

Mejoras en la digestión anaerobia de lodos biológicos provenientes de industrias productoras de celulosa mediante el uso de pre tratamiento térmico

N. Goycochea, L. Borges, E. Castelló, L. Borzacconi¹

Grupo de Investigación Bioproa, Facultad de Ingeniería, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay

¹ lilianab@fing.edu.uy

Highlights

- Se estudió la digestión anaeróbica de lodos biológico de una planta productora de celulosa.
- Se utilizó pre-tratamientos térmicos a diferentes temperaturas.
- El pre-tratamiento térmico aumenta los rendimientos de metano y biodegradabilidad.

Keywords: Digestión anaerobia; Pre-tratamiento térmico; Lodo biológico; Industria de celulosa; Metano.

Resumen (up to 200 words)

En el presente trabajo se evaluó la alternativa de realizar una digestión anaerobia para el tratamiento de los lodos biológicos generados en los sistemas de tratamiento de efluentes de una planta productora de celulosa (UPM), con el fin de generar biogás para la generación de energía y un residuo de disposición más sencilla además de esterilizado. Se buscó determinar experimentalmente la mejora que se podría dar en dicha digestión mediante el uso de un pre tratamiento térmico, el cual es una tecnología muy extendida para mejorar las producciones de biogás en digestores anaerobios de lodos cloacales. Los parámetros claves para un pre tratamiento térmico son la temperatura y el tiempo, son muy usados en reactores de escala real un rango de 140 a 160 °C y tiempos de 15 a 60 min generalmente. Se logró apreciar mejoras de hasta un 158 % del "Potencial de Biometanización" (*BMP*) de los lodos biológicos con tratamiento térmico respecto a los que no se les realizó ningún tratamiento y 255 % de mejora en la biodegradabilidad según el consumo de sólidos volátiles.

Introducción

La valorización energética de los lodos biológicos generados en los sistemas de lodos activados mediante la digestión anaerobia es una alternativa aceptada a nivel mundial pero que aún tiene desafíos tecnológicos a resolver. El pre-tratamiento térmico es una tecnología ampliamente utilizada para mejorar la biodegradabilidad de lodos biológicos, particularmente en aquellos provenientes de sistemas de tratamiento de aguas cloacales. Sin embargo, los lodos provenientes de plantas de tratamiento de efluentes (PTE) de industrias productoras de celulosa tienen diferente composición, con mayores cantidades de celulosa y hemicelulosa según lo descrito por T. Meyer et al. (2014), lo que podría afectar la efectividad de este pre-tratamiento. En particular, resulta interesante observar que en bibliografía se encuentra que algunos compuestos inhibidores resultantes del pre-tratamiento térmico de lodos, se pueden obtener también de la degradación de hemicelulosas en estas condiciones (S. Bayr et al. (2013); C. A. Wilson et al. (2009)). Por esto, resulta interesante estudiar el efecto del pre-tratamiento térmico en lodos provenientes de PTE de industrias productoras de celulosa.

Para el diseño del tratamiento térmico dos parámetros claves son la temperatura y el tiempo de exposición del lodo. Para el tratamiento de lodos cloacales, los parámetros temperatura y tiempo comúnmente estudiados están en los rangos de 120 a 200 °C y de 15 a 60 min (S. I. Perez et al. (2017); C. A. Wilson et al. (2009)). Existen trabajos a escala laboratorio en los cuales se utiliza lodo secundario proveniente de industrias productoras de papel y celulosa, ejemplo de esto son las publicaciones de T. Meyer et al. (2014), M. Kamali et al. (2016) y A. Karlsson et al. (2011),

también se tienen como ejemplo de trabajos que se evalúan la utilización de pre-tratamientos sobre el residuo mencionado los publicados por N. Wood et al. (2009), X. M. Huang (2015), S. Bayr et al. (2013) y A. Elliot et al. (2007). A partir de dichas publicaciones, se logra concluir que el valor típico del BMP para un lodo biológico proveniente de la PTE de una industria productora de celulosa por el proceso Kraft se encuentra en un rango de 50 a 100 Nm³/tonne_{SV}, el cual resulta pequeño en comparación a lodos cloacales.

