SCIENTIA gerundensis, 26: 91-102 (2003)

ELIMINACIÓ D'H_2S MITJANÇANT CARBÓ ACTIU DERIVAT DE FANGS EXCEDENTS D'EDARs

Anna Ros, Elvira Serra, Maria Martín, M. Dolors Balaguer i Miquel Rigola

Laboratori l'Enginyeria Química i Ambiental (Lequia). Departament EQATA. Universitat de Girona. Campus de Montilivi, s/n. E-17071 Girona. Tel.: +34 972 41 83 55. Fax +34 972 41 81 50. A/e: anna@lequia.udg.es.

RESUM

Aquest treball se centra en l'estudi de la capacitat d'eliminació del H_2S mitjançant sòlids adsorbents obtinguts a partir de fangs excedents de tres estacions depuradores d'aigües residuals urbanes (EDAR). Els resultats experimentals mostren diferències importants influenciades pel tipus de tractament rebut en l'EDAR d'origen.

S'ha demostrat que la composició química dels sòlids adsorbents fa un paper molt important a l'hora de determinar la capacitat d'eliminació, igual que la presència d'aigua, ja que facilita la dissociació del H_2S. D'altra banda, el grau d'acidesa o basicitat del sòlid és un fet determinant a l'hora d'avaluar el procés d'eliminació que ha tingut lloc.

RESUMEN

El presente trabajo se centra en el estudio de la capacidad de eliminación del H_2S mediante sólidos adsorbentes obtenidos a partir de lodos de tres estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR). Los resultados experimentales muestran que existen diferencias importantes influenciadas por el tipo de tratamiento recibido en la EDAR de origen.

Se ha demostrado que la composición química de los sólidos adsorbentes juega un papel muy importante a la hora de determinar la capacidad de eliminación de un sólido, igual que la presencia de agua, puesto que facilita la disociación del H_2S. No obstante, la determinación del grado de acidez o basicidad del sólido es un hecho indispensable para poder evaluar el proceso que ha tenido lugar durante la eliminación del H_2S.

ABSTRACT

In this study, sewage sludge-derived adsorbents from different waste water treatment plants (WWTP) were used as adsorbents of hydrogen sulphide.

The H_2S breakthrough capacity tests showed that the performance of different carbons differ significantly. The presence of a sufficient amount of water preadsorbed on the carbon surface in order to facilitate dissociation also plays an important role in the process of H_2S adsorption. On the other hand, the determination of the acidity or basicity also plays an important role in the process of H_2S elimination.

KEYWORDS: Hydrogen sulfide; Sewage sludge; active carbon; adsorption; surface chemistry.

INTRODUCCIÓ

En els últims anys, a causa del desenvolupament tecnològic i social, hi ha hagut un increment dels residus tant industrials com urbans. La preocupació per conservar un entorn cada vegada més degradat ha portat a intentar donar solució a un dels problemes més greus: les aigües residuals.

La definició d'aigua residual inclou tota la combinació de líquids i/o aigües que transporten residus procedents d'instal·lacions públiques, residències i centres comercials i industrials, a les quals eventualment es poden afegir aigües subterrànies, superficials i pluvials (Metcalf i Eddy, 1991).

La composició característica de les aigües residuals suposa que l'abocament directe a un medi aquàtic pot produir una sèrie de conseqüències que dificulti la vida al seu voltant.

Aquestes característiques fan que l'aigua residual hagi de ser tractada en estacions depuradores d'aigües residuals (EDAR) abans d'abocar-la a qualsevol medi aquàtic. De fet, una estació depuradora d'aigües residuals pot considerar-se com una activitat industrial més en la qual l'aigua residual constitueix la matèria primera; l'aigua ja depurada, el producte acabat, i els fangs, el residu o subproducte generat durant el procés.

Actualment, un dels problemes principals amb què es troben les estacions depuradores d'aigües residuals és l'elecció del destí final dels fangs produïts.

L'aplicació al sòl dels fangs es presenta com l'opció més atractiva de valorització, tot i que conté limitacions importants quant a la disponibilitat del sòl i el seguiment i/o control dels fangs. Per aquesta raó és interessant estudiar noves alternatives de reutilització dels fangs que per diferents motius no poden ser utilitzats en l'aplicació al sòl.

Una aplicació de creixent interès és la transformació de fangs en carbó actiu. La primera referència es remunta a l'any 1976, amb un treball realitzat per Bosch i els seus col·laboradors, (Bosch et al.,1976). No obstant això, els estudis s'han anat incrementat i el 1996 apareixen nous treballs: Lu, 1996; Martin et al., 1996, i més recentment: Bagreev et al., 2001; Bashkova et al., 2001.

