a	1.5 ± 0.2	1.8 ± 0.3	2.4 ± 0.3	16.7 ± 0.8
COT (g/L)^a	0.4 ± 0.2	1.2 ± 0.1	1.4 ± 0.1	5 ± 0.1
NH₄⁺ (mg/L)^a	46 ± 7	51 ± 5	88 ± 10	447 ± 56
P (mg/L)^a	5 ± 0.2	4 ± 0.5	14 ± 2	45 ± 8

^a Determined for the aqueous phase

As above commented, all these pretreatments have shown their feasibility for high solubilization of organic matter and nutrients in the aqueous effluent as well as, a reduction of the solid content. In order to explore further the nature of these organic compounds, a comparative analysis had been performed by analyzing the aqueous and oil phases by GC/MS, before and after these pretreatments.

Oil phase is initially composed by hydrocarbons with long carbon chains C₁₇-C₂₃ (60%), C₂₄-C₃₀ (25%) y >C₃₀ (15%). However, after the pretreatments, this distribution changes due to the cracking of these compounds into smaller hydrocarbons. C₁-C₁₆ fraction increased in a 2% for the thermal hydrolysis, and 10% and 8% for the Fenton oxidation and the wet air oxidation, respectively. While, C₁₇-C₂₃ fraction increase until 73%, 63% and 64% for TH, Fenton and WAO, respectively. This increase is accompanied with a reduction of long carbon chains C₂₄-C₃₀ and >C₃₀ up to a 21-17%, 9-5%, respectively, for all the pretreatments. So, these results showed that all the pretreatments studied allow the degradation of the bulky hydrocarbons present in the oil phase, producing shorter carbon chains, mainly carboxylic acids which are likely solubilized within the aqueous phase (Sutton et al. 2014).

Summary

Initial aqueous phase was also analyzed by GC-MS, showing mainly a short carbon chain compounds C₁-C₁₆ (75%). However, after the pretreatments all the compounds present in this phase are C₁-C₁₆, being mainly, acetic acid with a concentration of 134, 501 y 1517 mgC/L for TH, Fenton oxidation and WAO, respectively, compared with 22 mgC/L initially. So, all the studied pretreatments produce the degradation of the hydrocarbons content in the oil phase, to smaller carbon compounds that solubilize within the aqueous phase, increasing the TOC content.

In addition, metal content in the aqueous phase was also analyzed, by ICP-OES. The metal content in the aqueous phase is an important parameter to take into account due to its effect in subsequent biological processes. These results showed the solubilization of some metals, such as Ca, Al or Mg, being this solubilization higher after the oxidative pretreatments.

Total petroleum hydrocarbon (TPH) content was also determined for the fresh oily sludge and after pretreatments (Table 57). The oily sludge showed initially a TPH of 30% and after the pretreatments the values decreased to a 23%, for TH, 10% for Fenton and 6% for WAO. Hence, the hydrocarbons degradation is more effective by applying the oxidative pretreatments. Similar results had been reported by other authors applying oxidative treatments (Zhang et al. 2013).

Table 57, also showed the results of capillarity suction time (CST) obtained for the oily sludge, to determine its dewaterability (Yin et al. 2004). These results, also decrease after the pretreatments, with higher effect for the oxidative ones. The decrease of this value is indicative of a better phase's separation.

Table 57: Total petroleum hydrocarbon content (TPH) and capillarity suction time (CST) initially and after pretreatments.

	Initial	TH	Fenton	WAO
TPH (wt %)	30 ± 5	23 ± 2	10 ± 1	6 ± 1
CST (sec)	265 ± 9	18 ± 9	15 ± 6	13 ± 4

Figure 65 shows the sludge appearance of the fresh oily sludge and after all the pretreatments under optimized conditions. The oily sludge initially is dark in color and presents high viscosity, similar to petroleum and it is not evidenced the phases separation. However, after the pretreatments, a breakdown of the phase's emulsion is produced, and the three phases (oil, aqueous and solid) are clearly distinguished after a settling time of 30 minutes. So, these pretreatments would also allow the phases separation by means of gravity settling and avoiding the need of highly cost centrifugation separations.

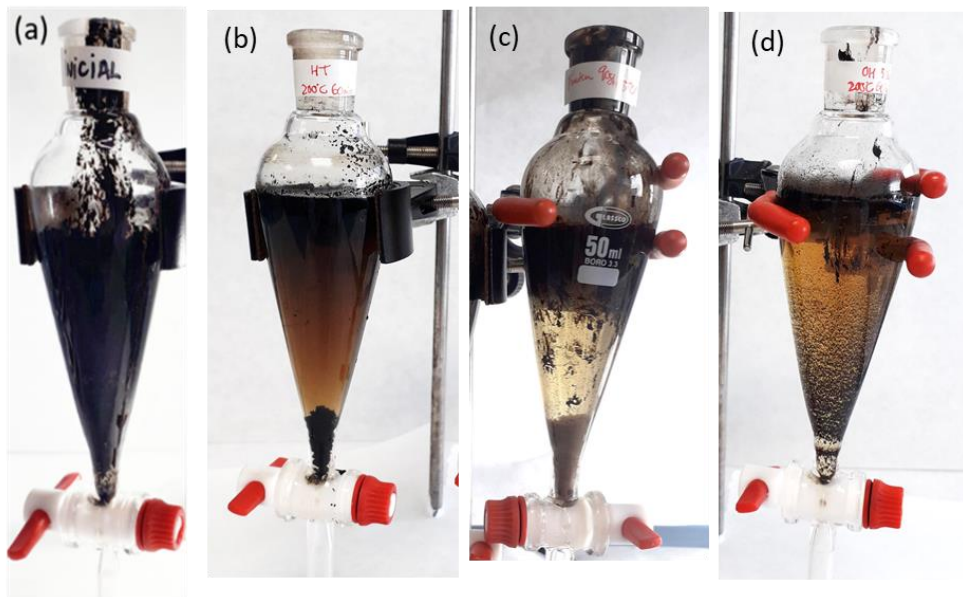


Figure 65: Oily sludge appearance initially (a), and after thermal hydrolysis (b), Fenton oxidation (c) and wet air oxidation (d).

Summarizing, these oxidative and non-oxidative treatments of the oily sludge, promotes the solubilization of organic matter and nutrients in the aqueous phase, reduce the solid contents and enhance the phases separation. All these achievements are of great interest for the valorization strategies discussed below.

Strategy 2: Energetic valorization

Strategy 2 proposes the energetic valorization of the pretreated oily sludge by means of an anaerobic digestion. As discussed in chapter 1, the fresh oily sludge has a negligible methanogenic potential but, hydrocarbon's

Summary

degradation towards more simple compounds, as well as the generation of an aqueous phase with higher content of organic matter and nutrients after the treatments might enhance its biodegradability.

Thus, BMP tests were performed to evaluate the biogas production using the pretreated oily sludge after the thermal hydrolysis, Fenton oxidation and wet air oxidation. Although the biogas generation improved in comparison with that obtained for the untreated oily sludge, the values are close to zero. Hence, it is not possible to reach a viable biogas production for the energetic valorization of the oily sludge even after different pretreatments.

Nowadays, there are few articles about the application of anaerobic digestion to oily sludge, due to its toxic and complex composition. Some authors have been reported a very low methane production, because of the low biodegradability of the oily sludge (Lee et al. 2022), and the high toxicity of this waste that produce the inhibition of the anaerobic process, even applying ozonation pretreatment (Haak et al. 2016). It is likely that, the high metal content can affect to microorganism growth. Probably, the mixture with more biodegradable substrates might be an alternative to explore in the future (Janajreh et al. 2018; Lee et al. 2022).

Thus, the results obtained for this strategy 2, proves the unfeasibility of the energetic valorization of the oily sludge in spite of the degradation of bulky compounds.

Strategy 3: Fractional valorization of each phase

A highlight of this research is the enhancement of phase's separation after the different pretreatments. Hence, the strategy 3 proposes the fractional valorization of each phase of the oily sludge, after their separation in a gravity settler.