Este trabajo tiene como objetivo evaluar el efecto del pre-tratamiento en la biodegradabilidad anaerobia y potencial de metanización de lodos biológicos provenientes del reactor de lodos activados del sistema de tratamiento de efluentes de una industria de producción de celulosa en Uruguay. Se estudia el efecto del pre-tratamiento térmico en batch a 140 °C y 165 °C durante un tiempo de 45 minutos en cada caso sobre el BMP y la biodegradabilidad anaerobia de los lodos.

Materiales y métodos

Sustrato e inóculo utilizado

Se utilizó como sustrato biomasa del sistema de lodos activados utilizado para el tratamiento del agua residual generada en una planta de producción de celulosa ubicada en Uruguay. La biomasa purgada del sistema es centrifugada y luego secada a alta temperatura (aproximadamente a 150 °C) en la propia planta industrial. El muestreo de biomasa se realizó en dos puntos: luego de ser centrifugada (S1) y luego de ser secada a alta temperatura (S2). Se determinaron por triplicado los sólidos volátiles (SV) y totales (ST), según método descrito en el “Standard Methods for examination of water and wastewater” de E.W. Rice et al. (2012).

Se utilizó como inóculo biomasa proveniente de una laguna anaerobia utilizada para el tratamiento de efluente de frigorífico. Este lodo fue agotado (4 días a 37 °C) para eliminar la materia orgánica remanente. Se determinó su actividad acetoclástica mediante el método descrito en M. Soto et al. (1993), obteniendo un valor de 0,20 gDQO/(gSV.d).

Pre-tratamiento térmico

Se realizó un pre tratamiento térmico al sustrato S2 para lo cual se utilizó un reactor marca Parr® de 2 L operado en modalidad batch que permite trabajar a alta presión y temperatura. Las condiciones ensayadas fueron: 140 °C (T1) y 165 °C (T2) durante un tiempo de 45 minutos en cada caso.

Ensayos de Potencial de Biometanización

Para la determinación del BMP de cada uno de los sustratos en cada una de las condiciones ensayadas se utilizó el equipo AMPTSII (Bioprocess Control AB, Sweden). Los ensayos se realizaron por triplicado en viales de vidrio de 580 mL con 300 mL de volumen útil. En cada vial se cargan aproximadamente 1,3 g SV de sustrato y el inóculo necesario para obtener una realización de 0,5 g/g de SV entre sustrato e inóculo. El volumen de trabajo se completó con solución buffer y de nutrientes de acuerdo con lo sugerido en Angelidaki et al. (2009). Cada vial fue purgado durante 1 min con N₂. Los viales fueron incubados a 37 °C con agitación intermitente (60 s / 300 s). El gas producido, luego de pasar por la unidad de absorción de CO₂ incluida en el equipo, se registra en línea cada 8 NmL. Se realizaron también ensayos con inóculo pero sin sustrato en las mismas condiciones descritas con el objetivo de determinar la producción de metano por el inóculo y sustraerla de la producción obtenida en los ensayos con sustrato. Los ensayos se continuaron hasta que durante 3 días no se detectara producción de gas. Al finalizar los ensayos se determinó, para cada vial, SV y demanda química de oxígeno (DQO) en el sobrenadante según E.W. Rice et al. (2012).

Parámetros determinados

Los parámetros calculados en base a los análisis realizados se muestran en las ecuaciones que se listan a continuación.

Potencial de Biometanización (BMP)

$$BMP \left(\frac{\text{mL } CH_4 \text{ a PTN}}{\text{gSV agregados}} \right) = \frac{(CH_4 - CH_{4\text{blanco}P} \cdot \frac{m_{\text{inóculo}_{\text{sustrato}}}}{m_{\text{inóculo}_{\text{blanco}P}}})}{m_{\text{sustrato}} \cdot [SV]_{\text{sustrato}}} \quad (1)$$

Biodegradabilidad según producción de metano (BD_{CH_4})

$$BD_{CH_4} = \frac{(CH_4 - CH_{4\text{blanco}P})}{m_{\text{sustrato}} \cdot [SV]_{\text{sustrato}} \cdot 1,42 \frac{\text{gDQO}}{\text{gSV}} \cdot 350 \frac{\text{mLN}_{CH_4}}{\text{gDQO}}} \quad (2)$$