A més de la problemàtica del destí final dels fangs, el tractament de l'aigua residual sovint comporta problemes de mala olor a la població que resideix a zones properes a l'EDAR, olor provocada per la volatilització de la matèria orgànica present a l'aigua residual i la degradació microbiana per via anaeròbica, amb la conseqüent aparició d'olor desagradable associada a la presència de H_2S i NH_3. No obstant això, existeixen altres compostos com a resultat de la descomposició de la matèria orgànica sota l'acció de l'activitat biològica que provoquen mala olor, tal com indols, escatols, mercaptans, amines, majoritàriament compostos sulfurats (WEF, 1996).

Les principals fonts emissores de mala olor en les EDAR són els col·lectors de l'aigua residual, el tractament primari i el tractament dels fangs. Les concentracions de H_2S oscil·len a l'entorn dels 20-1.000 ppm en funció de la font emissora (Capodaglio et al., 2002).

Les tecnologies aplicades al control i l'eliminació de la mala olor es basen en el fet que, reduint la concentració de H_2S, també es redueix la concentració dels compostos de sofre orgànics.

Hi ha diverses vies de tractament de mala olor, de les quals l'alternativa que presenta més interès és l'adsorció en carbó actiu.
No tots els carbons poden tenir una eficàcia d'eliminació considerable; cal distingir entre tres tipus de carbons: *carbons catalítics*, *carbons impregnats* i *carbons no impregnats* o *verges*.
En els *carbons catalítics*, els productes orgànics són adsorbits físicament i els productes que contenen S, com H_2S, i mercaptans són oxidats a la superfície del carbó. L'oxidació catalítica és el mecanisme més important d'eliminació.
Els *carbons impregnats* modificats químicament amb materials càustics, com hidròxid de potassi, urea, permanganat potàssic, etc., són els més usats en l'eliminació de la mala olor en les depuradores, tot i el seu cost elevat. Un dels principals inconvenients és l'oxidació del H_2S a sofre elemental; aquest fet és indicatiu que, un cop exhaurit el carbó, no es pot regenerar *in situ* rentant-lo amb aigua.
D'altra banda, els *carbons actius no impregnats*, cada vegada més utilitzats, tenen un cost molt més baix i la capacitat d'adsorció física és molt més gran, fet que en facilita la regeneració, si bé la seva capacitat d'adsorció del H_2S per gram de carbó actiu és relativament menor.
L'objectiu d'aquest estudi es basa en la transformació de fangs procedents d'estacions depuradores en carbó actiu mitjançant una etapa prèvia d'assecatge seguida de pirròlisi, per posteriorment avaluar-ne la qualitat en l'eliminació d'àcid sulfhídric d'un corrent gasós. Es busca, per tant, arribar a l'aprofitament màxim d'aquest residu, perseguint el disseny conceptual de sistemes de tractament d'aigües amb residu zero.

MATERIALS I MÈTODES

Materials

Fangs actius
Els fangs procedents de tres estacions depuradores d'aigües residuals urbanes s'utilitzen com a matèries primeres per a l'obtenció de sòlids adsorbents.
Els fangs seleccionats procedeixen de les depuradores de Cassà de la Selva (FC), Lloret de Mar (FLL) i Cornellà del Terri (FBT), a cadascuna de les quals s'aplica un tractament diferent als fangs. A la taula 1 es detalla l'origen i el tipus d'assecatge dels fangs, així com les seves característiques principals, percentatge d'humitat i contingut en sòlids volàtils (SV).
Com es pot observar, la diferència principal entre els tres tipus de fangs utilitzats és el seu contingut en aigua, i presenten valors similars pel que fa al contingut en sòlids volàtils (SV) i en sòlids inorgànics (SI).
Les diferències quant al percentatge d'humitat són conseqüència del tipus de tractament que s'ha aplicat al fang. És evident que el fang de Banyoles (FBT) (deshidratat tèrmicament) presenta un percentatge d'humitat més baix que els fangs de Cassà (FC) o Lloret (FLL) (assecats mecànicament).

Carbó actiu comercial

El Centaur HSV és un carbó actiu granular no impregnat especialment desenvolupat per Calgon Carbon Corporation per a l'eliminació de la mala olor en les estacions depuradores, sovint provocada per mercaptans i H_2S.

S'utilitza aquest carbó comercial com a referència per poder comparar la seva eficàcia en l'eliminació de H_2S amb la dels carbons derivats de fangs obtinguts experimentalment.

