

ESTUDI DE L'EFICÀCIA DEL PROCÉS DE CONTACTE ANAEROBI APLICAT A LA DEPURACIÓ DE L'AIGUA RESIDUAL D'UNA INDÚSTRIA AGRO-ALIMENTÀRIA.

II. EXPERIMENTS A L'INTERVAL TERMÒFIL DE TEMPERATURA

T. Vicent¹ i J.M. Paris

Divisió d'Enginyeria Química. Departament de Química (UAB).

¹ Adreça actual: Divisió de Química. Col·legi Universitari de Girona (UAB). Hospital, 6. 17071 - Girona.

RESUM

Presentem els resultats obtinguts en l'aplicació del procés de contacte anaerobi a la depuració de l'aigua residual d'una indústria d'extracció de proteïna de la userda. L'estudi es realitza a l'interval termòfil de temperatura (55 °C) tractant una aigua residual mitjanament carregada (DQO: 30.000 mg O₂.l⁻¹) i temps de retenció entre 50 i 10 dies. Es comença alimentant una dissolució de glucosa i nutrients, posteriorment mescles de glucosa i aigua residual i finalment sols aigua residual. S'obté una depuració màxima de 92,7 % i una productivitat de gas de fins 1,1 m³_G.m⁻³_D.d⁻¹. Mitjançant un tractament dels resultats obtinguts és possible d'obtenir relacions que permeten conèixer per a una càrrega volumètrica d'entrada determinada, la càrrega volumètrica que es pot eliminar i, en funció d'aquesta, preveure els volums de gas i metà produïts.

RESUMEN

Se presentan los resultados obtenidos en la aplicación del proceso de contacto anaerobio a la depuración del agua residual de una industria de extracción de proteína de la alfalfa. El estudio se realiza en el intervalo termófilo (55 °C) tratando un agua residual medianamente cargada (DQO: 30.000 mg O₂.l⁻¹) y tiempo de residencia entre 50 y 10 días. Se comienza alimentando una disolución de glucosa y nutrientes, posteriormente mezclas de glucosa y agua residual, y finalmente sólo agua residual. Se obtiene una depuración máxima del 92,7 % y una productividad de gas de hasta 1,1 m³_G.m⁻³_D.d⁻¹. Mediante un tratamiento de los resultados obtenidos es posible obtener relaciones que permitan conocer para una carga volumétrica de entrada determinada, la carga volumétrica que se puede eliminar y, en función de ésta, preveer los volúmenes de gas y metano producidos.

ABSTRACT

This paper deals with the application of the anaerobic contact process to the treatment of a wastewater from an alfalfa-processing plant. Results are reported in thermophilic

experiments (55 °C) when a medium-strength wastewater (COD: 30.000 mg.O₂.l⁻¹) has been digested with hydraulic retention times ranging from 50 to 10 days. A nutrients-rich glucose solution has been added to the feed gradually increasing its proportion until total substitution of the synthetic feed. Maximum COD removal of 92,7 % and gas production rates up to 1, 1 m³.m⁻³.d⁻¹ have been obtained. Results permit to obtain some useful relationship to foresee the expected organic matter removal and the methane production for a certain loading rate.

Key words: Anaerobic digestion, contact process, industrial wastewater, inocula, methanisation, thermophilic.

INTRODUCCIÓ

Durant els últims anys el terme «termòfil» ha estat restringit als organismes que poden créixer i/o formar productes a temperatures al voltant de 65 °C. El 1953, Allen descriu almenys sis diferents espècies del tipus *Bacillus* com a termòfils. No obstant, Gibson i Gordon el 1975 classifiquen *B. coagulans*, que té una temperatura màxima de creixement per sota de 65 °C, com a «termotolerant». El creixement o formació de productes a aquesta temperatura és normalment utilitzat per a distingir els organismes termòfils dels no termòfils. Si el creixement es produeix a temperatures > 75 °C, aquest organisme s'anomena «extremadament termòfil» o «caldoactiu». No obstant tota aquesta terminologia està essent revisada i actualitzada contínuament, ja que s'han trobat últimament microorganismes que poden créixer a temperatures que sobrepassen els 100 °C.(1) (Taula 1).

Convencionalment es pren com temperatura òptima per a portar a terme la digestió anaeròbia termòfila la compresa en l'interval de 55-60 °C.

Taula 1. Nomenclatura de termòfil.

Terme tècnic	Representant típic	Temperatura de creixement (°C)		
		mínima	òptima	màxima
Mesòfil		< 20	20 - 37	< 40
	<i>Escherichia coli</i>		37	44
Termotolerant		< 30	≤ 55	≤ 66
	<i>Bacillus coagulans</i>	15 - 25	< 55	55 - 60
Termòfil		> 30	> 55	> 65
	<i>B. stearothermophilus</i>	30 - 45	55 - 65	65 - 75
Extremadament termòfil (caldoactiu)		> 40	> 65	> 75
	<i>Thermus thermophilus</i>	45 - 48	7	85
?	<i>Methanothermus fervidus</i>	65	83	97
??	??	> 80	105	110?
???	???	100		300

La digestió anaeròbia termòfila presenta alguns avantatges respecte a la mesòfila (2):

- Augmenta la velocitat de reacció respecte a la destrucció de sòlids orgànics.
- Augmenta l'eficàcia respecte a la fracció de sòlids orgànics destruïts.
- Millora la separació sòlid-líquid.
- Augmenta la destrucció dels organismes patògens.

