

# Electrodos de grafito para la generación de hidrógeno mediante electrólisis en disolución alcalina de un residuo orgánico: Alpechín

## Graphite electrodes for hydrogen generation in alkali electrolysis assisted by an organic waste water compound: Olive mill wastewater

L. Pérez Orosa<sup>1</sup>, M.C. García-Alegre<sup>1</sup>, E. Chinarro<sup>2</sup>, D. Guinea<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centro de Automática y Robótica CSIC. 28500 - Arganda del Rey, Madrid, España

<sup>2</sup> Instituto Cerámica y Vidrio CSIC, Calle Kelsen, 5, 28049 - Madrid, España

\* Corresponding author: laura.perez.rosa@csic.es

### Resumen

El presente trabajo analiza la aplicación de un proceso de electro-oxidación a un residuo orgánico en disolución acuosa en un medio alcalino. Los residuos orgánicos acuosos pueden ser una fuente de obtención de hidrógeno a temperatura ambiente y coste reducido frente a otros tratamientos que requieren altas temperaturas y elevados costes.

El residuo analizado es el alpechín, generado en la producción del aceite de oliva. Hasta la fecha no existe un tratamiento único capaz de reducir los contaminantes de este residuo hasta los límites permitidos por la normativa medioambiental. La generación de hidrógeno tiene cada vez mayor importancia, debido a sus múltiples aplicaciones y emisiones cero de CO<sub>2</sub>.

Se describe el dispositivo de electrólisis, un reactor de cámara única con electrodos de grafito y se analiza el porcentaje de los distintos gases generados con técnicas de cromatografía de gases y su comportamiento eléctrico mediante curvas de polarización. Finalmente, se analiza el contenido orgánico del residuo líquido del proceso de electro-oxidación.

### Abstract

Present work analyzes the application of an electro-oxidation process to organic waste water, in an alkaline medium. Organic waste water is a source to obtain hydrogen in an electrolysis process at room temperature and reduced cost, compared to current treatments that require high temperatures and costs.

The waste water analyzed is olive mill wastewater. So far, there is no a single treatment capable of reducing the contaminants of this wastewater to the limits permitted by current regulations. In addition, hydrogen generation is an increasingly relevant issue on account of its multiple applications and its zero CO<sub>2</sub> emissions.

The electrolysis reactor is described, single cavity with graphite electrodes. The gas flow generated is analyzed by gas chromatography and its electric behavior is analyzed by polarization curves. The resultant wastewater of the electro-oxidation process is also analyzed to determine the organic content.

### 1. Introducción

El alpechín se caracteriza por tener una carga orgánica alta, medida por su demanda biológica de oxígeno (DBO) o su demanda química de oxígeno (DQO), muy superior a la de otros efluentes industriales. Se trata de residuos muy contaminantes, ya que la materia orgánica oxidable consume el oxígeno de las aguas a las que se vierte e impide la vida de los peces. Por ello deben depurarse antes de su vertido.

A los vertidos de estos residuos líquidos en los cauces públicos, se les aplica la misma legislación que a cualquier otro líquido residual, como por ejemplo las aguas residuales urbanas que se tratan en las depuradoras. Se rige mediante el Real Decreto 509/1996, del 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-ley 11/1995, del 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de aguas residuales urbanas [1], Tabla 1.

Parámetro	Concentración	Concentración en alpechín <sup>1</sup>
DBO 5	25 mg/l O <sub>2</sub>	90.000 mg/l
DQO	125 mg/l O <sub>2</sub>	120.000 mg/l
Sólidos en suspensión	35 mg/l	120.000 mg/l

**Tabla 1.** Límites concentración DBO5, DQO y sólidos en suspensión.

**Table 1.** Concentration limits of DBO5, CDO and suspended solids.

<sup>1</sup>Valores referentes al método de las dos fases, la forma más utilizada de producir aceite de oliva.

Los valores de estos parámetros en el caso del alpechín son muy superiores a los permitidos, por lo que es necesario buscar tratamientos eficaces para su reducción.