Metodologia analítica

La metodologia analítica utilitzada per a la determinació dels sòlids totals, la humitat, els sòlids volàtils i els sòlids inorgànics es troba recollida a *Standard Methods* (APHA et al., 1992).

La concentració d'àcid sulfhídric de les mostres es determina amb un cromatògraf de gasos, TRACE ™ GC 2000, equipat amb un detector de conductivitat tèrmica (TCD). La columna capil·lar utilitzada (GS-GASPRO) té 30 m de llargada i 0,32 mm de diàmetre intern. El gas portador és l'heli, amb un cabal d'1,8 ml/min. La temperatura de l'injector és de 200 °C, la del detector (TCD) és de 220 °C i la relació de *split* ràtio utilitzada és d'1:6. A la rampa de temperatura s'ha partit d'una temperatura inicial de 40 °C (temps d'espera de 1/2 min); a una velocitat de 30 °C/mini s'ha arribat a la temperatura final de 200 °C (temps d'espera 1/2 min).

Les concentracions mínimes detectables són de l'ordre de 400 ppm (v/v).

Procediment experimental

Obtenció del carbó actiu

El procés de transformació dels fangs en un sòlid adsorbent consta bàsicament de dues etapes: l'assecatge i la carbonització o pirròlisi.

Aquest procés s'aplica només als fangs procedents de l'EDAR de Cassà de la Selva (FC) i els de l'EDAR de Lloret de Mar (FLL), perquè els fangs procedents de l'EDAR del Terri (FBT) presenten un percentatge d'humitat del 14,6%, molt baix respecte als altres. Aquest baix contingut en humitat permet que se'ls apliqui directament la carbonització sense dur a terme l'etapa prèvia d'assecatge.

Amb el tractament d'assecatge, tant si s'utilitza convecció (E), a 103-105 °C, com el microones (M), a 400 W, l'objectiu és aconseguir la deshidratació completa dels fangs. El temps d'assecatge necessari per aconseguir la deshidratació dels fangs (taula 2) variarà en funció del tipus de sòlid i el percentatge d'humitat (taula 1).

Després d'aquesta primera etapa d'assecatge, s'agafen uns 80-90 grams del sòlid obtingut, prèviament triturat, i s'introdueixen en un forn de mufla Heron 12-PR/300PAD equipat amb una entrada de nitrogen, per assegurar atmosfera inert. La pirròlisi consisteix a augmentar la temperatura fins a 700 °C, un cop assolida la qual es manté la mostra al forn durant 30 minuts. Transcorregut aquest temps, la mostra es deixa refredar al mateix forn de mufla, mantenint l'atmosfera de N_2, fins que la temperatura és igual o inferior a 250 °C.

El sòlid obtingut, ja transformat en carbó actiu, és triturat i tamisat per tal de separar la fracció de partícules inferiors a 0,40 mm i les superiors a 2 mm.

EDAR	Tipus tractament	Nomen-clatura	% humitat	S I[a] %(pes)	S V[b] %(pes)
Cassà de la Selva	Estabilitzats aeròbicament i deshidratats per centrifugació sense afegir-hi additius	FC	78,9	27,2	72,8
Lloret de Mar	Estabilitzats amb calç i deshidratats filtres premsa	FLL	64,7	50,4	49,6
Cornellà del Terri	Estabilitzats acròbicament i assecats tèrmicament	FBT	14,6	17,6	82,4

a: sòlids inorgànics [g SI/ 100 g sòlids totals] b: sòlids volàtils [g SV/ 100 g sòlids totals]

Taula 1. Caracterització dels fangs utilitzats com a matèria primera en l'obtenció de sòlids adsorbents

Mostra	Procedència	Tipus assecatge	Temps assecatge (min)	Rendiment assecatge %(pes)	Rendiment pirròlisi* %(pes)	Caracterització dels sòlids ρr (g/l)	S I %(pes)
FCMP	FC	Microones	70	19,9	42,8	0,52	75,6
FCEP	FC	Estufa	7200	21,1	42,7	0,53	69,9
FLLMP	FLL	Microones	30	34,7	54,1	0,58	96,8
FLLEP	FLL	Estufa	6000	35,3	49,9	0,61	85,3
FBTP	FBT	-	-	-	36,1	0,41	56,7

* Condicions; 700ºC, 1/2 h, atmosfera N_2.

Taula 2. Condicions d'operació i caracterització dels sòlids adsorbents obtinguts experimentalment.

Per identificar-los, els carbons són anomenats segons les condicions d'obtenció seguint la seqüència, procedència i tipus d'assecatge. A la taula 2 es mostren la procedència, les condicions d'operació i les característiques dels carbons obtinguts a partir de fangs.