Els possibles desavantatges del procés termòfil són:

- Grans necessitats energètiques per escalfar el digestor.
- Baixa qualitat del sobrenedant.
- Inestabilitat del procés.

Per raó que l'aigua residual a tractar és abocada a una temperatura aproximada de 80 °C sembla interessant l'aplicació de la digestió anaeròbia a l'interval termòfil.

En la publicació anterior (3) s'ha explicat amb detall les característiques de l'aigua residual i el reactor utilitzat (tipus contacte anaerobi).

EXPERIMENTS A L'INTERVAL TERMÒFIL

L'objectiu del treball, igual que en l'experiment a l'interval mesòfil, era saber la càrrega orgànica màxima admesa pel sistema, disminuint el temps de residència i mantenint la concentració de matèria orgànica a l'aliment.

La temperatura escollida va ser de 55 °C i en primer lloc es va realitzar la selecció de l'inòcul, ja que una encertada elecció de l'inòcul és molt important per a la posada en marxa de l'estudi en continu termòfil.

1. Selecció de l'inòcul

Els experiments per a escollir l'inòcul es varen portar a terme a nivell semicontinu en digestors de dos litres de capacitat. El paràmetre més important que va utilitzar-se per seguir l'evolució dels digestors va ser la concentració d'àcids grassos volàtils.

A la bibliografia sobre el tema existeix un gran desacord sobre l'inòcul més adequat per a carregar els digestors termòfils. A banda dels inòculs utilitzats també en els processos mesòfils com són els excrements d'animals (4, 5, 6), i llots residuals urbans digerits anaeròbicament (4, 7, 8, 9, 10), en els processos termòfils es poden utilitzar com material de sembra, sorra i fang de pantà, rumen de vaca i fang d'estanys (11), i també llots de digestors que han operat a temperatura mesòfila tractant la mateixa aigua residual (4, 12).

La manera de començar a aclimatar els microorganismes a la temperatura termòfila també varia segons els diferents autors consultats, però es pot generalitzar en dos blocs que són: començar a baixa temperatura (en l'in-

terval mesòfil) i augmentar progressivament, per exemple, 1°C/1,5°C per setmana (13) o començar directament des d'una temperatura a l'interval termòfil (4, 6, 7, 8, 11).

El tractament a aplicar per enriquir l'inocul consisteix per a alguns autors en subministrar el residu a tractar en càrregues molt petites (7, 8, 10, 13), en canvi per a d'altres és convenient començar per una alimentació sintètica (6, 14).

S'han provat cinc fonts d'inòcul diferents que són:

I-1: llots de digestor mesòfil industrial que tractava les mateixes aigües residuals.

I-2: llots d'una planta de tractament d'aigües residuals urbanes digerits anaeròbicament i que operava a 35°C.

I-3: llots del digestor mesòfil de laboratori que tractava les mateixes aigües, inactius sis mesos.

I-4: excrements frescs de vaca.

I-5: llots i aigües d'un brollador d'aigües termals (Caldes de Montbui).

En els diferents experiments, el mètode de treball va variar respecte de la forma d'aclimatar els llots a la temperatura de 55°C i de la forma de realitzar el sembrat dels digestors, que es pot resumir així:

— Sembrat:

A	B	C
100 ml. d'inòcul	100 ml. I + 900 ml. aigua res.	1 l. inòcul

— Temperatura:

T₁: mantenir 55°C des del començament.

T₂: començar a 35°C i augmentar fins a 55°C a una velocitat de 5°C/setmana.

A la Taula 2 es resumeixen els experiments realitzats tot indicant si es va observar activitat metanògena i el temps que es va tardar en observar-la, així com la duració total de l'experiment.

A partir del moment que comencen a produir gas es varen començar a alimentar càrregues molt baixes ($\tau = 50$ dies) d'una dissolució de glucosa i nutrients, i es va augmentar la càrrega alimentant mesclades de glucosa i aigua residual progressivament més riques en aigua residual, per a finalment alimentar només l'aigua residual.

Així doncs, els dos inòculs seleccionats varen ser els excrements de vaca i els llots del brollador termal; es va carregar el digestor per començar l'experiment en continu amb excrements de vaca per problemes de disponibilitat.

2. Experiment en continu

A l'igual que en els experiments en semicontinu es va començar alimentant amb glucosa per finalitzar alimentant aigua residual com s'esquematitza a la Taula 3.