Firstly, the remaining oil phase would be recirculated back to the refinery units. The aqueous phase, which presents a high concentration of organic matter and nutrients might be suitable, for its valorization by means of biological processes. Respirometric test for the aqueous phase after all the pretreatments were performed to evaluate its biodegradability. The untreated aqueous phase shows a low biodegradability (18%), due to the low carbon content and nutrients (Sun et al. 2020). However, the pretreatments increase the biodegradability of the aqueous phase up to 63% for all the proposed

pretreatments. This biodegradable effluent could be used for the recovery of resources in a fermentative process (San Martín et al. 2022) or at least, it can be treated directly in the active sludge unit of the refinery without any risk due to its high biodegradability.

Finally, the solid phase can be valorized using the same procedure described in chapter 2. However, it is important to check that the solid phase has not suffered significant changes after the pretreatments.

In this way, XRF and elemental analysis were performed in first place. These results showed the same composition than the untreated solid phase, with a 45% of carbon content and similar metal distribution, composed by Fe (15%) followed by Ca, Al, and others (<5%). After that, the three solids were thermochemically treated with the optimal conditions achieved in chapter 2 (KOH:solid 1:1 and without preoxidation step) to yield a porous material and catalytic tested in the CWAO of the refinery aqueous effluent.

The S_{BET} of the synthesized materials, were 487, 422, and 580 m^2/g for TH, Fenton and WAO solids respectively, but slightly lower than obtained for the fresh oily sludge solid particles (637 m^2/g).

Figure 66 shows the COD removal in CWAO reactions for the three materials and the comparison with the ACT-NP 1.1 solid. The COD removal reached values up to 50-55% using the pretreated solid phases which is slightly lower to that obtained for ACT-NP 1.1 (60%). Hence, we can state that the catalytic performance of these materials is practically the same and the pretreatments do not significantly affect the subsequent synthesis of the materials.

Thus, the current Doctoral Thesis demonstrate that it is possible a fractional valorization of each phase, avoiding the current environmental impact associated with the toxic and hazard composition of this waste.

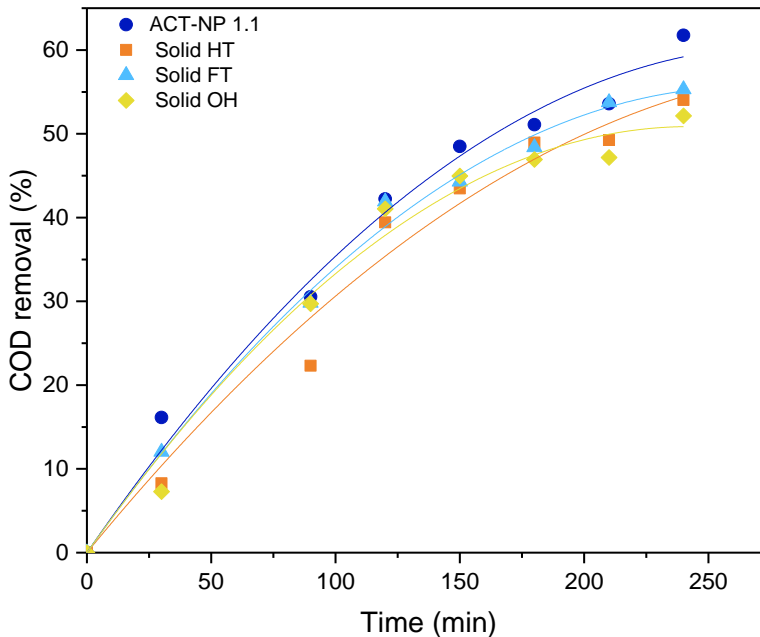


Figure 66: COD removal in catalytic wet air oxidation reaction using the material ACT-NP 1.1 and the materials synthesized after pretreatment's application.

8.4.4. Chapter 4: Integration of the proposed alternative within the conventional refinery wastewater treatment scheme: Techno-economical assessment.

The principal aim of the present chapter is to show how this valorization strategy is integrated into the global scheme of wastewater treatment of the refinery as well as to settle its technical and economic viability. Figure 67 shows a simplified scheme of the current treatment of this API oily sludge in the refinery unit while whereas the Figure 68 shows the changes proposed with our strategy of valorization. As it can see in the current operation, after separation of the oil phase and recycling back to the refinery units by means of a centrifugation step, the remaining fraction is externally managed as a waste without any valorization. In the proposed strategy there are not residual wastes, and the overall oily sludge is completely valorized in the petrol refinery.

Following a techno-economic analysis was carried out for the treatment of 0,116 m³/h of primary oily sludge coming from the API separator for the different pretreatments.

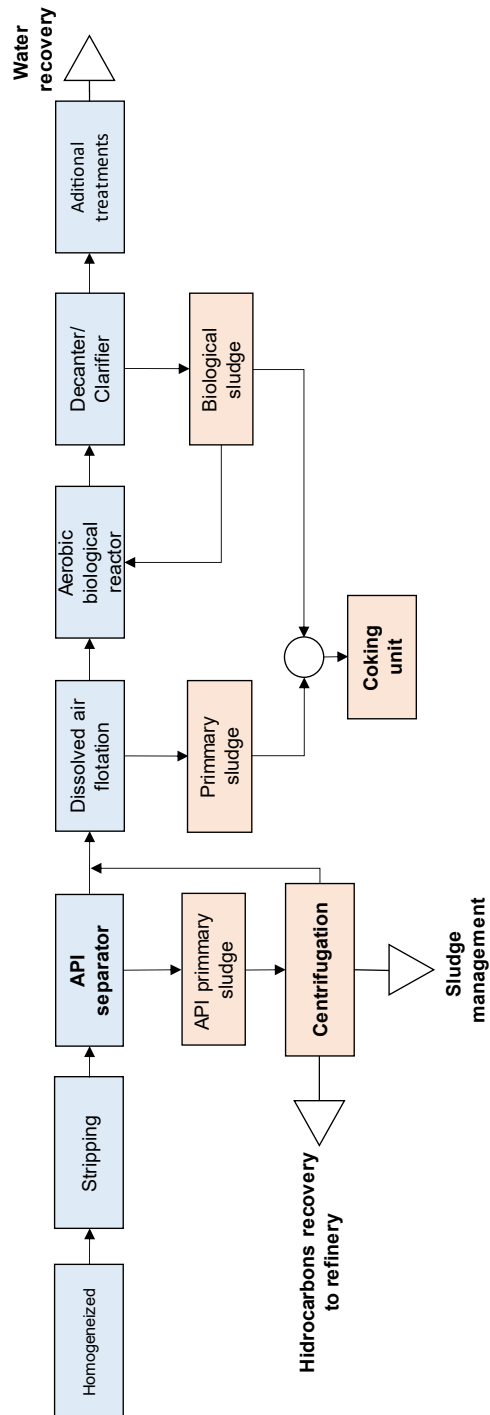


Figure 67: Simplified scheme of the current treatment of the API sludge.