Determinació de la capacitat d'adsorció

Per a la determinació de la capacitat d'adsorció de H_2S dels carbons actius obtinguts a partir de fangs, es fa un estudi mitjançant un sistema contínu d'adsorció de llit fix (fig. 1). Els experiments s'han dut a terme en un laboratori climatitzat a 22 °C.

El llit adsorbent de 170 mm d'alçada es disposa a l'interior d'una columna de 32 mm de diàmetre intern. A la part inferior de la columna s'hi col·loquen unes boletes de vidre per facilitar la dispersió dels gasos a l'entrada de la columna.

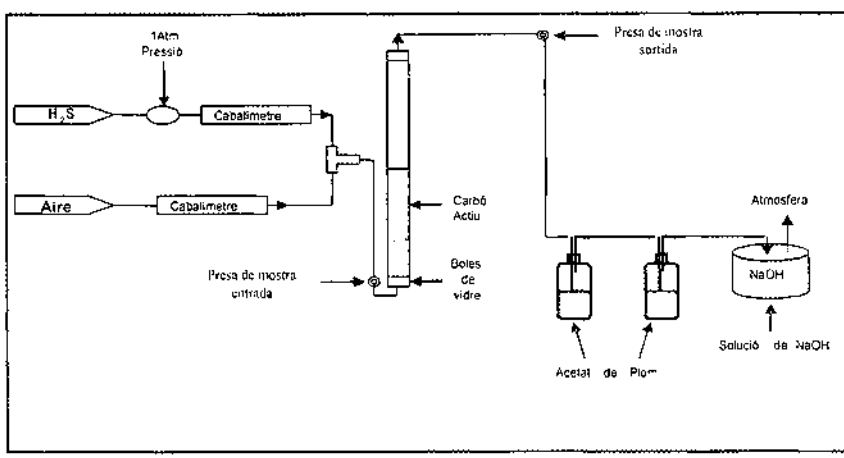

Figura 1. Esquema del procés de determinació de la capacitat d'eliminació de H_2S.

La mescla de gasos, que conté 10.000 ppm d'àcid sulfhídric i aire (amb humitat relativa del 40% a 295 K), es fa entrar per la part inferior de la columna travessant en sentit ascendent el llit de carbó, amb un cabal mitjà de 2,8 l/min.

A la sortida de la columna el gas passa a través de dos flascons rentadors de gasos que contenen una solució d'acetat de plom (0,1 M) com a sistema qualitatiu de detecció de H_2S, mitjançant la formació de PbS (S), que apareix com a precipitat de color marró fosc.

El límit de detecció oscil·la entre 20-50 ppm, de manera que és notablement més sensible que el detector utilitzat (TCD), fet que ens permet fer un seguiment més acurat de la concentració del H_2S (Mikhalovsky et al.,1997).

La concentració de H_2S a l'entrada i sortida de la columna és monitoritzada mitjançant cromatografia de gasos cada 15 minuts, fins que la concentració a la sortida és gairebé igual a la concentració d'entrada, és a dir, quan el sòlid adsorbent està exhaurit.

Efecte de la humitat en l'eliminació de H_2S

Amb el propòsit d'estudiar la influència de la humitat dels carbons en l'eficàcia d'eliminació del H_2S, els experiments d'adsorció s'han dut a terme utilitzant dos tipus de sòlids: els carbons actius obtinguts directament després de l'etapa de pirròlisi, i aquests mateixos carbons actius sotmesos a un procés d'humidificació. En anomenar aquests últims sòlids s'afegeix al nom de la mostra el sufix H.

La humidificació consisteix a bombollejar aire a través d'aigua, amb un cabal de 4,20 l/min, durant el temps necessari per arribar a la saturació del sòlid. La capacitat de retenció del H_2O es determina per pesada del sòlid abans i després d'aquest procés.

Una vegada humidificada la mostra, se segueix el procediment descrit anteriorment per a la determinació de la capacitat d'eliminació de H_2S. La humidificació de la mostra ens permetrà determinar la influència d'aquesta amb la capacitat d'eliminació del H_2S.

Determinació del pH dels carbons

Per a la determinació del pH dels sòlids obtinguts, es pesa una quantitat de mostra equivalent a 2 g en base seca, s'hi afegeixen 100 ml d'aigua desionitzada i es manté la suspensió en agitació durant 24 hores. Un cop transcorregut aquest temps, es filtra la mostra utilitzant filtres Whatman GF/C i es mesura el pH mitjançant un elèctrode de vidre connectat a un pH-metre CRISON micropH2000.