Taula 2. Inòcul

Expo.	1	2	3	4	5	6	7	8.	9	10	11	12
Inòcul	I-1	I-1	I-1	I-1	I-2	I-2	I-2	I-2	I-2	I-3	1-4	I-5
Sembrat	A	B	A	B	A	B	A	B	C	C	C	C
Temperatura	T ₁	T ₁	T ₂	T ₂	T ₂	T ₂	T ₁	T ₁	T ₁	T ₁	T ₁	T ₁
Activitat	no	no	no	no	no	no	no	si/90 d	si/30 d	si/30 d	si/3 d	si/3 d
Duració	60 d	60 d	60 d	60 d	60 d	60 d	90 d	120 d	5 m	7 m	5 m	6 m

Taula 3.

Període (setmanes)	Tipus d'alimentació (proporció)	Q _e (l·dia ⁻¹)	τ (dies)	DQO _e (g·l ⁻¹)	C _v (kg DQO·m ³ ·dia ⁻¹)
1 - 4	Glucosa 10 g·l ⁻¹	0,1	50	10,5	0,21
5 - 9	Glucosa 10 g·l ⁻¹	0,2	25	10,5	0,42
10 - 12	Glucosa 10 g·l ⁻¹	0,3	16,7	10,5	0,63
13 - 14	Aigua residual + glucosa (1 : 4)	0,3	16,7	16,7	1,002
15 - 16	Aigua residual + glucosa (3 : 4)	0,3	16,7	23,3	1,398
17 - 18	Aigua residual + glucosa (3 : 2)	0,3	16,7	33,3	1,998
19 - 21	Aigua residual + glucosa (6 : 1)	0,4	12,5	34,7	2,78
22 - 30	Aigua residual	0,4	12,5	33,86	2,71
31 - 34	Aigua residual	0,2	25	33,86	1,35
35 - 38	Aigua residual	0,3	16,6	33,86	2,03
39 - 42	Aigua residual	0,4	12,5	33,86	2,71
43 - 48	Aigua residual	0,5	10	33,86	3,39

Taula 4.

setmana	alimen- tació (*)	τ (dies)	DQO _e (g.l ⁻¹)	DQO _s (g.l ⁻¹)	DQO _p (g.l ⁻¹)	SVS _e (g.l ⁻¹)	SVS _s (g.l ⁻¹)	SVS _p (g.l ⁻¹)	gas (l.dia ⁻¹)	% CH ₄
5 -	(1)	25	10,5	5,92	8,4	—	3,23	3,5	0,99	73,9
10 - 12	(1)	16,7	10,5	4,95	6,88	—	1,94	4,15	1,16	—
13 - 14	(2)	16,7	16,7	3,31	5,29	—	1,23	4,66	2,22	66,75
15 - 16	(3)	16,7	23,3	2,85	11,6	—	6,06	—	3,25	75
17 - 18	(4)	16,7	33,3	2,81	21,2	—	0,73	9,44	5,21	69,25
19 - 21	(5)	12,5	34,75	2,62	18,35	—	0,5	9,6	6,22	—
22 - 30	(6)	12,5	33,86	3,80	19,32	1,3	1,04	8,91	5,5	81,7
31 - 34	(6)	25	33,86	2,47	15,18	1,5	0,42	7,31	2,52	71,75
35 - 38	(6)	16,6	33,86	3,68	18,02	1,5	1,31	6,60	3,52	74,9
39 - 42	(6)	12,5	33,86	5,68	14,78	1,5	2,6	7,22	4,23	65,6
43 - 48	(6)	10	33,86	5,25	20,8	1,5	0,95	5,85	5,33	77,7

(1) Glucosa. (2) Aigua residual + glucosa : proporció 1 : 4. (3) Aigua residual + glucosa : proporció 3 : 4. (4) Aigua residual + glucosa : proporció 3 : 2. (5) Aigua residual + glucosa : proporció 6 : 1. (6) Aigua residual.