### Proceso de Electro-oxidación

Los procesos electroquímicos se utilizan en el tratamiento de aguas residuales para producir una reacción química destinada a la reducción del contaminante orgánico presente en el agua. Un reactor electroquímico consta de una fuente de alimentación de corriente continua y dos electrodos, el ánodo, donde se produce la oxidación, y el cátodo, donde tiene lugar la reducción. Su principio de funcionamiento es el de la electrólisis y los parámetros claves son: 1) tipo de reactor, 2) material aplicación de este proceso al tratamiento de aguas

de electrodos, y 3) potencial de operación. La aplicación de este proceso al tratamiento de aguas residuales se puede realizar con diferentes técnicas: electrocoagulación, electro-floculación, electro-deposición y electro-oxidación, siendo esta última la más relevante.

La electro-oxidación es un proceso de oxidación avanzada (AOPs), cuya característica principal es la operación en condiciones ambiente de presión y temperatura, que implica la formación de radicales hidroxilo ( $\cdot$ ), de potencial de oxidación ( $E=2,8$  voltios) muy superior al de otros oxidantes tradicionales capaces de degradar compuestos difícilmente biodegradables o refractarios. Los AOPs combinan diferentes técnicas para la generación de radicales hidroxilo como la ozonización, procesos electroquímicos, procesos fentón, cavitación hidrodinámica y acústica, fotocátalisis heterogénea, etc. [2].

El proceso básico subyacente es la oxidación total (o mineralización) o la oxidación parcial (conversión de la materia orgánica en compuestos más fácilmente degradables y menos contaminantes) de la materia orgánica mediante corriente eléctrica.

**2. Material y método**

Un esquema del reactor o electrolizador utilizado se muestra en la Figura 1, con sus componentes y dispositivos auxiliares.

El sistema consta de un reactor de cámara única (1), alternativo al patentado [3], cuya peculiaridad es que no necesita membrana o diafragma, por lo que se reducen considerablemente los costes de fabricación. Está formado por un cuerpo cilíndrico hueco con dos tapas, unidas al cilindro mediante tornillos que garantizan estanqueidad. En la zona superior de la tapa, en el interior del cilindro, se sitúan dos electrodos de caras planas (2), actuando como ánodo y cátodo, a una distancia de 1 milímetro. Para ensamblar los electrodos y la correspondiente tapa se utiliza un tornillo hueco, que realiza una doble función, la distribución del fluido de recirculación y la conexión con el polo positivo de la fuente de alimentación.

El reactor dispone de varias conexiones, de entrada/salida de los fluidos. Dos para la entrada y salida de la disolución (3), otra para la salida de los gases generados en el interior del reactor (4) y la cuarta para la introducción de argón para expulsar el aire o gases remanentes en el reactor.

La disolución (5) está compuesta por el residuo líquido, agua desmineralizada (si es necesaria) y el agente alcalino. El álcali se incorpora para aumentar la conductividad eléctrica. Por lo tanto, la disolución final debe tener un pH básico alto ( $pH>13$ ).

La bomba de recirculación auxiliar (6) mueve la disolución electrolítica, favoreciendo el desprendimiento de las burbujas que se adhieren a las superficies de los electrodos, aumentando la eficiencia del sistema y reduciendo costes

energéticos. Todas las conexiones (7) están provistas de una válvula de cierre/apertura.

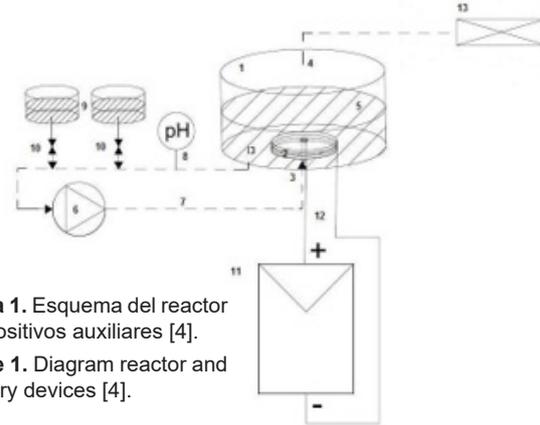


Figura 1. Esquema del reactor y dispositivos auxiliares [4].

Figure 1. Diagram reactor and auxiliary devices [4].