Determinació dels sulfats

La determinació de sulfats (SO_4^{2-}) s'ha dut a terme mitjançant un mètode turbidimètric que es basa en la precipitació d'ions sulfat en forma de cristalls de sulfat de bari ($BaSO_4$) utilitzant medi d'àcid acètic amb clorur de bari ($BaCl_2$) i la lectura de l'absorbància de la suspensió a 420 nm (APHA et al.,1992).

RESULTATS EXPERIMENTALS

En aquest treball s'ha estudiat la pirròlisi de fangs excedents d'EDAR i l'aplicació dels sòlids resultants en l'eliminació de H_2S d'un corrent de gas residual.

S'han seleccionat fangs procedents de tres estacions depuradores (taula 1), amb línies de tractament de fangs que inclouen diferents mètodes mecànics com la centrifugació (l'EDAR de Cassà de la Selva) o la filtració mitjançant filtres premsa (l'EDAR de Lloret de Mar) i la deshidratació tèrmica (l'EDAR del Terri), que permet assolir uns nivells més baixos d'humitat.

Els fangs sotmesos a deshidratació mecànica en l'EDAR d'origen (FC i FLL) han passat un procés d'assecatge al laboratori, i s'ha comparat l'assecatge per convecció i amb microones (taula 2). Els fangs sotmesos a deshidratació tèrmica (FBT), amb un percentatge d'humitat molt baix, han passat directament a l'etapa de pirròlisi.

Els rendiments obtinguts durant el procés de transformació dels fangs en un sòlid adsorbent (taula 2) oscil·len a l'entorn del 50% en utilitzar com a material de partida fangs de Cassà (FC) i Lloret (FLL) i són lleugerament inferiors en el cas del sòlid derivat del fang de Banyoles (FBT). Els rendiments obtinguts durant el procés

de pirròlisi són causats per la volatilització parcial de la matèria orgànica en forma d'hidrocarburs lineals de cadena curta, com metà, età i propà, fet que suposa un enriquiment en el contingut en sòlids inorgànics (SI) (taula 2) respecte als fangs de partida (taula 1).

La fracció inorgànica dels sòlids adsorbents derivats de fangs està constituïda per metalls, tal com es pot constatar a la taula 3. Els resultats experimentals indiquen que els fangs de l'EDAR de Lloret, FLLMP i FLLEP són els que presenten un contingut en metalls més elevat, especialment en Ca^{2+} i $Fe^{2+/3+}$ de 308 mg Ca^{2+}/g CA i 60 mg $Fe^{2+/3+}$/g CA respectivament, respecte als 60 mg Ca^{2+}/g CA i 28 mg $Fe^{2+/3+}$/g CA dels sòlids procedents de fangs de l'EDAR de Cassà, FCMP i FCEP i els 86 mg Ca^{2+}/g CA i 29 mg $Fe^{2+/3+}$/g CA del sòlid de Banyoles, FBTP. L'alt contingut en Ca^{2+} i $Fe^{2+/3+}$ dels sòlids obtinguts a partir dels fangs de Lloret (FLLEP i FLLMP) són deguts a l'addició de $Ca(OH)_2$ i $FeCl_3$ per millorar l'eficiència de la deshidratació mitjançant filtres premsa.

METALLS	MOSTRES					
(mgM/gCA)	FCMP	FCEP	FLLMP	FLLEP	FBTP	CENTAUR
Al	43,8±0,9	34,3±0,4	24,1±0,2	16,4±0,2	13,5±0,3	1,70±0,02
Ca	55,1±0,5	64,9±0,6	335,7±5,1	281,7±2,2	86,3±0,6	1,032±0,004
Cu	0,352±0,004	0,56±0,01	0,35±0,01	0,09±0,02	0,414±0,004	nd
Fe	35,0±0,5	22,8±0,4	69,1±0,5	52,7±0,7	29,1±0,7	1,73±0,01
K	10,7±0,2	9,92±0,09	3,57±0,08	0,6±0,1	14,0±0,2	0,2±0,1
Mg	9,07±0,09	9,42±0,08	8,4±0,2	6,85±0,09	16,0±0,1	0,153±0,009
Na	2,31±0,02	3,5±0,1	1,44±0,05	0,41±0,09	8,5±0,3	0,341±0,004
Zn	0,90±0,01	1,16±0,01	0,59±0,01	0,19±0,02	0,732±0,008	nd

nd: no detectat; CA: carbó actiu

Taula 3. Metalls determinats en els carbons actius derivats de fangs i el carbó actiu comercial.