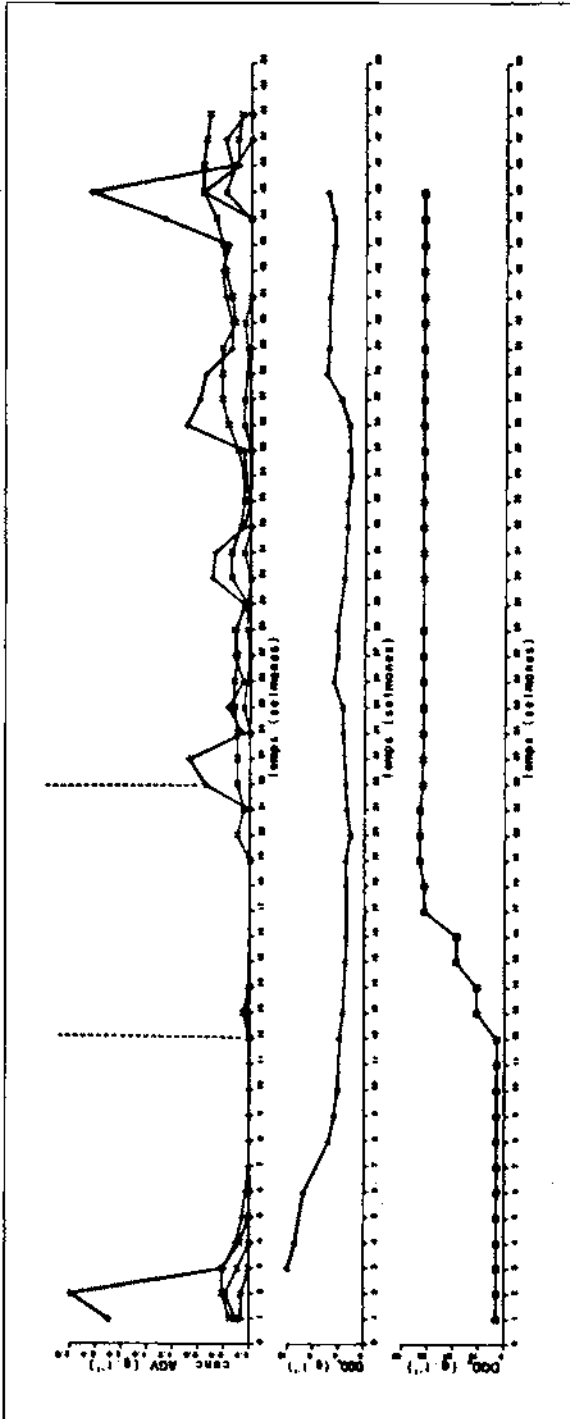


Figura 1. Variació de la DQO d'entrada i sortida, i concentració dels àcids grassos volàtils al digestor, amb el temps en setmanes.

Les anàlisis que es varen realitzar i la periodicitat són igual que en l'experiment mesòfil (3), a més a més de realitzar-se diàriament l'anàlisi de la concentració d'àcids grassos volàtils al digestor, intermedis molt importants del procés de digestió anaeròbia, ja que la seva desaparició ens assenyalava quan pot subministrar-se una càrrega orgànica major al sistema.

A la taula 4 es presenten els resultats obtinguts per a cada temps de residència i per a cada tipus d'alimentació subministrada.

A la Fig. 1 es presenten els valors setmanals mitjans de DQO (Demanda química d'oxigen) entrada, sortida i la concentració d'àcids grassos volàtils al digestor.

La concentració d'àcids grassos volàtils al començament és elevada perquè provenen de l'inòcul amb el qual s'ha carregat el digestor, però disminueixen ràpidament i es mantenen pràcticament indetectables fins la setmana 19 en la qual la concentració d'aigua residual subministrada era alta. A la setmana 22 es comença a alimentar només aigua residual i els àcids augmenten però s'observa que la concentració disminueix els caps de setmana quan es deixa d'alimentar, i per tant es continua augmentant la càrrega subministrada fins la setmana 43, en la qual es va aplicar un temps de 10 dies i s'arriba a una concentració d'àcid acètic molt elevada i es deixa d'alimentar. Al deixar d'alimentar la concentració d'àcid acètic disminueix fins ser indetectable, en canvi l'àcid propiònic no, la qual cosa està d'acord amb la bibliografia.

A la Fig. 2 es representa el pH, el volum de gas produït i la composició d'aquest en metà enfront del temps en setmanes.

S'observa que la composició en metà, en alimentar glucosa es manté aproximadament constant, però posteriorment no. Això pot ser a causa de les variacions de pH ja que diàriament variava molt i feia necessari afegir àcid per mantenir al digestor un pH de 6,5-7 que és l'adequat dels microorganismes termòfils.

A la Taula 5 es presenten els resultats d'alguns paràmetres deduïts per a cada temps de residència i tipus d'alimentació subministrada.

A la Fig. 3 es representen els valors de la velocitat de producció de gas i metà obtinguts alimentant aigua residual enfront del temps de residència.

A la Fig. 4 es representen la càrrega màssica eliminada i la càrrega volumètrica eliminada davant del temps de residència.

A la Fig. 5 es representa la càrrega volumètrica que s'elimina front a la que s'alimenta: a la gràfica superior els resultats obtinguts en tot l'experiment per als diferents tipus d'alimentació subministrats i a la part inferior només els resultats obtinguts amb l'aigua residual.

De la mateixa manera s'ha representat a les figures 6 i 7 la velocitat de producció de gas i metà enfront de la càrrega volumètrica eliminada.

Els ajusts obtinguts alimentant glucosa i els de només aigua residual són similars, la qual cosa és lògica i demostra un bon comportament del sistema si es té en compte que l'aigua residual subministrada està composta majoritàriament per glúcids.

Taula 5.