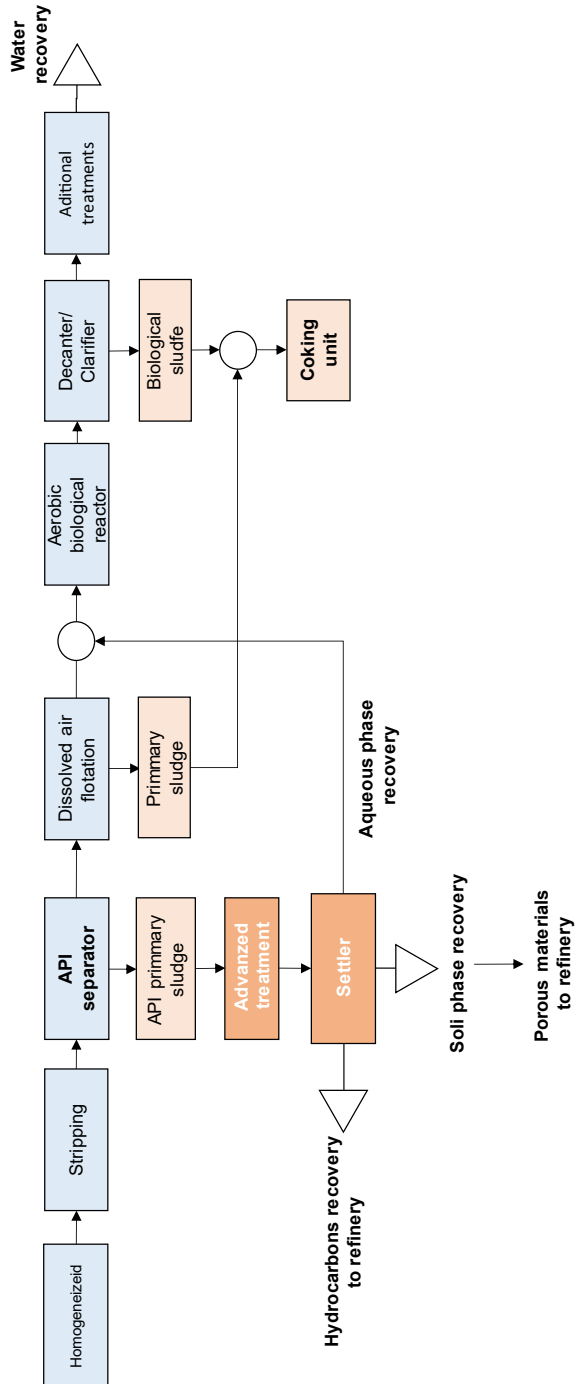


Figure 68: Simplified scheme of the proposed changes for the API sludge valorization.

Table 58 shows the investment (CAPEX), amortization and operation cost (OPEX) for each pretreatment, and its effectiveness based on the obtained experimental results (total solid reduction, hydrocarbon content and biodegradability of the aqueous effluent).

The highest investment costs are related with the wet air oxidation pretreatment, due to the high-pressure requirements which significantly increase the reactor costs, in comparison with the reactor's costs for the Fenton oxidation and thermal hydrolysis. Fenton oxidation presents a secondly high operation cost, related with the storage tank of H₂O₂. On the other hand, Fenton oxidation treatment implies the highest operation costs, due to the use of H₂O₂, accounting for a 60% of the total cost. While the electricity, maintenance and staff costs are similar for all the pretreatments.

As a consequence, the cost of these treatments per m³ of sludge, indicate that thermal hydrolysis supposes the lowest unitary costs (78,3 €/m³), followed by wet air oxidation (107,2 €/m³) and Fenton oxidation (203,7 €/m³).

Furthermore, it is crucial to compare these results with the actual costs related with the treatment and management of the oily sludge. The actual scheme is based on the centrifugation of the oil sludge for the oil recovery (Figure 67), followed by the external management of the remanent sludge. The cost for the external management of sludge could vary from 70 to 350 €/t, depending on its moisture, distance, and final disposal. Moreover, it is important to take in account that the centrifugation costs must be added.

However, this comparison must not be only based on the economical aspect, but at the same time on the effectiveness of these treatments. The oxidative treatments reach higher solid and hydrocarbon reductions in the oily sludge, maximizing carbon and nutrients solubilization within the aqueous phase. In contrast, the non-oxidative treatment implies lower cost but at the same time lower TS and TPH reduction, and a poor aqueous phase in carbon and nutrients.

The valorization strategy proposed in the present Doctoral Thesis, allow the fractional valorization of the oily sludge phases. Hence, the TH can be a suitable treatment yielding a biodegradable effluent which can be treated directly in the conventional activated sludge of the refinery. In contrast, if we

Summary

are thinking to recover carbon and nutrients in advanced biological processes, WAO is a more suitable choice.

Table 58: *Economical parameters and experimental results obtained for the pretreatments applied to oily sludge.*

	TH	Fenton	WAO
CAPEX (€)	231.187	370.295	410.189
Amortization cost (€/year)	21.822	34.953	38.719
OPEX (€/year)	50.879	154.044	60.770
Unitary cost (€/m³ sludge)	78,3	203,7	107,2
TS reduction (%)	51	78	77
TPH content (%)	23	10	6
Biodegradability (%)	60	60	63

The comparison of the preliminary cost evaluation and effectiveness of the three pretreatments, allow us to determine the best strategy to treat the API oily sludge, depending on the final goal. And with the purpose of reaching the objective of zero waste in the refinery.

8.4.5. Conclusions

The results of the present Doctoral Thesis allow to answer the questions raised initially in the objectives of this research work.

1) Which is the overall oily sludge composition and that of their phases?

The primary oily sludge used in this research is a complex and heterogeneous mixture composed by three phases: oil (34%), aqueous (41%), and solid (25%) with high organic and inorganic content. In order to carry out a deeper study of the composition, a fractional characterization of each phase was accomplished. The results evidenced that the oil phase has organic nature and composed of heavy hydrocarbons with a relative low content of metals. The solid phase is a

carbonaceous material with low specific surface area (ca. 1 m²/g) and important content of inorganic oxides. Finally, aqueous phase is rich in metals and with low content of organic compounds and nutrients as well as very low biodegradability.

2) *Is it feasible the energetic valorization of the oily sludge through fermentative processes?*

The BMP results obtained for the oily sludge had shown that this strategy is not feasible, due to the presence of bulky low biodegradable hydrocarbons, C₁₇-C₂₃ (60%) and C₂₄-C₃₀ (25%), and high toxicity arisen from the high metals concentration (such as Fe (77 g/kg), Ca (27 g/kg), and Al (46 g/kg)).

3) *Is it possible to improve the biodegradability of oily sludge by applying different pretreatments?*

Different pretreatments have been proposed as new alternatives to improve oily sludge biodegradability. These oxidative technologies (wet air oxidation and Fenton oxidation) and non-oxidative technologies (thermal hydrolysis) have proved its feasibility to partially degrade the bulky hydrocarbons towards simple molecules with expected higher biodegradability. However, the production of biogas was not possible by anaerobic digestion, probably to the high presence of metallic species in the aqueous effluent.

4) *Can the solid phase of refinery sludge be valorized to produce new porous materials with potential applications in catalysis and adsorption?*

The solid phase from oily sludge accounts for a significant part of the oily waste. The optimized thermochemical treatments carried out in this research have allowed to synthesize materials. These materials have been successfully tested in CWAO of a refractory caustic spent effluent achieving a COD degradation of 60% and increasing the biodegradability of this effluent up to 84% (biodegradability of the initial effluent of 31%). Likewise, these porous materials have been applied as adsorbents for CO₂ capture showing interesting results that need more research in the future.

5) What other effects generate the pretreatments in the oily sludge? Would they offer other valorization strategies different than anaerobic digestion for obtaining other products of interest?

Results evidence clearly that oily sludge pretreatments have shown the feasibility to reduce solid content, degrade bulky hydrocarbons into smaller compounds and solubilize organic compounds and nutrients within the aqueous phase. Two interesting effects are derived for this treatment:

- Increase biodegradability of the aqueous effluent which open the possibility for the resource's recovery in biological process.
- Break of the stable emulsion of the fresh oily sludge which allows an easier phases separation by means gravimetric settling. This fact offers a differential valorization of each phase.

6) Is it possible to valorize completely the oily sludge and reintegrate it into the refining scheme to reach zero residue?

The results obtained in this work clearly confirm that it is possible to valorize the overall oily sludge and avoiding the emission of additional wastes (zero residue). After the pretreatment separation of the different phases, all of them can potentially be reused in the refinery complex. The highly biodegradable aqueous effluent can be treated by means of biological process and the solid phase can be converted into porous materials with potential application as catalyst and adsorbents. Finally, the oil phase can be recycled back to the refinery unit.

7) Which is the capital (CAPEX) and operation costs (OPEX) of the potential proposed technologies?

Preliminary techno-economical assessment of the three different treatments were carried out. The operation costs ranges from 78,3 €/m³ for thermal hydrolysis, to 107,2 €/m³ for wet air oxidation and 203,7 €/m³ for Fenton oxidation process. Oxidative treatments are penalized for the high pressure and temperature in WAO and in special with the need of highly cost hydrogen peroxide in Fenton. TH is showed as the most suitable technology considering economical assessment and effectivity of the treatment. Nevertheless, all the proposed treatments have

operational cost is in the low range of the current management cost (70-350 €/t).