Capacitat d'eliminació de H_2S

A fi d'avaluar la qualitat dels sòlids adsorbents obtinguts de la pirròlisi, s'ha determinat la capacitat d'eliminació de H_2S mitjançant un sistema dinàmic en el qual el fluid circula en sentit ascendent a través d'una columna reblerta amb carbó actiu granular (fig. 1).

Amb el propòsit d'estudiar la influència de l'aigua en el procés d'immobilització de H_2S, s'han dut a terme els mateixos experiments amb una humidificació prèvia dels sòlids.

Els resultats experimentals es mostren a la figura 2, en la qual es representa la concentració de H_2S a la sortida en funció del volum de H_2S tractat (corba de ruptura) per a cadascun dels carbons actius amb i sense humidificació prèvia.

En els sòlids adsorbents derivats de fangs, la humidificació prèvia als experiments d'eliminació de H_2S suposa un augment de l'eficàcia del procés atès que el

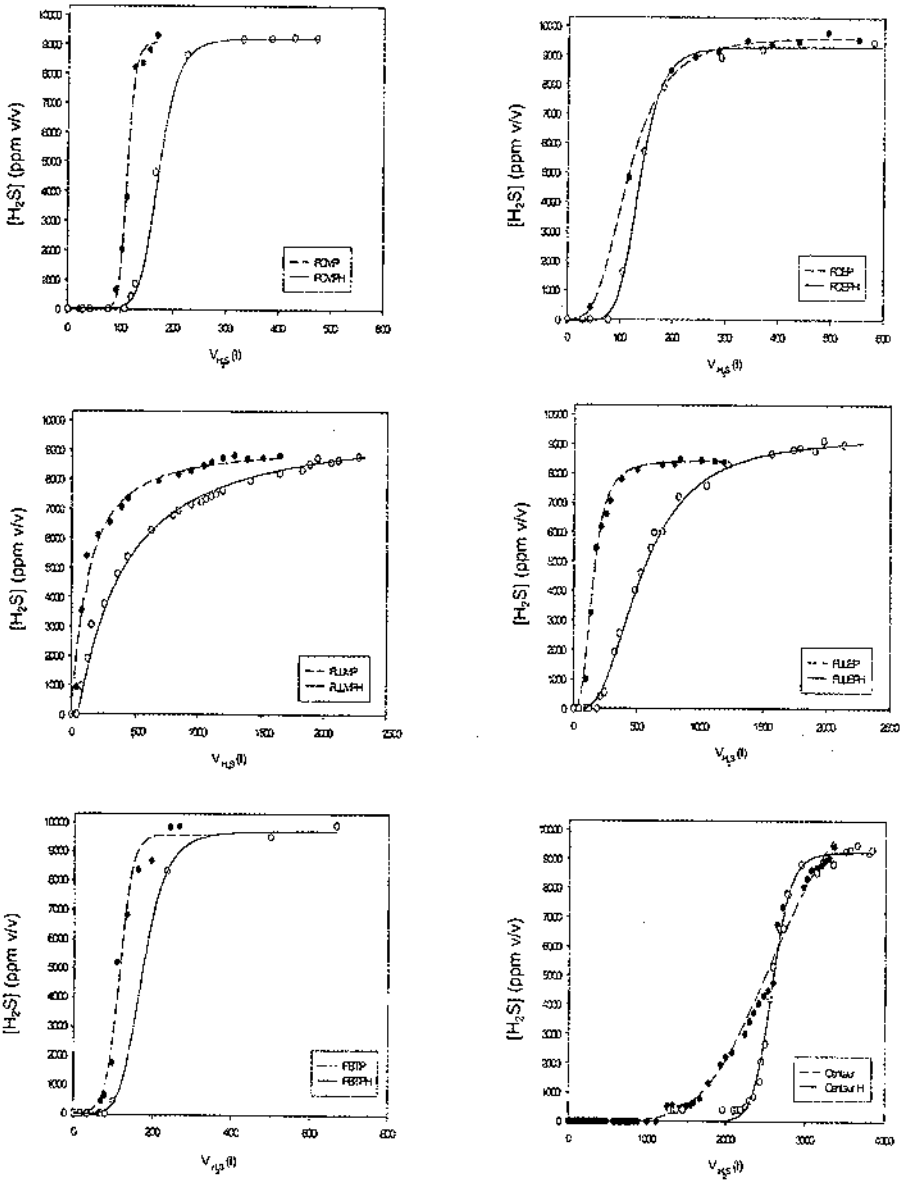

Figura 2. Corbes de ruptura dels sòlids adsorbents derivats de fangs i el carbó comercial.

volum de gas tractat abans d'arribar al punt de saturació de l'adsorbent augmenta. Aquest augment es tradueix en un increment de la capacitat d'eliminació de H_2S per gram de carbó actiu (X/M), tal com es pot constatar pels valors presentats a la taula 4.