El pH de la disolución se controla mediante un medidor digital (8). El residuo líquido y el agente alcalino se encuentran en dos depósitos (9), conectados al circuito mediante conductos provistos de válvulas (10). Esto permite variar el pH de la disolución, durante la operación.

El reactor se conecta a una fuente de alimentación externa, con preferencia a una fuente de energía renovable (11), para aplicar un voltaje a los electrodos.

Los gases generados (4) se analizan, en tiempo real, mediante un cromatógrafo de gases con detector TCD (Thermal Conductivity Detector) (13). El tiempo de operación es de 24 horas, extrayéndose al inicio y al final de la experimentación una muestra de la disolución [4].

El níquel, el aluminio y el cobalto son los materiales de electrodo más utilizados en la electrólisis alcalina, por su buena resistencia a la corrosión, estabilidad química y coste reducido. Además de estos materiales, existen numerosas combinaciones tanto metálicas como con carbono.

La selección del material de electrodos se realiza en función de tres parámetros: 1) resistencia a la corrosión, 2) conductividad eléctrica y 3) coste. También hay que analizar la aplicación y alcanzar un compromiso entre el coste y la resistividad del material del electrodo [5].

Estudios previos han permitido determinar el tipo de electrodo que mejores resultados ofrece, siendo estos de grafito con sección circular dispuestos perpendicularmente al eje de entrada de la disolución, Figura 2. Los electrodos de grafito tienen una alta superficie específica que favorece las reacciones.

Los electrodos metálicos generan una intensidad mayor, produciendo un mayor caudal pero también un porcentaje mayor de oxígeno, desechado en reactores de cámara única [4].

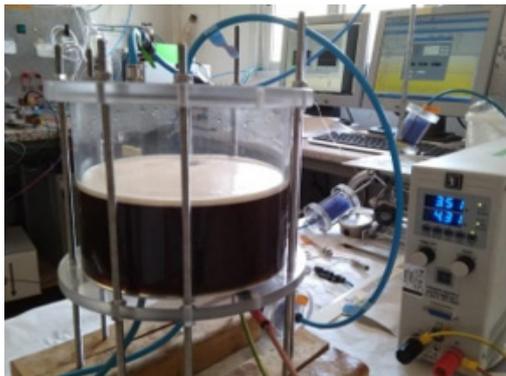


Figura 2. Electrodos de grafito. Figure 2. Graphite electrodes.

En este proceso de electro-oxidación se consiguen dos efectos: 1) generación de hidrógeno, que se puede almacenar o utilizar para generar energía, y simultáneamente, 2) reducción del nivel contaminante del residuo orgánico líquido.

**Procedimiento**

Se realizan distintos ensayos variando la molaridad del álcali (KOH) y el % en volumen de alpechín en la disolución para analizar que combinación ofrece mejores resultados, midiendo el volumen de hidrógeno generado y la reducción de los parámetros físico-químicos DQO y DBO.



**Figura 3.** Disolución de alpechín en el reactor de cámara única.  
**Figure 3.** Olive mill wastewater solution in the reactor.

Una vez introducida la disolución se expulsa el aire introduciendo un gas inerte (argón) que lo desplace. El argón no influye en las medidas de los porcentajes ya que se trata del gas portador utilizado por el cromatógrafo.

Antes de iniciar el proceso de electrólisis se realizan medidas de voltaje-intensidad (curva V-I), para determinar el valor mínimo del potencial de operación necesario para propiciar las reacciones en la muestra (2,5-3,5 voltios).

La medida del caudal de gases generados se realiza al inicio y final de los ensayos. Tras la medida del caudal inicial, se inicia el proceso de electrólisis y se conecta la salida de gases del reactor al cromatógrafo.

**3. Resultados**

Los resultados se valoran en función de: 1) la pureza y 2) caudal del hidrógeno generado y 3) la disminución de la concentración de materia orgánica en el residuo líquido.