Biodegradabilidad según consumo de SV (BD_{SV})

$$BD_{SV} = \frac{([SV]_{\text{inicial Sustrato}} \cdot m_{\text{sustrato}} + [SV]_{\text{inóculo}} \cdot m_{\text{inóculo}} - m_{SSV_{\text{final}}}) - ([SV]_{\text{inóculoBlanco}} \cdot m_{\text{inóculoBlanco}} - m_{SSV_{\text{finalBlanco}}})_{\text{Promedio}}}{[SV]_{\text{inicial Sustrato}} \cdot m_{\text{sustrato}}} \quad (3)$$

Donde:

CH_4 : NmL acumulados al final del ensayo; $CH_{4, \text{BLANCO}P}$: NmL promedio acumulados en el blanco al final del ensayo; m_{SUSTRATO} : g de sustrato agregados en cada vial; $[SV]_{\text{SUSTRATO}}$: concentración de SV del sustrato; $m_{\text{inóculo}_{\text{SUSTRATO}}}$: g de inóculo agregados en cada vial; $m_{\text{inóculo}_{\text{blanco}P}}$: g promedio de inóculo agregados en el blanco; $[SV]_{\text{inicial SUSTRATO}}$: concentración de SV del sustrato al inicio experiencia; $[SV]_{\text{inóculo}}$: concentración de SV del inoculo; $m_{\text{inóculo}}$: g de inóculo agregados en cada vial; $m_{\text{inóculoBlanco}}$: g de inóculo agregados en el blanco; $m_{SSV_{\text{final}}}$: g de SSV al final del ensayo; $m_{SSV_{\text{final Blanco}}}$: g de SSV al final del ensayo para los blancos; $[SV]_{\text{inóculoBlanco}}$: concentración de SV del inoculo en el blanco.

Resultados y Discusión

Pre-tratamiento térmico

La muestra S2 fue mantenida durante 45 min a 140 °C y 165 °C (T1 y T2). En la **figura 1** se observan los cambios de coloración que tuvo la muestra luego de ambos tratamientos.

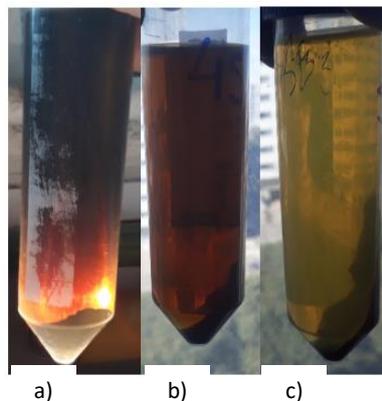


Figura 1 a) S2 tratada a 165 °C, b) S2 tratada a 140 °C, c) S2 sin tratar.

Se determinó por triplicado el DQO soluble y DQO total (calculado en base a los gSV y la relación 1,42 gDQO/gSV) en cada una de las muestras y los resultados se muestran en la **tabla 1**.

Tabla 1 DQO soluble y total promedio para la muestra S2 antes y luego de cada uno de los tratamientos.

Muestra	DQO tot (mg/L)	DQO soluble (mg/L)	%Soluble
S2	15790	5923	38%
S2 a 140 °C	17878	8629	48%
S2 a 165 °C	13944	10164	73%

Se observa que los valores de DQO soluble, como era de esperar, son mayores en las muestras de mayor coloración que corresponden a los pre-tratamientos a mayor temperatura.

Potencial de Biometanización y Biodegradabilidad

En la **figura 2** se observa el volumen acumulado producido para cada una de las muestras a lo largo del tiempo. En la **tabla 2** se muestran los valores promedio de BMP y biodegradabilidad obtenidos para las tres réplicas realizadas de cada sustrato y cada tratamiento. Se realizó una verificación del cierre de los balances de DQO para cada experiencia utilizándose los valores de DQO de los sobrenadantes, verificándose cierres mayores al 90% (datos no mostrados).