Mostra	pH_i [a]	pH_{ex} [b]	X/M (mgS^{2-}/gCA)
FCMP	9,73	9,5	23
FCMPH	-	8,37	47
FCEP	10,1	9,59	29
FCEPH	-	8,32	32
FLLMP	12,06	12,02	62
FLLMPH	-	11,71	103
FLLEP	12,25	11,63	46
FLLEPH	-	10,53	95
FBTP	8,08	7,87	30
FBTPH	-	7,99	52
Centaur®	7,74	1,89	343
Centaur® H	-	1,78	344

a: pH mostra inicial b: pH mostra exhaurida

Taula 4. Capacitat d'adsorció de H_2S obtinguda pels sòlids adsorbents derivats de fangs i el carbó comercial Centaur.

Aquestes observacions indiquen que l'aigua fa un paper molt important en el procés d'immobilització del H_2S a la superfície del sòlid, cosa que facilita la dissociació del H_2S i la posterior oxidació d'aquest a sofre elemental (S_{el}), i/o diòxid de sofre (SO_2), el qual pot ser transformat en H_2SO_4 en funció de les capacitats catalítiques del sòlid emprat (Yan et al., 2002).

De tots els sòlids obtinguts a partir de fangs, són els derivats dels fangs de Lloret i humidificats (FLLMPH i FLLEPH) els que presenten una capacitat d'eliminació de H_2S més elevada (taula 4), sense mostrar diferències significatives quant al tipus d'assecatge a què han estat sotmesos.

Aquests sòlids estan constituïts majoritàriament per material inorgànic (SI) (taula 2), i destaca l'elevada proporció de Ca^{2+} i $Fe^{2+/3+}$ en comparació amb la resta de sòlids resultants de la piròlisi. És ben sabut que la presència d'òxids de cations metàl·lics com Ca^{2+} $Fe^{2+/3+}$, $Cu^{+/2+}$, Al^{3+}, en un sòlid adsorbent, pot proporcionar-li un augment en la capacitat d'eliminació de H_2S respecte al mateix sòlid adsorbent en absència d'aquests (Bagreev et al., 2001). Així, la capacitat d'eliminació del H_2S i el contingut en matèria inorgànica (SI) segueixen una tendència en ordre ascendent, segons:

FBTP << FCMP, FCEP < FLLMP, FLLEP

D'altra banda, també s'observa una relació entre els valors de pH dels sòlids adsorbents derivats de fangs abans de sotmetre'ls al procés d'eliminació de H_2S, (pH_i) (taula 4) i el percentatge en sòlids inorgànics (SI) del sòlid pirolitzat (taula 2). Els resultats indiquen que, a mesura que el valor de pH es va fent més bàsic, augmenta el percentatge en sòlids inorgànics. D'aquesta manera, els carbons derivats de fangs de Lloret (FLLEP i FLLMP) altament bàsics (pH>12) són els sòlids adsorbents que presenten un percentatge en sòlids inorgànics més alt, respecte als de Cassà (FCEP i FCMP) que presenten uns valors de pH≃10, i el de Banyoles (FBTP), amb un valor de pH≃8, molt més proper a la neutralitat.
Els valors de pH després del procés d'eliminació de H_2S continuen essent bàsics, cosa que apunta la transformació del H_2S a sofre elemental com a principal mecanisme d'eliminació (Bandosz, 2002).

Comparació amb carbons actius comercials
A fi de comparar les eficàcies d'eliminació de H_2S dels sòlids adsorbents derivats de fangs, s'ha utilitzat el carbó comercial Centaur, especialment dissenyat per a l'eliminació de H_2S en EDAR, com a referència.
Comparant les capacitats d'eliminació de H_2S (X/M) obtingudes dels sòlids adsorbents derivats de fangs (25–105 mg S^{2-}/g CA) i el Centaur, aquest presenta valors relativament superiors (340 mg S^{2-}/g CA) (taula 4).
No obstant això, si es compara amb les capacitats assolides pels carbons actius comercials impregnats (Bagreev et al., 2002), llavors l'eliminació aconseguida és semblant a la dels carbons actius derivats de fangs.
A diferència dels sòlids adsorbents derivats de fangs, la capacitat d'eliminació del Centaur no queda afectada per la presència d'aigua. Aquest fet és indicatiu que el procés d'immobilització del H_2S en aquest carbó actiu és substancialment diferent del dels sòlids adsorbents derivats de fangs.
El carbó actiu comercial Centaur, amb un valor de pH_i= 7,7, després del procés d'immobilització del H_2S, presenta un valor de pH clarament àcid (taula 4), fet que apunta cap a la transformació del H_2S a H_2SO_4; per tant, el mecanisme difereix respecte als sòlids derivats de fangs.