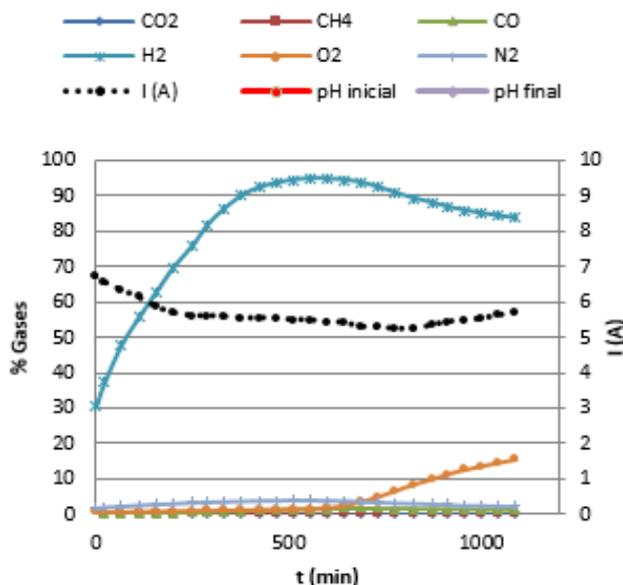
**Generación de hidrógeno**

En las Figuras 4 y 5 se muestran los porcentajes de gases generados en dos ensayos realizados con disoluciones de alpechín en un medio alcalino, a distintas concentraciones y voltaje entre electrodos.

En el ensayo con una disolución al 23,4% en volumen de alpechín y concentración 3M de hidróxido potásico (KOH), Figura 4, se observa un porcentaje alto de hidrógeno (superior al 90%). A partir de los 600 minutos el porcentaje de oxígeno se eleva al 17%,

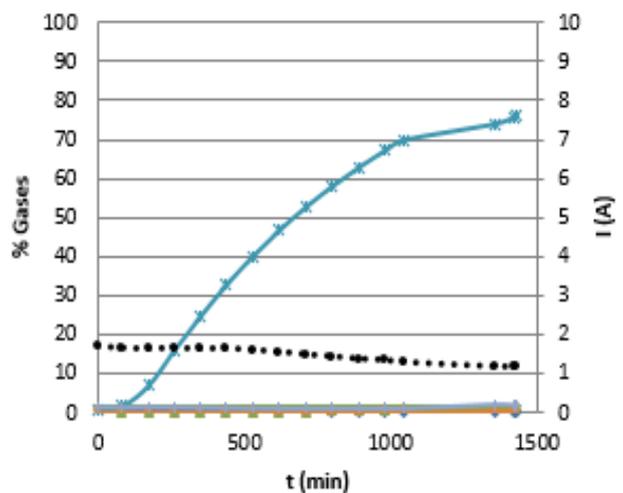
por lo que habría que detener el ensayo si se quiere obtener hidrógeno de alta pureza. En ese período se ha generado hidrógeno con mínima presencia de gases no deseados.

En sucesivos ensayos se incrementa el porcentaje en volumen de alpechín y se disminuye la molaridad del hidróxido potásico, obteniéndose mejores resultados respecto a la pureza del hidrógeno generado. El ensayo con la disolución al 75% en volumen de alpechín e hidróxido potásico 0,5M, Figura 5, muestra una generación prácticamente nula de gases no deseados, sin embargo el porcentaje de hidrógeno es inferior, correspondiendo a valores de intensidad de corriente más bajos.



**Figura 4.** Evolución temporal del porcentaje de gases generado con una disolución de alpechín al 23,4 % en volumen e hidróxido potásico 3M con potencial entre electrodos de 3,5 V.

**Figure 4.** Temporal evolution of gases percentage generated with a 23.4% volume solution of olive mill wastewater and 3M potassium hydroxide with 3,5 V of potential between electrodes.