τ	alimentació	$V_G V_{CH_4}$	$C_{m_{el}}$	$C_{V_{el}}$	C_{V_e}
(dies)	(*)	($m^3_G \cdot m^3_D \cdot dia^{-1}$)	($m^3_{CH_4} \cdot m^3_D \cdot dia^{-1}$) (kg DQO _{el} · kg SVS _D ⁻¹ · dia ⁻¹) (kg DQO _{el} · m ³ _D · dia ⁻¹)	(kg DQO _{el} · m ³ _D · dia ⁻¹) (kg DQO _e · m ³ _D · dia ⁻¹)	
25	(1)	0,2	0,15	0,075	0,326
16,7	(1)	0,232	0,171	0,10	0,394
16,7	(2)	0,444	0,296	0,176	0,804
16,7	(3)	0,65	0,487	0,215	1,227
16,7	(4)	1,042	0,721	0,193	1,83
12,5	(5)	1,244	0,878	0,268	2,571
12,5	(6)	1,10	0,899	0,266	2,40
25	(6)	0,504	0,362	0,171	1,251
16,6	(6)	0,704	0,527	0,274	1,808
12,5	(6)	0,846	0,555	0,310	2,255
10	(6)	1,006	0,782	0,460	2,864

(1) Glucosa. (2) Aigua residual + glucosa : proporció 1 : 4. (3) Aigua residual + glucosa : proporció 3 : 4. (4) Aigua residual + glucosa : proporció 3 : 2. (5) Aigua residual + glucosa : proporció 6 : 1. (6) Aigua residual.

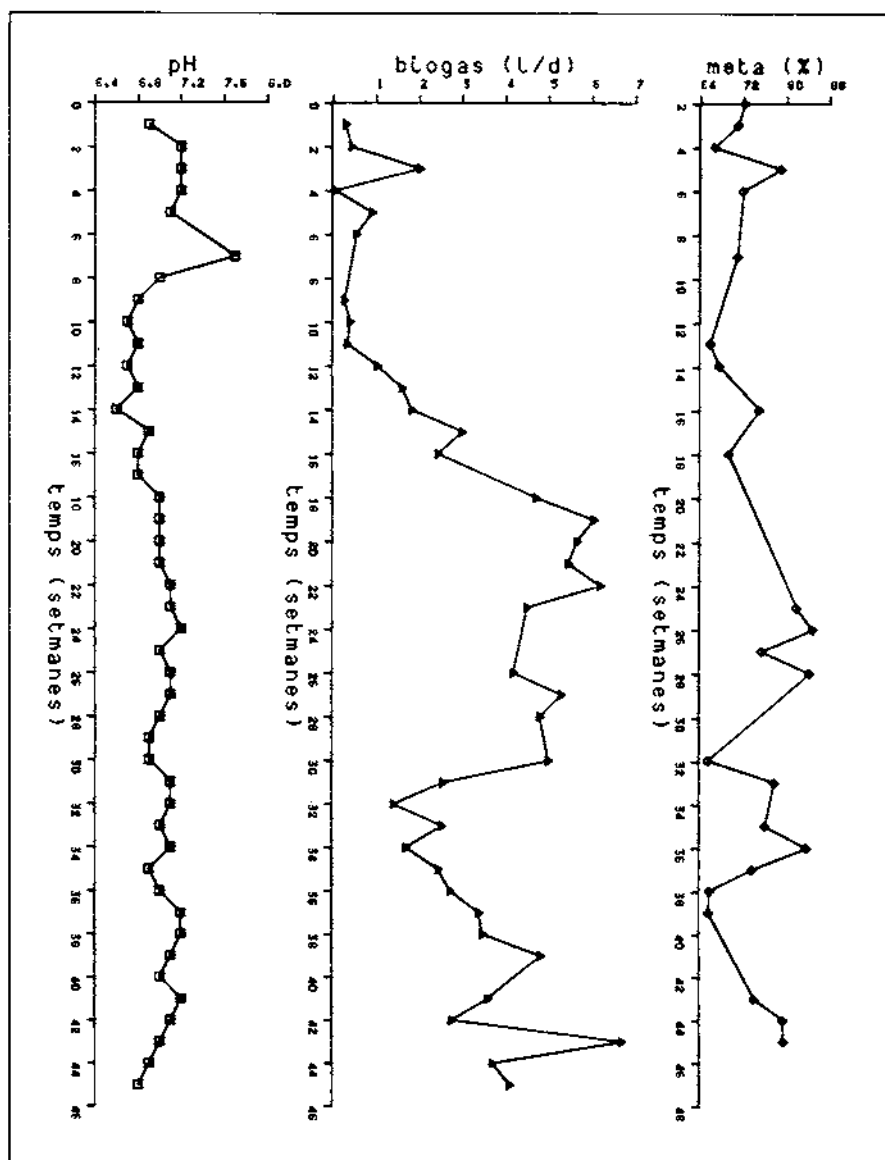


Figura 2. Variació del pH, volum de gas produït i composició d'aquest en metà, amb el temps en setmanes.