CONCLUSIONS

Els resultats que es presenten en aquest treball mostren que els fangs excedents de les estacions depuradores són bones matèries primeres per a l'obtenció d'uns sòlids adsorbents capaços d'eliminar el H_2S, i presenten eficàcies d'eliminació semblants a les de carbons actius comercials impregnats.
Els resultats demostren que la selecció del tipus d'assecatge no influeix de manera significativa sobre la capacitat d'eliminació de H_2S (X/M). Són factors determinants les concentracions de Ca^{2+} i $Fe^{2+/3+}$ i la presència d'aigua.
El mecanisme principal per a l'eliminació del H_2S en utilitzar sòlids adsorbents derivats de fangs sembla que és l'oxidació a sofre elemental, a diferència del carbó actiu comercial, on predomina l'oxidació a H_2SO_4.

Així doncs, l'ús de fangs d'EDAR com a matèria primera per a l'obtenció de carbó actiu és una opció que cal considerar a l'hora d'escollir un sòlid adsorbent. L'ús d'aquests fangs com a adsorbents en facilita l'aprofitament i la reutilització; a més, permet l'obtenció d'energia durant el procés de transformació dels fangs per pirròlisi. Per tant, permet obtenir uns sòlids adsorbents de baix cost amb unes eficiències d'eliminació de H_2S comparables a les de molts carbons actius comercials impregnats.

Bibliografia

American Public Health Assciation, American Water Works Assciation, Water Environmental Federation. 1992. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.* 18a ed. Greenberg, A.E. Clesceri, L.S. & Eaton, A.D. Washington DC.

BAGREEV, A., BANDOSZ, T.J. 2002. A role of sodium hydroxide in the process of hydrogen sulfide adsorption/oxidation on caustic-impregnated activated carbons. *Industrial & Engineering Chemical Research*, 41, 672-679.

BAGREEV, A., BASHKOVA, S., LOCKE, D.C., BANDOSZ, T.J. 2001. Sewage sludge-derived Materials as efficient adsorbents for removal of hydrogen sulfide. *Environmental Science & Technology*, 35, 1537-1543.

BANDOSZ, T.J. 2002. On the adsorption/oxidation of hydrogen Sulfide on activated Carbons at ambient temperatures. *Journal of Colloid and Interface Science.* 246, 1-20.

BASHKOVA, S., BAGREEV, A., LOCKE, D.C., BANDOSZ, T.J. 2001. Adsorption of SO_2 on sewage sludge-derived materials. *Environmental Science & Technology, 35, 3263-3269.*

BOSCH, H., KLEEREBEZEM, G.J., MARS, P. 1976. Activated Carbon from activated sludge. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 48(3), 551-561.

CAPODAGLIO, A.G., CONTI, F., FORTINA, L., PELOSI, G., URBINI, G. 2002. Assessing the environmental impact of WWTP expansion: odour nuisance and its minimization. *Water Science Technology*, vol. 46, núm. 4-5, p. 339-346.

YAN, R., TEE LIANG, D., TSEN, L., HWA TAY, J. 2002. Kinetics and Mechanisms of H_2S Adsorption by Alkaline Activated Carbon. *Environmental. Science & Technology*, 36, 4460-4466.

LU, G.Q. 1996. Preparation and evaluation of adsorbents from waste carbonaceous materials for SOx and NOx removal. *Environmental Progress*, 15(1), 12-18.

MARTIN, M.J., BALAGUER, M.D., RIGOLA, M. 1996. Feasibility of activated carbon production from biological sludge by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_2SO_4. *Environmental Technology*, 17(6), 667-772.

METCALF & EDDY. 1991. *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse.* Mc Graw Hill Publishing Co.- Ed. Labor. Barcelona.

MIKHALOVSKY, S.V., ZAITSEV YU, P. 1997. Catalytic properties of activated carbons I. Gas-Phase oxidation of hydrogen sulphide. *Carbon,* vol. 35, núm. 9, p. 1367-1374.

WEF, 1996. *Operation of Municipal Wastewater Treatment Plants.* Vol. 1, *Manual of Practice, ASCS Manual and Report on Engineering Practice*, 5a ed., Water Environment Federation, Alexandria (EUA).