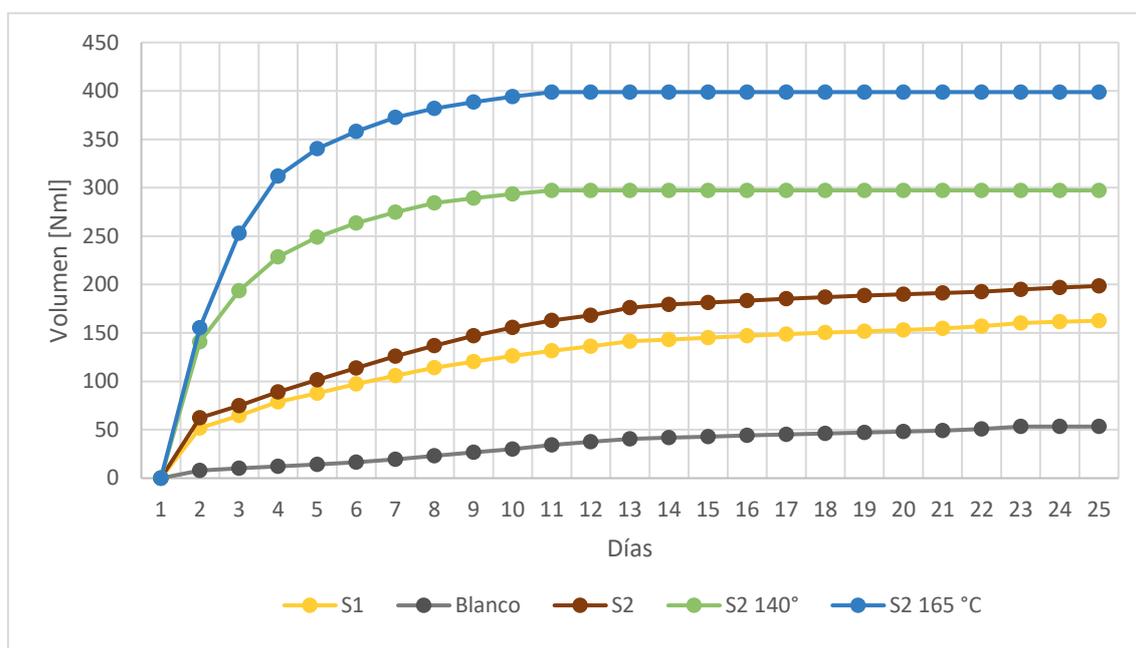


Figura 2 Promedio para cada condición de la producción de metano acumulada a lo largo del tiempo en condiciones normales

Tabla 2 Resultado obtenido de BMP y biodegradabilidad

	BMP(NmL/gSVsustrato)		Biodegradabilidad según la producción de CH ₄ (%)		Biodegradabilidad según consumo de SV (%)	
	Valor Promedio	Desviación Estándar	Valor Promedio	Desviación Estándar	Valor Promedio	Desviación Estándar
S1	85	25	17 %	5 %	21 %	6 %
S2	93	24	19 %	5 %	18 %	7 %
S2_140°C	187	18	38 %	4 %	60 %	5 %
S2_165°C	241	14	48 %	3 %	65 %	5 %

Los resultados obtenidos muestran que la producción de metano es mayor a medida que aumenta la temperatura de tratamiento previo para los rangos de temperaturas estudiados. De la **figura 2** se observa que los ensayos de las muestras tratadas llegaron a la meseta de producción antes que

las muestras sin tratar. De cualquier manera, todas las muestras tratadas se siguieron hasta el día 22 (no se muestran los resultados en el gráfico) verificándose que el aumento en la producción de metano fue menor a 8 NmL (umbral de medición del equipo). Esto podría deberse a que la materia orgánica está más disponible en esos casos y se consume con mayor velocidad. Se descarta la posibilidad de que sea debido al inóculo utilizado ya que se repitió el ensayo con otro inóculo y se obtuvieron resultados similares. Se observa que los valores de biodegradabilidad de ambos sustratos sin tratar fueron muy similares, por lo tanto se descarta que el secado del lodo realizado en la planta aporte beneficios en el aumento en la producción de metano.

Se observan valores de desviación altos para las muestras sin tratar, por lo cual, se evaluaron las posibles fuentes de incertidumbre para los parámetros cuantificados y se decidió efectuarse un análisis de sensibilidad (datos no mostrados). Esto logro demostrar la importancia del tiempo de secado total en la cuantificación de los sólidos suspendidos volátiles para la posterior determinación de la biodegradabilidad según el consumo de SV, además de que los mayores efectos de los posibles apartamientos analizados lo sufren las muestras con menor producción de metano, siendo estas las muestras sin pre tratar.