8.5. References

- Aboudalle A, Fourcade F, Assadi AA, et al (2018) Reactive oxygen and iron species monitoring to investigate the electro-Fenton performances. Impact of the electrochemical process on the biodegradability of metronidazole and its by-products. *Chemosphere* 199:486-494. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.02.075>
- Abuelnoor N, AlHajaj A, Khaleel M, et al (2021) Activated carbons from biomass-based sources for CO₂ capture applications. *Chemosphere* 282:. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.131111>
- Adhikari S, Nam H, Chakraborty JP (2018) Chapter 8 - Conversion of Solid Wastes to Fuels and Chemicals Through Pyrolysis. En: Bhaskar T, Pandey A, Mohan SV, et al. (eds). Elsevier, pp 239-263
- Admon S, Green M, Avnimelech Y (2001) Biodegradation kinetics of hydrocarbons in soil during land treatment of oily sludge. *Bioremediat J* 5:103-209. <https://doi.org/10.1080/20018891079285>
- Al-Futaisi A, Jamrah A, Yaghi B, Taha R (2007) Assessment of alternative management techniques of tank bottom petroleum sludge in Oman. *J Hazard Mater* 141:557-564. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.023>
- Ali AM, Abu-Hassan MA, Ibrahim RR, et al (2017) Characterization of Petroleum Sludge from Refinery Industry Biological Wastewater Treatment Unit. *Int J Eng Sci* 6:61-65. <https://doi.org/10.9790/1813-0609016165>
- Amudha V, Kavitha S, Fernandez C, et al (2016) Effect of deflocculation on the efficiency of sludge reduction by Fenton process. *Environ Sci Pollut Res* 23:19281-19291. <https://doi.org/10.1007/S11356-016-7118-Y/TABLES/3>
- Andrade PF, Azevedo TF, Gimenez IF, et al (2009) Conductive carbon-clay nanocomposites from petroleum oily sludge. *J Hazard Mater* 167:879-884. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.070>
- André P (2014) Procesos de depuración de los efluentes líquidos de actividades petrolíferas. Universidad Politécnica de Madrid
- APHA-AWWA-WEF (2005) Standard methods for the examination of water and wastewater. APHA Am Public Heal Assoc 21st ed:

Summary

- Ayotamuno MJ, Okparanma RN, Nweneka EK, et al (2007) Bio-remediation of a sludge containing hydrocarbons. *Appl Energy* 84:936-943. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2007.02.007>
- Borthakur P (2005) Thermogravimetric combustion kinetics of petroleum effluent treatment plant sludge. *J Therm Anal Calorim* 79:653-662. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-0592-y>
- Brillas E, Garcia-Segura S (2020) Benchmarking recent advances and innovative technology approaches of Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and related processes: A review on the relevance of phenol as model molecule. *Sep Purif Technol* 237:116337. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2019.116337>
- Buyukkamaci N (2004) Biological sludge conditioning by Fenton's reagent. *Process Biochem* 39:1503-1506. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00294-2](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00294-2)
- Calvo-Muñoz EM, García-Mateos FJ, Rosas JM, et al (2016) Biomass waste carbon materials as adsorbents for CO₂ capture under post-combustion conditions. *Front Mater* 3:23. <https://doi.org/10.3389/FMATS.2016.00023/BIBTEX>
- Cambi ASA (2021) Cambi - Thermal Hydrolysis. <https://www.cambi.com/what-we-do/thermal-hydrolysis/>. Accessed 2 feb 2022
- Carrère H, Dumas C, Battimelli A, et al (2010) Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review. *J Hazard Mater* 183:1-15. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.129>
- Castro AT (2006) NMR and FTIR Characterization of Petroleum Residues: Structural Parameters and Correlations. *J Braz Chem Soc* 17:1181-1185
- Cazetta AL, Vargas AMM, Nogami EM, et al (2011) NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chem Eng J* 174:117-125. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.058>
- CEPSA (2019) Declaración Medioambiental. Refinería La Rábida.
- Cha JS, Choi J-C, Ko JH, et al (2010) The low-temperature SCR of NO over rice straw and sewage sludge derived char. *Chem Eng J* 156:321-327. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.027>
- Chamarro E, Marco A, Esplugas S (2001) Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Wat Res* 35:1047-1051. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00342-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00342-0)

- Chen G, He G (2003) Separation of water and oil from water-in-oil emulsion by freeze/thaw method. *Sep Purif Technol* 31:83-89. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00156-9](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00156-9)
- Chen X, Jeyaseelan S, Graham N (2002) Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge. *Waste Manag* 22:755-760. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00057-0](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00057-0)
- Chen Y, Cheng JJ, Creamer KS (2008) Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresour Technol* 99:4044-4064. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.057>
- Chung J, Lee M, Ahn J, et al (2009) Effects of operational conditions on sludge degradation and organic acids formation in low-critical wet air oxidation. *J Hazard Mater* 162:10-16. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.05.038>
- Cilleruelo P, Pérez Elvira SI (2019) BALANCES DE MATERIA A UNA LÍNEA DE LODOS DE UNA EDAR URBANA. Valladolid
- Coates JD, Anderson RT, Woodward JC, et al (1996) Anaerobic hydrocarbon degradation in petroleum-contaminated harbor sediments under sulfate-reducing and artificially imposed iron-reducing conditions. *Environ Sci Technol* 30:2784-2789. <https://doi.org/10.1021/es9600441>
- Comisión Europea (2020) Nuevo Plan de acción para la economía circular
- Conaway L (1999) Method for processing oil refining waste. Google Patents
- Cui B, Cui F, Jing G, et al (2009) Oxidation of oily sludge in supercritical water. *J Hazard Mater* 165:511-517. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.008>
- da Rocha ORS, Dantas RF, Duarte MMB, et al (2010) Oil sludge treatment by photocatalysis applying black and white light. *Chem Eng J* 157:80-85. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.050>
- Da Silva C, Astals S, Peces M, et al (2018) Biochemical methane potential (BMP) tests: Reducing test time by early parameter estimation. *Waste Manag* 71:19-24. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.009>
- Da Silva LJ, Alves FC, De França FP (2012) A review of the technological solutions for the treatment of oily sludges from petroleum refineries. *Waste Manag Res* 30:1016-1030. <https://doi.org/10.1177/0734242X12448517>
- Ding S, Liu Y (2020) Adsorption of CO₂ from flue gas by novel seaweed-based KOH-activated porous biochars. *Fuel* 260:116382. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2019.116382>
-

Summary

- Dirección General de Política Energética y Minas (2019) Visión 2050 Una ruta para la evolución de la industria del refino y los combustibles líquidos
- Donoso-Bravo A, Pérez-Elvira S, Aymerich E, Fdz-Polanco F (2011) Assessment of the influence of thermal pre-treatment time on the macromolecular composition and anaerobic biodegradability of sewage sludge. *Bioresour Technol* 102:660-666. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.035>
- Duan M, Wang X, Fang S, et al (2018) Treatment of Daqing oily sludge by thermochemical cleaning method. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 554:272-278. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.06.046>
- Elektorowicz M, Habibi S (2005) Sustainable waste management: Recovery of fuels from petroleum sludge. *Can J Civ Eng* 32:164-169. <https://doi.org/10.1139/I04-122>
- Escala M, Zumbühl T, Koller C, et al (2012) Hydrothermal Carbonization as an Energy-Efficient Alternative to Established Drying Technologies for Sewage Sludge: A Feasibility Study on a Laboratory Scale. *Energy and Fuels* 27:454-460. <https://doi.org/10.1021/EF3015266>
- Farzadkia M, Dehghani M, Moafian M (2014) The effects of Fenton process on the removal of petroleum hydrocarbons from oily sludge in Shiraz oil refinery, Iran. *J Environ Heal Sci Eng* 12:1-7. <https://doi.org/https://doi.org/10.1186/2052-336X-12-31>
- Ferreira LC, Nilsen PJ, Fdz-Polanco F, Pérez-Elvira SI (2013) Biomethane potential of wheat straw: Influence of particle size, water impregnation and thermal hydrolysis. *242:254-259*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.041>
- Fuels Europe (2018) Vision 2050. A pathway for the evolution of the refining industry and liquid fuels.
- Galera A, Hidalgo M, Murcia M, Gómez D (2014) Biorresiduos: gestión y alternativas de utilización
- Gallego JLR, García-Martínez MJ, Llamas JF, et al (2007) Biodegradation of Oil Tank Bottom Sludge using Microbial Consortia. *Biodegradation* 18:269-281. <https://doi.org/10.1007/s10532-006-9061-y>
- Goel C, Mohan S, Dinesha P (2021) CO₂ capture by adsorption on biomass-derived activated char: A review. *Sci Total Environ* 798:149296. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.149296>
- Gonzaga Vega Sequeiros L, Aznar Jiménez A, Cabanelas Valcárcel JC (2011) COMPARACIÓN ENTRE DOS TECNOLOGÍAS DISTINTAS DE