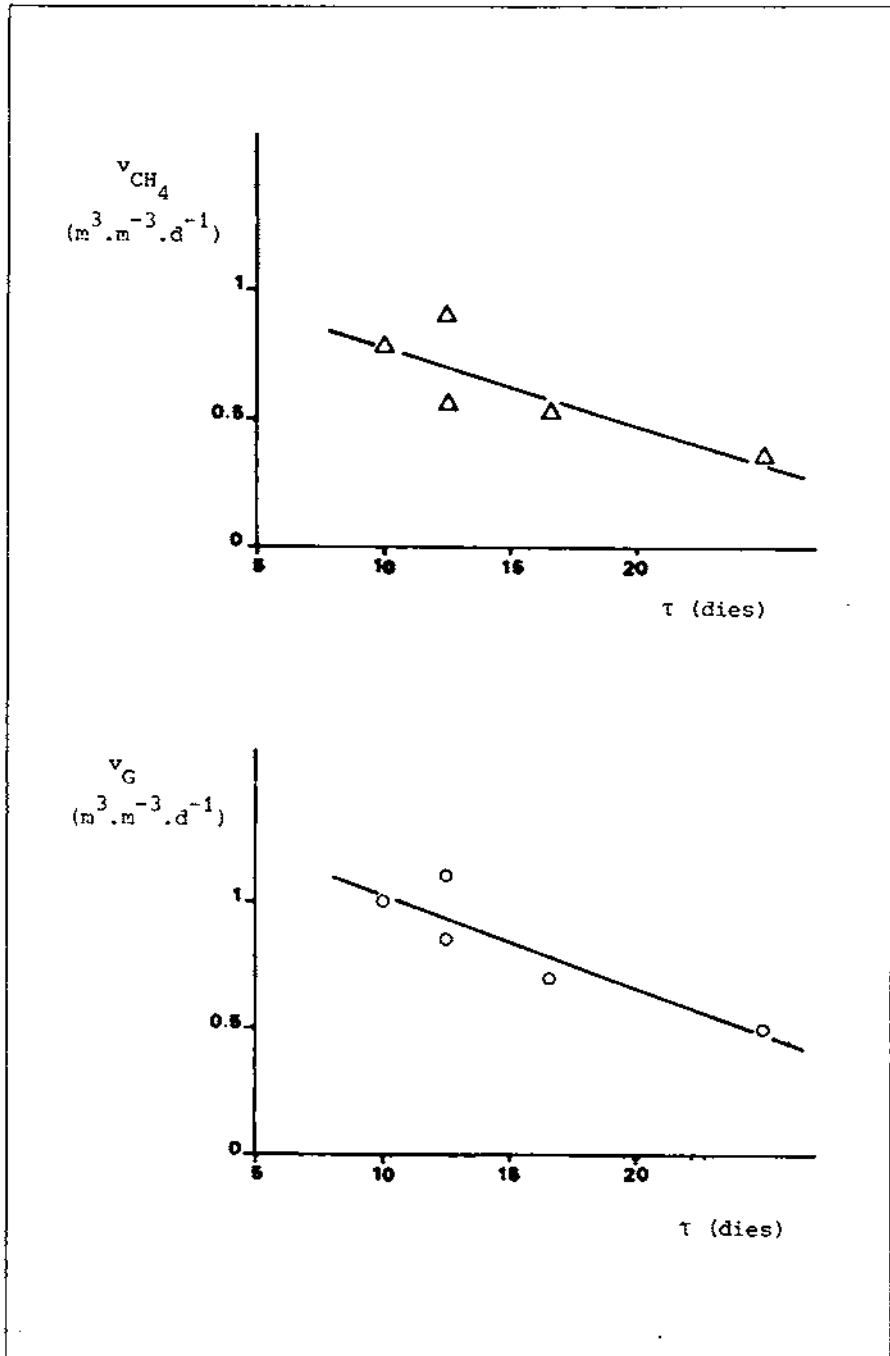


Figura 3. Velocitat de producció de gas i metà enfront del temps de residència.