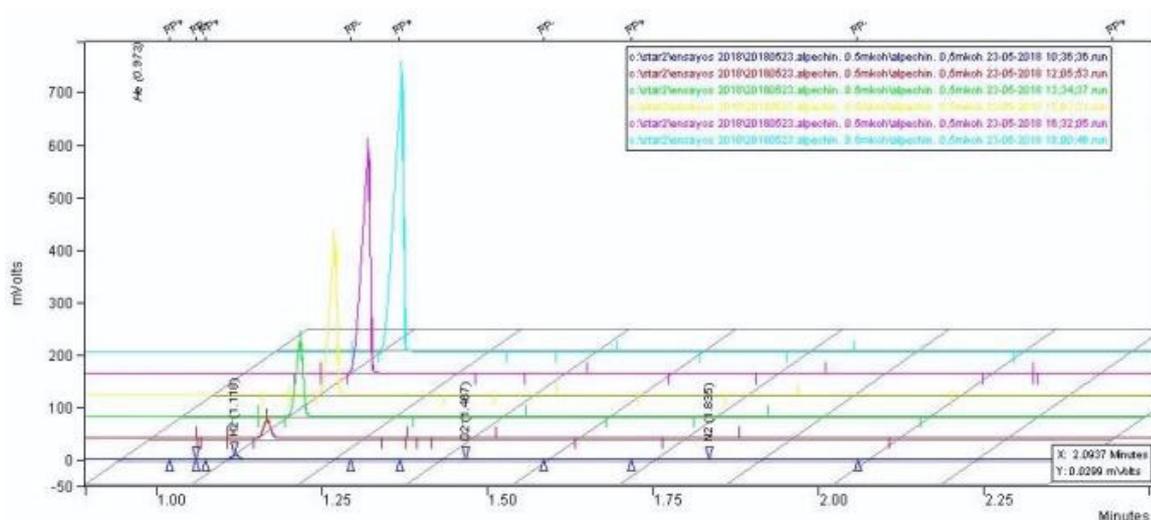


**Figura 5.** Evolución temporal del porcentaje de gases generado con una disolución de alpechín al 75 % en volumen e hidróxido potásico 0,5 M con potencial entre electrodos de 3 V.

**Figure 5.** Temporal evolution of gases percentage generated with a 75% volume solution of olive mill wastewater and 0.5 M potassium hydroxide with 3V of potential between electrodes.

En la Figura 6 se muestra un cromatograma de los gases generados a lo largo de tres horas en el ensayo con una disolución de alpechín al 75% en volumen e hidróxido potásico 0,5 M.

Se aprecia claramente el incremento del hidrógeno con el tiempo y la ausencia de otros gases.



**Figura 6.** Cromatograma en distintos instantes del ensayo de electrólisis con una disolución de alpechín al 75% en volumen e hidróxido potásico 0,5 M.

**Figure 6.** Chromatogram at different moments of the electrolysis test with a 75% volume solution of olive mill wastewater and 0.5 M potassium hydroxide.

**Caudal de gases generados**

Un aspecto relevante del proceso de electrólisis es el caudal de gases generado durante el ensayo. El caudal se mide al inicio y final de cada ensayo, siendo siempre inferior cuando finaliza el ensayo, ya que se va consumiendo tanto el hidróxido potásico como los componentes orgánicos, reduciéndose las reacciones. El caudal es directamente proporcional a la intensidad de la corriente.

El mayor caudal de gases generados se obtiene con la disolución alcalina al 23,4% en volumen de alpechín, Tabla 2.

En el ensayo de electrólisis con la disolución alcalina al 75% en volumen de alpechín, el caudal es bajo, pues al ser el único gas generado, no se pudo expulsar el argón del interior del electrolizador. La intensidad no supera los dos amperios durante el ensayo, Figura 5.

Ensayo	Qi (l/h)	Qf (l/h)
Alpechín 23,4%	3,34	2,91
Alpechín 75%	1,54	0,52

**Tabla 2.** Caudal inicial (Qi) y final (Qf) de los gases generados en la electrólisis alcalina de alpechín.

**Table 2.** Initial (Qi) and final (Qf) flow of the gases generated in the olive mill wastewater alkaline electrolysis.

**Reducción contenido orgánico**

En la Tabla 3 se muestra la reducción del contenido de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) al inicio y al final de varios ensayos de electrólisis de disoluciones alcalinas de alpechín.

En todos los ensayos aparece una reducción de la DQO, que no es suficiente para su vertido a la red de alcantarillado, de acuerdo con la normativa vigente. La DQO inicial presenta valores muy altos

y la reducción que se consigue con el proceso de electro-oxidación es baja. Este resultado ya se esperaba, pues hasta el momento se requiere más de un proceso para eliminar todos los contaminantes orgánicos del alpechín.