ESPESAMIENTO DE FANGOS EN UNA E.D.A.R.U. . Universidad Carlos III

- González B, Manyà JJ (2020) Activated olive mill waste-based hydrochars as selective adsorbents for CO₂ capture under postcombustion conditions. *Chem Eng Process - Process Intensif* 149:107830. <https://doi.org/10.1016/J.CEP.2020.107830>
- Graja S, Chauzy J, Fernandes P, et al (2005) Reduction of sludge production from WWTP using thermal pretreatment and enhanced anaerobic methanisation. *Water Sci Technol* 52:267-273. <https://doi.org/10.2166/wst.2005.0527>
- Grundfos (2008) GRUNDFOS Una amplia gama de bombas de calidad. <https://www.ingenieros.es/files/catalogos/Grundfosliterature-145536-Bombas.pdf>. Accessed 6 sep 2022
- Guan R, Yuan X, Wu Z, et al (2018) Principle and application of hydrogen peroxide based advanced oxidation processes in activated sludge treatment: A review. *Chem Eng J* 339:519-530. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.153>
- Gudde N, Larivé JF, Yugo M (2019) Refinery 2050: Conceptual Assessment. Exploring opportunities and challenges for the EU refining industry to transition towards a low-CO₂ intensive economy
- Guo H, Feng S, Jiang J, et al (2014) Application of Fenton's reagent combined with sawdust on the dewaterability of oily sludge. *Environ Sci Pollut Res* 21:10706-10712. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3070-x>
- Guritno MA, Sihombing R, Krisnandi Y (2016) Synthesis of porous activated carbon from petroleum sludge using mesoporous silica template View project. *AIP Conf Proc* 020040. <https://doi.org/10.1063/1.4946943>
- Haak L, Roy R, Pagilla K (2016) Toxicity and biogas production potential of refinery waste sludge for anaerobic digestion. *Chemosphere* 144:1170-1176. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.09.099>
- Haritash AK, Kaushik CP (2009) Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. *J Hazard Mater* 169:1-15. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.137>
- He C, Giannis A, Wang JY (2013) Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior. *Appl Energy* 111:257-266. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2013.04.084>
- He D-Q, Wang L-F, Jiang H, Yu H-Q (2015) A Fenton-like process for the enhanced activated sludge dewatering. *Chem Eng J* 272:128-134.

Summary

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.034>

Heidarinejad Z, Dehghani MH, Heidari M, et al (2020) Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environ Chem Lett* 2020 182 18:393-415. <https://doi.org/10.1007/S10311-019-00955-0>

Heidarzadeh N, Gitipour S, Abdoli MA (2010) Characterization of oily sludge from a Tehran oil refinery. *Waste Manag Res* 28:921-927. <https://doi.org/10.1177/0734242X09345794>

Hii K, Baroutian S, Parthasarathy R, et al (2014) A review of wet air oxidation and Thermal Hydrolysis technologies in sludge treatment. *Bioresour Technol* 155:289-299. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.066>

Hu G, Feng H, He P, et al (2019) Comparative life-cycle assessment of traditional and emerging oily sludge treatment approaches. *J Clean Prod* 251:119594. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119594>

Hu G, Li J, Hou H (2015) A combination of solvent extraction and freeze thaw for oil recovery from petroleum refinery wastewater treatment pond sludge. *J Hazard Mater* 283:832-840. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.028>

Hu G, Li J, Zeng G (2013) Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review. *J Hazard Mater* 261:470-490. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.069>

Hu J, Gan J, Li J, et al (2017) Extraction of crude oil from petrochemical sludge: Characterization of products using thermogravimetric analysis. *Fuel* 188:166-172. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.09.068>

Huang Y, Zhang D, Oshita K, et al (2021) Crude oil recovery from oily sludge using liquefied dimethyl ether extraction: A comparison with conventional extraction methods. *Energy and Fuels* 35:17810-17819. https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.1C02498/SUPPL_FILE/E_F1C02498_SI_001.PDF

Hui K, Tang J, Lu H, et al (2020) Status and prospect of oil recovery from oily sludge: A review. *Arab J Chem* 13:6523-6543. <https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2020.06.009>

INE (2019) Cuentas medioambientales: Cuentas de los residuos

Ishak S, Malakahmad A (2013) Optimization of Fenton process for refinery wastewater biodegradability augmentation. *Korean J Chem Eng* 30:1083-1090. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0002-2>

Islam B (2015) Petroleum sludge, its treatment and disposal: A review. *Int J Chem Sci* 13:1584-1602

- Janajreh I, Alshehi A, Elagroudy S (2018) Anaerobic co-digestion of petroleum hydrocarbon waste and wastewater treatment sludge. *Int J Hydrogen Energy* 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.100>
- Jang E, Choi SW, Hong SM, et al (2018) Development of a cost-effective CO₂ adsorbent from petroleum coke via KOH activation. *Appl Surf Sci* 429:62-71. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2017.08.075>
- Jasmine J, Mukherji S (2015) Characterization of oily sludge from a refinery and biodegradability assessment using various hydrocarbon degrading strains and reconstituted consortia. *J Environ Manage* 149:118-125. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.10.007>
- Jean DS, Lee DJ, Wu JCS (1999) Separation of oil from oily sludge by freezing and thawing. *Water Res* 33:1756-1759. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00005-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00005-6)
- Jerez Uriarte S, Puyol Santos D, Segura Urraca Y (2016) Efecto de la adición de hierro cero- valente sobre la digestión anaerobia de lodos de depuradora y la recuperación de fósforo. Madrid
- Jing G, Luan M, Du W, Han C (2012) Treatment of oily sludge by advanced oxidation process. *Environ Earth Sci* 67:2217-2221. <https://doi.org/10.1007/s12665-012-1662-7>
- Johnson OA, Affam AC (2019) Petroleum sludge treatment and disposal: A review. *Environ Eng Res* 24:191-201. <https://doi.org/10.4491/EER.2018.134>
- Kang HY, Park SS, Rim YS (2006) Preparation of activated carbon from paper mill sludge by KOH-activation. *Korean J Chem Eng* 23:948-953. <https://doi.org/10.1007/s11814-006-0013-3>
- Karamalidis AK, Voudrias EA (2007) Release of Zn, Ni, Cu, SO₄²⁻ and CrO₄²⁻ as a function of pH from cement-based stabilized/solidified refinery oily sludge and ash from incineration of oily sludge. *J Hazard Mater* 141:591-606. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2006.07.034>
- Ke CY, Qin FL, Yang ZG, et al (2021) Bioremediation of oily sludge by solid complex bacterial agent with a combined two-step process. *Ecotoxicol Environ Saf* 208:111673. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111673>
- Khan Y, Anderson GK, Elliott DJ (1999) WET OXIDATION OF ACTIVATED SLUDGE. *Water Res* 33:1681-1687. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00387-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00387-X)
- Kim KH, Ihm SK (2011) Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: A review. *J Hazard Mater* 186:16-34. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.011>