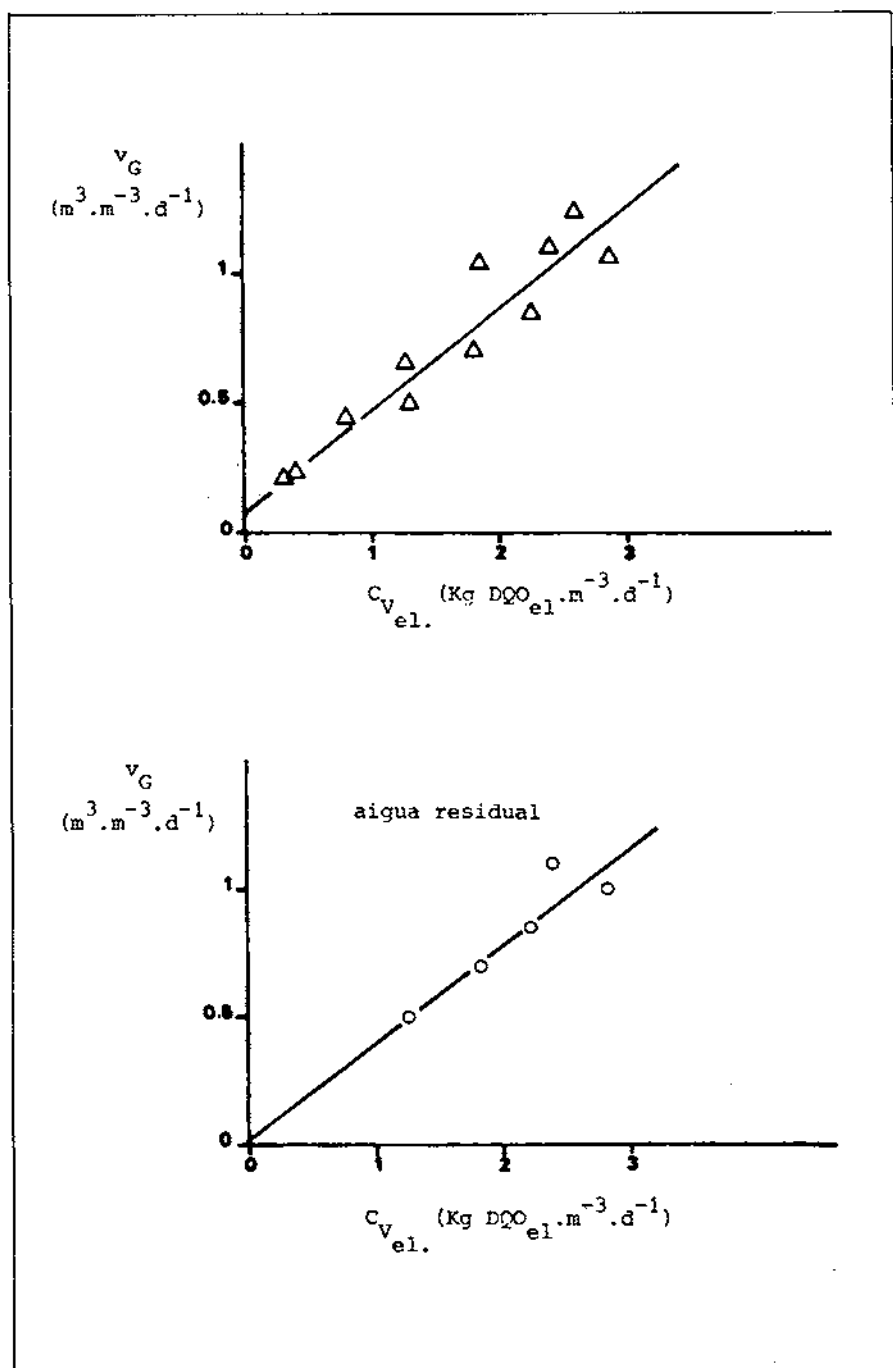


Figura 6. Velocitat de producció de gas enfront de la càrrega volumètrica eliminada.