Ensayo	Muestra	DQO (mg/l O <sub>2</sub> )	Carbonatos (mg CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /l)
1	t=0 h	40350	36905
	t=24 h	31000	33185
2	t=0 h	49100	65110
	t=24 h	25000	58209
3	t=0 h	70800	25204
	t=24 h	43700	27004
4	t=0 h	67500	16502
	t=24 h	43700	13202
5	t=0 h	102400	11402
	t=24 h	85700	4501
6	t=0 h	163150	7201
	t=24 h	148700	12002
7	t=0 h	145300	18603
	t=24 h	134200	16202
8	t=0 h	151850	14202
	t=24 h	143500	11402

**Tabla 3.** Valores de DQO y carbonatos al inicio y fin de los ensayos [4].

**Table 3.** COD and carbonate values at the beginning and end of the tests [4].

Cuando no se genera oxígeno durante el ensayo, es porque se está recombinando con otros componentes de los residuos orgánicos formando carbonatos, nitratos o fosfatos. Esto explica los valores obtenidos de carbonatos. Dependiendo de las condiciones del ensayo y de la concentración del compuesto orgánico

(alpechín) se forman o se consumen carbonatos, nitratos o fosfatos, sin que aparezca un patrón claro de las reacciones.

#### 4. Conclusiones

Se puede concluir que el proceso de electro-oxidación de una disolución de alpechín en un medio alcalino, genera hidrógeno produciéndose una valorización del residuo y simultáneamente una reducción de su contenido orgánico, disminuyendo así su capacidad contaminante. Sin embargo, este proceso de electro-oxidación no puede ser el único proceso a realizar para conseguir la reducción requerida de la DQO en los alpechines, pues no se alcanzan los límites permitidos para su vertido.

El proceso de electro-oxidación se muestra como una técnica prometedora para la generación de hidrógeno con porcentajes muy bajos de producción de otros gases (oxígeno, nitrógeno, CO, CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>), en condiciones medioambientales. Se requiere una investigación más extensa para aumentar en el volumen de gases generados, por ejemplo, aumentando la temperatura inicial de la muestra, aunque esto aumente el deterioro de los electrodos o utilizando electrodos con muy alta densidad superficial, lo cual incrementaría la intensidad.

La industrialización del método de valorización aquí propuesto, mediante aportes energéticos provenientes de energía renovable solar o eólica, ofrece un enorme potencial económico y medioambiental, al ser España el primer productor de aceite de oliva y generar, en consecuencia, grandes cantidades de este residuo orgánico.

#### 5. Agradecimientos

El presente trabajo está parcialmente financiado por los proyectos de investigación: "Seguridad de vehículos para una movilidad inteligente, sostenible, segura e integradora" (SEGVAUTO 4.0), Comunidad de Madrid, P2018/EMT-4362-CM; "Hidrógeno Solar para Autonomía de Drones" (DRONGENO), MICIU\_FEDER Retos Colaboración 2017, RTC-2017-6631-3 y Red de Pilas de Combustible para un Futuro Sostenible (REPICOMES), ENE2017-90932-REDT. Laura Pérez Orosa agradece la ayuda recibida de la Fundación para la Investigación y Desarrollo de Energías Alternativas para la realización del Trabajo Final de Máster.

#### 6. Bibliografía

[1] Real Decreto 509/1996, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas.

[2] Departamento de Química Analítica e Ingeniería Química. Universidad de Alcalá. (2010). Tratamiento electroquímico de aguas residuales. <http://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2010/09/17/131491>

[3] Guinea Díaz, D, García Fierro, J, L, Navarro Rufino, M, Jurado Egea, J, R, Rodríguez, Rodríguez, H, R. (2006).

WO2008056012A1. Concedida, Madrid: Oficina Española de Patentes y Marcas.

[4] Pérez Orosa, L, García-Alegre Sánchez, M, Martín de los Santos, E. Generación de hidrógeno a partir de alpechín en un medio alcalino (2018). Universidad Internacional Menéndez Pelayo, Trabajo Fin de Máster.

[5] Martín de los Santos, E, Guinea Díaz, D, García-Alegre Sánchez, M. Reactor de Cámara única para la generación de hidrógeno a partir de residuos orgánicos (2017). Universidad Internacional Menéndez Pelayo, Tesis Doctoral.