Summary

- Kim TH, Lee SR, Nam YK, et al (2009) Disintegration of excess activated sludge by hydrogen peroxide oxidation. *Desalination* 246:275-284. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.06.023>
- Koolivand A, Naddafi K, Nabizadeh R, et al (2014) Application of hydrogen peroxide and Fenton as pre- and post-treatment steps for composting of bottom sludge from crude oil storage tanks. *Pet Sci Technol* 32:1562-1568. <https://doi.org/10.1080/10916466.2012.697961>
- Kraus R. (2012) Capítulo 78 Petróleo y gas natural. En: Industrias Químicas. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT)
- Kriipsalu M, Marques M, Maastik A (2008) Characterization of oily sludge from a wastewater treatment plant flocculation-flotation unit in a petroleum refinery and its treatment implications. *J Mater Cycles Waste Manag* 10:79-86. <https://doi.org/10.1007/s10163-007-0188-7>
- Kriipsalu M, Marques M, Nammari DR, Hogland W (2007) Bio-treatment of oily sludge: The contribution of amendment material to the content of target contaminants, and the biodegradation dynamics. *J Hazard Mater* 148:616-622. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.017>
- Kumar B, Raj Mohan B (2015) Microwave-Assisted Extraction of Wax from Oily Sludge: An Experimental Study and its Process Variables Optimization Using Response Surface Methodology. *Soil Sediment Contam* 24:588-607. <https://doi.org/10.1080/15320383.2015.988780>
- Lafi WK (2001) Production of activated carbon from acorns and olive seeds. *Biomass and Bioenergy* 20:57-62. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(00\)00062-3](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(00)00062-3)
- Lazaridis PA, Karakoulia SA, Teodorescu C, et al (2017) High hexitols selectivity in cellulose hydrolytic hydrogenation over platinum (Pt) vs. ruthenium (Ru) catalysts supported on micro/mesoporous carbon. *Appl Catal B Environ* 214:1-14. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2017.05.031>
- Lee C, Kim S, Park MH, et al (2022) Valorization of petroleum refinery oil sludges via anaerobic co-digestion with food waste and swine manure. *J Environ Manage* 307:114562. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2022.114562>
- Lee TH, Byun IG, Kim YO, et al (2006) Monitoring biodegradation of diesel fuel in bioventing processes using in situ respiration rate. *Water Sci Technol* 53:263-272. <https://doi.org/10.2166/wst.2006.131>
- Levec J, Pintar A (2007) Catalytic wet-air oxidation processes: A review. *Catal Today* 124:172-184. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.03.035>

- Li J, Song X, Hu G, Thring RW (2013) Ultrasonic desorption of petroleum hydrocarbons from crude oil contaminated soils. *J Environ Sci Heal - Part A Toxic/Hazardous Subst Environ Eng* 48:1379-1389. <https://doi.org/10.1080/10934529.2013.781885>
- Li S, Yuan X, Deng S, et al (2021) A review on biomass-derived CO₂ adsorption capture: Adsorbent, adsorber, adsorption, and advice. *Renew Sustain Energy Rev* 152:111708. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2021.111708>
- Li X, Liu K, Liu Z, et al (2017) Hierarchical porous carbon from hazardous waste oily sludge for all-solid-state flexible supercapacitor. *Electrochim Acta* 240:43-52. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.061>
- Li X, Zhang F, Guan B, et al (2020) Review on oily sludge treatment technology. *IOP Conf Ser Earth Environ Sci* 467:012173. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/467/1/012173>
- Lima TM, Fonseca AF, Leao BA, et al (2011) Oil Recovery From Fuel Oil Storage Tank Sludge Using Biosurfactants. *Bioremediation Biodegrad* 2:1000125. <https://doi.org/10.4172/2155-6199.1000125>
- Lin B, Huang Q, Yang Y, Chi Y (2019) Preparation of Fe-char catalyst from tank cleaning oily sludge for the catalytic cracking of oily sludge. *J Anal Appl Pyrolysis* 139:308-318. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.03.006>
- Liu W, Wang X, Wu L, et al (2012) Isolation, identification and characterization of *Bacillus amyloliquefaciens* BZ-6, a bacterial isolate for enhancing oil recovery from oily sludge. *Chemosphere* 87:1105-1110. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.01.059>
- Lojo-López M, Andrades JA, Egea-Corbacho A, et al (2021) Degradation of simazine by photolysis of hydrogen peroxide Fenton and photo-Fenton under darkness, sunlight and UV light. *J Water Process Eng* 42:102115. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2021.102115>
- Luck F (1999) Wet air oxidation: Past, present and future. *Catal Today* 53:81-91. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00112-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00112-1)
- Luck F (1996) A review of industrial catalytic wet air oxidation processes. *Catal Today* 27:195-202. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00187-5](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00187-5)
- Luo X, Gong H, He Z, et al (2020) Research on mechanism and characteristics of oil recovery from oily sludge in ultrasonic fields. *J Hazard Mater* 399:123137. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123137>
- Ma C, Lu T, Shao J, et al (2022) Biomass derived nitrogen and sulfur co-doped porous carbons for efficient CO₂ adsorption. *Sep Purif Technol*

Summary

- 281: <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2021.119899>
- Marcuzzo JS, Cuña A, Tancredi N (2014) Microporous Activated carbon fiber felt produced from Brazilian textile PAN fiber. En: X Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Guarujá, SP, Brasil
- Marín JA, Moreno JL, Hernández T, García C (2006) Bioremediation by composting of heavy oil refinery sludge in semiarid conditions. *Biodegradation* 17:251-261. <https://doi.org/10.1007/s10532-005-5020-2>
- Marques RRN, Stüber F, Smith KM, et al (2011) Sewage sludge based catalysts for catalytic wet air oxidation of phenol: Preparation, characterisation and catalytic performance. *Appl Catal B Environ* 101:306-316. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2010.09.033>
- Martínez F, Pariente MI, Melero JA, Botas JA (2008) Catalytic wet peroxide oxidation process for the continuous treatment of polluted effluents on a pilot plant scale. *J Adv Oxid Technol* 11:65-74. <https://doi.org/https://doi.org/10.1515/jaots-2008-0108>
- Mcintyre CP, Harvey PMA, Ferguson SH, et al (2007) Determining the extent of biodegradation of fuels using the diastereomers of acyclic isoprenoids. *Environ Sci Technol* 41:2452-2458. <https://doi.org/10.1021/es0621288>
- Ministerio de Medio Ambiente, Ministerio de Fomento (2013) FICHA TÉCNICA: LODOS DE DEPURADORA
- Mo R, Huang S, Dai W, et al (2015) A rapid Fenton treatment technique for sewage sludge dewatering. *Chem Eng J* 269:391-398. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2015.02.001>
- Mohammadi S, Mirghaffari N (2015) A preliminary study of the preparation of porous carbon from oil sludge for water treatment by simple pyrolysis or KOH activation. *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Mater* 30:310-318. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(15\)60192-5](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(15)60192-5)
- Mohan SV, Chandrasekhar K (2011) Self-induced bio-potential and graphite electron accepting conditions enhances petroleum sludge degradation in bio-electrochemical system with simultaneous power generation. *Bioresour Technol* 102:9532-9541. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.038>
- Monsalvo VM, Mohedano AF, Rodriguez JJ (2011) Activated carbons from sewage sludge. Application to aqueous-phase adsorption of 4-chlorophenol. *Desalination* 277:377-382. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.059>
- Mrayyan B, Battikhi MN (2005) Biodegradation of total organic carbons