Conclusiones

Los pre tratamientos térmicos aplicados logran un aumento de la solubilización de la materia orgánica del residuo biológico, tanto la biodegradabilidad como el BMP muestran aumentos significativos en relación a dichos parámetros para las muestras sin tratar, por ejemplo la biodegradabilidad según el consumo de SV aumenta 310% si se compara la muestra S2 tratada a 165 °C con relación a la muestra sin tratar.

Comparando con los porcentajes de aumentos reportados para lodos secundarios de tratamiento de cloacales se puede afirmar que los obtenidos para las industrias de celulosa son mayores, pudiéndose deber esto a las composiciones distintas de ambos, lo cual además ocasiona valores diferentes de BMP.

El secado del lodo secundario (muestra S2) no aportó ningún beneficio significativo a los parámetros evaluados comparado a la muestra sin secar (muestra S1).

Referencias

- T. Meyer and E. A. Edwards, "Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastewater and sludge," *Water Res.*, vol. 65, pp. 321–349, 2014.
- N. Wood, H. Tran, and E. Master, "Pretreatment of pulp mill secondary sludge for high-rate anaerobic conversion to biogas," *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 23, pp. 5729–5735, 2009.
- M. Kamali, T. Gameiro, M. E. V. Costa, and I. Capela, "Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastes - An overview of the developments and improvement opportunities," *Chem. Eng. J.*, vol. 298, no. January 2018, pp. 162–182, 2016.
- A. Karlsson, X. Bin Truong, J. Gustavsson, B. H. Svensson, F. Nilsson, and J. Ejlertsson, "Anaerobic treatment of activated sludge from Swedish pulp and paper mills - Biogas production potential and limitations," *Environ. Technol.*, vol. 32, no. 14, pp. 1559–1571, 2011.
- X. M. Huang, "Enhancing Anaerobic Digestion of Pulp and Paper Mill Biosludge using Thermal Treatment in a Bench-scale System," p. 115, 2015.
- S. Bayr, P. Kaparaju, and J. Rintala, "Screening pretreatment methods to enhance thermophilic anaerobic digestion of pulp and paper mill wastewater treatment secondary sludge," *Chem. Eng. J.*, vol. 223, pp. 479–486, 2013.
- D. por and S. Isabel Pérez Elvira, "TESIS DOCTORAL: THERMAL HYDROLYSIS PRE-TREATMENT TO ENHANCE ANAEROBIC DIGESTION OF WASTE ACTIVATED SLUDGE. OPTIMIZATION OF OPERATING CONDITIONS AND EVALUATION OF ALTERNATIVE SCHEMES."
- C. A. Wilson and J. T. Novak, "Hydrolysis of macromolecular components of primary and secondary wastewater sludge by thermal hydrolytic pretreatment," *Water Res.*, vol. 43, no. 18, pp. 4489–4498, 2009.
- A. T. Submitted *et al.*, "Influence of Temperature Phased Anaerobic Digestion on Stabilization of Municipal Wastewater Sludge a Thesis Submitted in Partial Fulfillment of," no. December, 2018.

E.W. Rice, R.B. Baird, A.D. Eaton, L.S. Clesceri, Standard Methods for examination of water and wastewater. 22nd ed. Washington: American Public Health Association; 2012, 1360 pp. ISBN 978-087553-013-0

Angelidaki, I.Alves.M., Bolzonella, D.Borzacconi ,L.Campos, J.L.Guwy, A.J.Kalyuzhnyi, “Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: A proposed protocol for batch assays,” *Water Sci. Technol.*, vol. 59, no. 5, pp. 927–934, 2009.

J. T. Keränen and E. A. Retulainen, “Changing Quality of Recycled Fiber Material. Part 1. Factors Affecting the Quality and an Approach for Characterisation of the Strength Potential,” *BioResources*, vol. 11, no. 4, pp. 10625–10653, 2016.

A. Elliott and T. Mahmood, “Pretreatment technologies for advancing anaerobic digestion of pulp and paper biotreatment residues,” *Water Res.*, vol. 41, no. 19, pp. 4273–4286, 2007.

Soto, M., Méndez, R., Lema, J.M. (1993). Methanogenic and non-methanogenic activity tests. Theoretical basis and experimental set up, *Wat.Res.*, vol.27, no8, pp. 1361-1376.