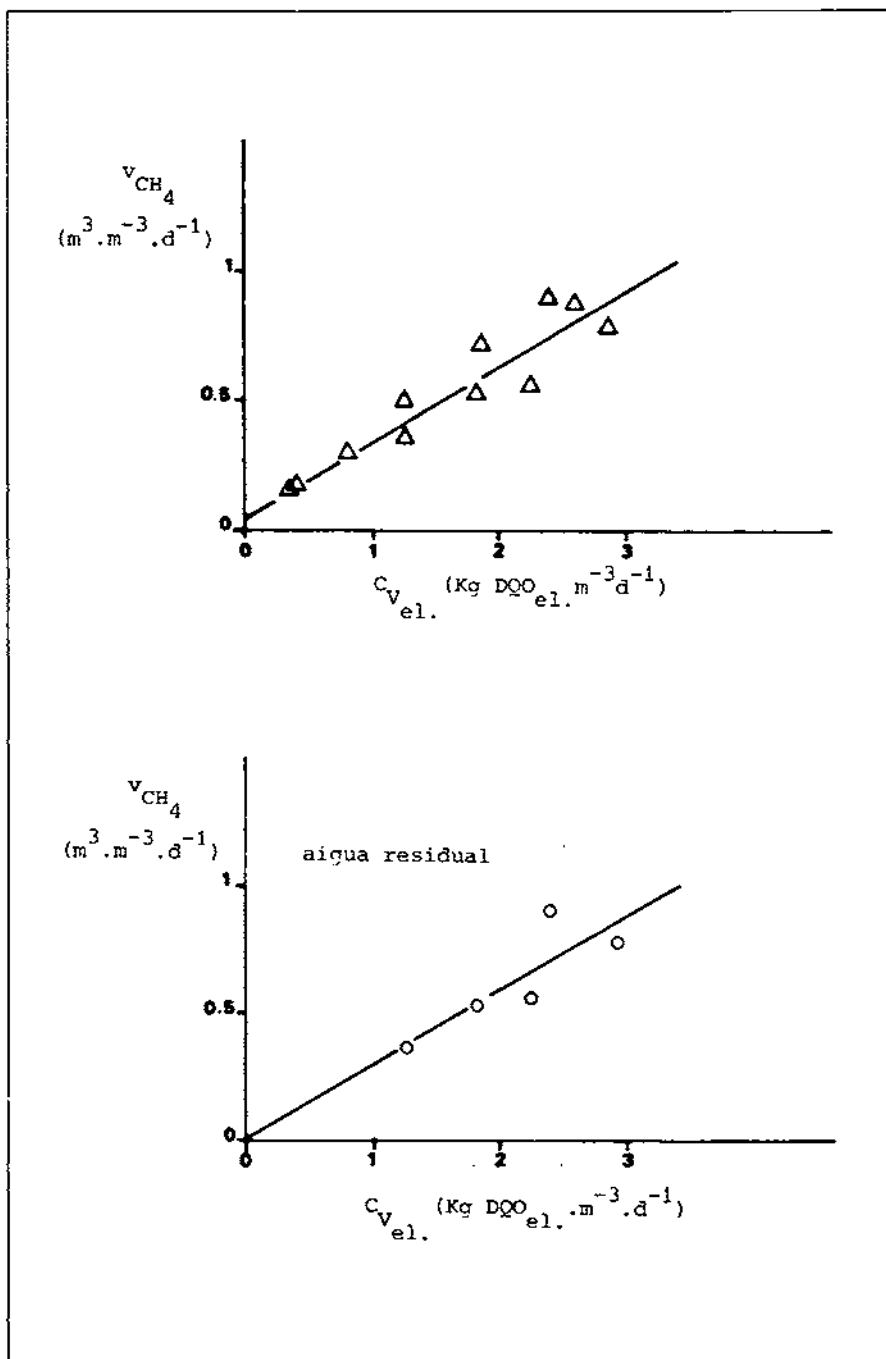


Figura 7. Velocitat de producció de metà enfront la càrrega volumètrica eliminada.

CONCLUSIONS

Tal com proposàvem en fer la interpretació dels resultats a l'interval mesòfil, les gràfiques anteriors es poden utilitzar conjuntament per a averiguar la productivitat en gas i metà coneixent la càrrega volumètrica eliminada a partir de la càrrega volumètrica subministrada.

Comparant els resultats obtinguts en els experiments mesòfil (3) i termòfil s'obtenen valors similars dels paràmetres calculats. Però s'ha d'assenyalar que per obtenir una conclusió definitiva s'hauria de treballar a temps de residència més baixos en el cas termòfil i també cal tenir en compte que aquestes conclusions sols poden generalitzar-se per a casos en els quals es tracten aigües de característiques semblants a la utilitzada en aquest treball.

Els temps de residència aplicats a l'interval termòfil alimentant aigua residual han variat entre 25 i 10 dies, obtenint-se percentatges de depuració entre 92,7 i 83,2 % i una productivitat de gas de fins $1,1 \text{ m}^3_{\text{G}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$.

De nou es confirma l'adequació del tractament escollit.

Bibliografia

1. SONNLEITNER, B. *et al.* (1983). *Trends in Biotechnol.* 1 (3), 74.
2. BÜHR, H.O. *et al.* (1977). *Water Res.* 129.
3. VICENT, T. *et al.* (1985). *Scintia gerundensis* 11, 121.
4. VAN VELSEN, A.F.M. (1977). *Neth. J. Agric. Sci.* 27, 255, 1977.
5. VAREL, V.H. *et al.* (1977). *Apl. environmental Microbiol.* 33 (2) 298.
6. HASHIMOTO, A.G. (1982). *Resources and Conservation* 8, 3
7. MALINA, J.F. (1961). The effect of temperature on high-rate digestion of activated sludge. *Proc. 16 th. Ind. Waste Conf. Purdue Univ. (USA)*.
8. RUDOLFS, W. *et al.* (1931). *Ind. Eng. Chem.* 23 (1), 67.
9. SCHWARTZ, J. *et al.* (1981). *Biotechnol. Bioeng.* 11, 463.
10. TEMPER, V. *et al.* (1982). Methane fermentation of wastes at mesophilic and thermophilic temperatures *Proc. 2nd. E. C. Conf. on Energy from Biomass.* Berlin.
11. HUANG, J. *et al.* (1981). *Biotechnol. Bioeng.* 23, 2307.
12. LETTINGA, G. (1982). «Starting up of a thermophilic anaerobic digestion». Starting up contract number: ESE-R-039. State Agricultural Univ. Wageningen. The Netherland.
13. GOLUEKE, G.G. (1958) *Sewage Ind. Wastes* 30, 1225.
14. BASU, A.K. *et al.* (1975). *Water Res.* 9, 103.