- (TOC) in Jordanian petroleum sludge. *J Hazard Mater* 120:127-134. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.12.033>
- Naggar AY El, Saad EA, Kandil AT, Elmoher HO (2010) Petroleum cuts as solvent extractor for oil recovery from petroleum sludge. *J Pet Technol Altern Fuels* 1:10-19. <https://doi.org/10.5897/JPTAF.9000021>
- Nazem MA, Tavakoli O (2017) Bio-oil production from refinery oily sludge using hydrothermal liquefaction technology. *J Supercrit Fluids* 127:33-40. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.03.020>
- Neyens E, Baeyens J (2003) A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability. *J Hazard Mater* 98:51-67. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00320-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00320-5)
- Nezhdbahadori F, Abdoli MA, Baghdadi M, Ghazban F (2018) A comparative study on the efficiency of polar and non-polar solvents in oil sludge recovery using solvent extraction. *Environ Monit Assess* 190:1-9. <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6748-6>
- Nicolae SA, Louis-Therese J, Gaspard S, et al (2021) Biomass derived carbon materials: Synthesis and application towards CO₂ and H₂S adsorption. *Nano Sel* 3:165-177. <https://doi.org/10.1002/NANO.202100099>
- Nizamuddin S, Baloch HA, Griffin GJ, et al (2017) An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass. *Renew Sustain Energy Rev* 73:1289-1299. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2016.12.122>
- Parshetti GK, Liu Z, Jain A, et al (2013) Hydrothermal carbonization of sewage sludge for energy production with coal. *Fuel* 111:201-210. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2013.04.052>
- Pasadakis N, Gaganis V, Varotsis N (2001) Accurate determination of aromatic groups in heavy petroleum fractions using HPLC-UV-DAD. *Fuel* 80:147-153. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00082-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00082-X)
- Peters CCW and JMM (2005) *The Biomarker Guide II. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History* (second ed.)
- POSOW (2016) *Manual de gestión de residuos de vertidos de petróleo*
- Qin J, Lin C, Almebayedh H, Albader M (2019) Decomposition of long-chain petroleum hydrocarbons by Fenton-like processes: Effects of ferrous iron source, salinity and temperature. *Ecotoxicol Environ Saf* 169:764-769. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.11.086>
- Ramaswamy B, Kar DD, De S (2007) A study on recovery of oil from sludge

Summary

- containing oil using froth flotation. *J Environ Manage* 85:150-154. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.08.009>
- Ramírez D, Kowalczyk RM, Collins CD (2019) Characterisation of oil sludges from different sources before treatment: High-field nuclear magnetic resonance (NMR) in the determination of oil and water content. *J Pet Sci Eng* 174:729-737. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.11.078>
- Raposo F, de la Rubia MA, Borja R, Alaiz M (2008) Assessment of a modified and optimised method for determining chemical oxygen demand of solid substrates and solutions with high suspended solid content. *Talanta* 76:448-453. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.03.030>
- Red Eléctrica de España (2021) Informe del Sistema Eléctrico Español 2020. Madrid
- REPSOL (2016) Agua y Sostenibilidad en procesos productivos de cuencas deficitarias. Cartagena
- Rodríguez A, Letón P, García R, et al (2006) Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales
- Roldán-Carrillo T, Castorena-Cortés G, Zapata-Peñasco I, et al (2012) Aerobic biodegradation of sludge with high hydrocarbon content generated by a Mexican natural gas processing facility. *J Environ Manage*. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.04.014>
- Román S, Libra J, Berge N, et al (2018) Hydrothermal Carbonization: Modeling, Final Properties Design and Applications: A Review. *Energies* 2018, Vol 11, Page 216 11:216. <https://doi.org/10.3390/EN11010216>
- Rozada F, Otero M, Morán A, García AI (2008) Adsorption of heavy metals onto sewage sludge-derived materials. *Bioresour Technol* 99:6332-6338. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2007.12.015>
- Sankaran S, Pandey S, Sumathy K (2008) Experimental investigation on waste heat recovery by refinery oil sludge incineration using fluidised-bed technique. <http://dx.doi.org/10.1080/10934529809376764> 33:829-845. <https://doi.org/10.1080/10934529809376764>
- Santiago M, Stüber F, Fortuny A, et al (2005) Modified activated carbons for catalytic wet air oxidation of phenol. *Carbon N Y* 43:2134-2145. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2005.03.026>
- Sapkaite I, Barrado E, Fdz-Polanco F, Pérez-Elvira SI (2017) Optimization of a thermal hydrolysis process for sludge pre-treatment. *J Environ Manage* 192:25-30. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.01.043>

- Schmidt H, Kaminsky W (2001) Pyrolysis of oil sludge in a fluidised bed reactor. *Chemosphere* 45:285-290. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00542-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00542-7)
- Serafin J, Narkiewicz U, Morawski AW, et al (2017) Highly microporous activated carbons from biomass for CO₂ capture and effective micropores at different conditions. *J CO₂ Util* 18:73-79. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2017.01.006>
- Sethia G, Sayari A (2016) Activated carbon with optimum pore size distribution for hydrogen storage. *Carbon N Y* 99:289-294. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2015.12.032>
- Sethia G, Sayari A (2015) Comprehensive study of ultra-microporous nitrogen-doped activated carbon for CO₂ capture. *Carbon N Y* 93:68-80. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2015.05.017>
- Singh B, Kumar P (2020) Physicochemical characteristics of hazardous sludge from effluent treatment plant of petroleum refinery as feedstock for thermochemical processes. *J Environ Chem Eng* 8:103817. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103817>
- Sivagami K, Anand D, Divyapriya G, Nambi I (2019) Treatment of petroleum oil spill sludge using the combined ultrasound and Fenton oxidation process. *Ultrason Sonochem* 51:340-349. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.09.007>
- Song Q, Zhao HY, Jia JW, et al (2019) Characterization of the products obtained by pyrolysis of oil sludge with steel slag in a continuous pyrolysis-magnetic separation reactor. *Fuel* 255:115711. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115711>
- Speight J. (2006) *The Chemistry and Technology of Petroleum*. Chemical Industries Fourth Edn. Wyoming, USA
- Suárez-Iglesias O, Urrea JL, Oulego P, et al (2017) Valuable compounds from sewage sludge by thermal hydrolysis and wet oxidation. A review. *Sci Total Environ* 584:921-934. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.140>
- Sun Z, Chen X, Yang K, et al (2020) The progressive steps for TPH stripping and the decomposition of oil refinery sludge using microbubble ozonation. *Sci Total Environ* 712:135631. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135631>
- Sutton NB, Grotenhuis T, Rijnaarts HHM (2014) Impact of organic carbon and nutrients mobilized during chemical oxidation on subsequent bioremediation of a diesel-contaminated soil. *Chemosphere* 97:64-70. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.11.005>

Summary

- Tahhan RA, Ammari TG, Goussous SJ, Al-Shdaifat HI (2011) Enhancing the biodegradation of total petroleum hydrocarbons in oily sludge by a modified bioaugmentation strategy. *Int Biodeterior Biodegrad* 65:130-134. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2010.09.007>
- Taiwo EA, Otolorin JA (2009) Oil recovery from petroleum sludge by solvent extraction. *Pet Sci Technol* 27:836-844. <https://doi.org/10.1080/10916460802455582>
- Tian Y, Li J, McGill WB, Whitcombe TW (2021) Impact of pyrolysis temperature and activation on oily sludge-derived char for Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solution. *Environ Sci Pollut Res* 28:5532-5547. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10892-z>
- Tsechansky L, Graber ER (2014) Methodological limitations to determining acidic groups at biochar surfaces via the Boehm titration. *Carbon N Y* 66:730-733. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2013.09.044>
- Tyagi VK, Lo SL (2013) Sludge: A waste or renewable source for energy and resources recovery? *Renew Sustain Energy Rev* 25:708-728. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2013.05.029>
- Urpí J (2008) *Tecnología y margen de refinado del petróleo*, Ediciones. Ediciones Díaz de Santos
- Vasconcelos Corrêa C, Cortina JL, Valderrama CA (2013) Estudio de la cristalización y recuperación de hidroxiapatita de un reactor de tanque agitado
- Vasiliadou IA, Molina R, Martinez F, et al (2018) Toxicity assessment of pharmaceutical compounds on mixed culture from activated sludge using respirometric technique: The role of microbial community structure. *Sci Total Environ* 630:809-819. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.095>
- Wang J, Jin L, Li Y, Hu H (2017a) Preparation of Fe-doped carbon catalyst for methane decomposition to hydrogen. *Ind Eng Chem Res* 56:11021-11027. https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.7B02394/SUPPL_FILE/IE7B02394_SI_001.PDF
- Wang J, Liu TL, Huang QX, et al (2017b) Production and characterization of high quality activated carbon from oily sludge. *Fuel Process Technol*. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.03.017>
- Wang J, Sun C, Lin BC, et al (2018) Micro- and mesoporous-enriched carbon materials prepared from a mixture of petroleum-derived oily sludge and biomass. *Fuel Process Technol* 171:140-147. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2017.11.013>

- Wang L, Chang Y, Li A (2019) Hydrothermal carbonization for energy-efficient processing of sewage sludge: A review. 423-440. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.011>
- Wang L, Zhang L, Li A (2014) Hydrothermal treatment coupled with mechanical expression at increased temperature for excess sludge dewatering: Influence of operating conditions and the process energetics. *Water Res* 65:85-97. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2014.07.020>
- Wang X, Wang Q, Wang S, et al (2012) Effect of biostimulation on community level physiological profiles of microorganisms in field-scale biopiles composed of aged oil sludge. *Bioresour Technol* 111:308-315. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2012.01.158>
- Wang X, Zhu N, Yin B (2008) Preparation of sludge-based activated carbon and its application in dye wastewater treatment. *J Hazard Mater* 153:22-27. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2007.08.011>
- Watts RJ, Haller DR, Jones AP, Teel AL (2000) A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions. *J Hazard Mater* 76:73-89. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00173-4](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00173-4)
- Wen Q, Li C, Cai Z, et al (2011) Study on activated carbon derived from sewage sludge for adsorption of gaseous formaldehyde. *Bioresour Technol*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.042>
- Wen Z, Ci S, Zhang F, et al (2012) Nitrogen-Enriched Core-Shell Structured Fe/Fe₃C-C Nanorods as Advanced Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Adv Mater* 24:1399-1404. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201104392>
- Wickham R, Galway B, Bustamante H, Nghiem LD (2016) Biomethane potential evaluation of co-digestion of sewage sludge and organic wastes. *Int Biodeterior Biodegrad* 113:3-8. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.03.018>
- Wilson CA, Novak JT (2009) Hydrolysis of macromolecular components of primary and secondary wastewater sludge by thermal hydrolytic pretreatment. *Water Res* 43:4489-4498. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.022>
- Wójcik M, Feliks Stachowicz ·, Masłoń · Adam (2020) The Use of Wood Biomass Ash in Sewage Sludge Treatment in Terms of Its Agricultural Utilization. *Waste and Biomass Valorization* 11:753-768. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0518-0>
- Wong S, Ngadi N, Inuwa IM, Hassan O (2018) Recent advances in

Summary

- applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: A short review. *J Clean Prod* 175:361-375. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2017.12.059>
- Wu A, Liu D, Tong L, et al (2011) Magnetic properties of nanocrystalline Fe/Fe₃C composites. *CrystEngComm* 13:876-882. <https://doi.org/10.1039/C0CE00328J>
- Xia L, Lu S, Cao G (2003) Demulsification of Emulsions Exploited by Enhanced Oil Recovery System. *Sep Sci Technol* 38:4079-4094. <https://doi.org/10.1081/SS-120024720>
- Xu N, Wang W, Han P, Lu X (2009) Effects of ultrasound on oily sludge deoiling. *J Hazard Mater* 171:914-917. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.091>
- Xu X, Jiang E (2017) Treatment of urban sludge by hydrothermal carbonization. 182-187. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.174>
- Xue Y, Liu H, Chen S, et al (2015) Effects of thermal hydrolysis on organic matter solubilization and anaerobic digestion of high solid sludge. *Chem Eng J* 264:174-180. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.005>
- Yan P, Lu M, Yang Q, et al (2012) Oil recovery from refinery oily sludge using a rhamnolipid biosurfactant-producing *Pseudomonas*. *Bioresour Technol* 116:24-28. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.024>
- Yang DP, Li Z, Liu M, et al (2019) Biomass-Derived Carbonaceous Materials: Recent Progress in Synthetic Approaches, Advantages, and Applications. *ACS Sustain Chem Eng* 7:4564-4585. <https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.8B06030>
- Yin X, Han P, Lu X, Wang Y (2004) A review on the dewaterability of bio-sludge and ultrasound pretreatment. *Ultrason Sonochem* 11:337-348. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2004.02.005>
- Zhang J, Li J, Thring R, Liu L (2013) Application of Ultrasound and Fenton's Reaction Process for the Treatment of Oily Sludge. *Procedia Environ Sci* 18:686-693. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2013.04.093>
- Zhang J, Li J, Thring RW, et al (2012) Oil recovery from refinery oily sludge via ultrasound and freeze/thaw. *J Hazard Mater* 203-204:195-203. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.016>
- Zhang J, Li J, Thring RW, et al (2014a) Investigation of Impact Factors on the Treatment of Oily Sludge using a Hybrid Ultrasonic and Fenton's Reaction Process. *Int J Environ Pollut Remediat* 2:37-44. <https://doi.org/10.11159/ijepr.2014.006>
- Zhang L, Zhang Y, Zhang Q, et al (2014b) Sludge gas production

- capabilities under various operational conditions of the sludge thermal hydrolysis pretreatment process. *J Energy Inst* 87:121-126. <https://doi.org/10.1016/J.JOEI.2014.03.016>
- Zhang T, Wang Q, Ye L, et al (2015) Combined free nitrous acid and hydrogen peroxide pre-treatment of waste activated sludge enhances methane production via organic molecule breakdown. *Sci Reports* 2015 51 5:1-9. <https://doi.org/10.1038/srep16631>
- Zhang Y, Zhao Q, Jiang J, et al (2017) Acceleration of organic removal and electricity generation from dewatered oily sludge in a bioelectrochemical system by rhamnolipid addition. *Bioresour Technol* 243:820-827. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.038>
- Zhao Y, Yan X, Zhou J, et al (2018) Treatment of oily sludge by two-stage wet air oxidation. *J Energy Inst* 92:1451-1457. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2018.08.006>
- Zhen G, Tan Y, Wu T, et al (2019) Strengthened dewaterability of coke-oven plant oily sludge by altering extracellular organics using Fe(II)-activated persulfate oxidation. *Sci Total Environ* 688:1155-1161. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.308>
- Zheng X, Ying Z, Cui J, et al (2017) Simultaneous Dewatering and Recovering Oil from High-Viscosity Oily Sludge through the Combination Process of Demulsification, Viscosity Reduction, and Centrifugation. *Energy and Fuels* 31:14401-14407. <https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.7B02481>
- Zhou L, Jiang X, Liu J (2009) Characteristics of oily sludge combustion in circulating fluidized beds. *J Hazard Mater* 170:175-179. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.109>
- Zhou X, Wang Q, Jiang G (2015) Enhancing methane production from waste activated sludge using a novel indigenous iron activated peroxidation pre-treatment process. *Bioresour Technol* 182:267-271. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2015.01.132>
- Zhou Y, Tan P, He Z, et al (2022) CO₂ adsorption performance of nitrogen-doped porous carbon derived from licorice residue by hydrothermal treatment. *Fuel* 311:122507. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2021.122507>
- Zhu Y, Xiao K, Zhou Y, et al (2020) Profiling of amino acids and their interactions with proteinaceous compounds for sewage sludge dewatering by Fenton oxidation treatment. *Water Res* 175:115645. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2020.115645>
- Zhu Y, Zeng G, Zhang P, et al (2013) Feasibility of bioleaching combined

Summary

with Fenton-like reaction to remove heavy metals from sewage sludge. 142:530-534. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.05.070>

Zou LY, Li Y, Hung Y-T (2007) Wet Air Oxidation for Waste Treatment. *Adv Physicochem Treat Technol* 5:575-610. https://doi.org/10.1007/978-1-59745-173-4_13

Zubaidy EAH, Abouelnasr DM (2010) Fuel recovery from waste oily sludge using solvent extraction. *Process Saf Environ Prot* 88:318-326. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2010.04.001>