

Informe final publicable de proyecto Valorización energética y ambientalmente sostenible de lodos procedentes de plantas de tratamiento aeróbico.

Código de proyecto ANII: FMV_1_2019_1_156021

21/11/2022

BORZACCONI VIDAL, Liliana (Responsable Técnico - Científico)

GOYCOECHEA FREIRE, Nicolás (Investigador)

CALLEJAS CORDERO, María Cecilia (Investigador)

HANDERSON, Nicolás (Investigador)

LÓPEZ MOREDA, Iván (Investigador)

UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA. FACULTAD DE INGENIERÍA (Institución Proponente) \\ UPM \\

UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA. FACULTAD DE INGENIERÍA

Resumen del proyecto

La disposición final de los lodos secundarios generados en tratamientos aerobios es una problemática actual de nuestro país. Las formas de disposición actuales no le brindan un valor agregado al residuo, debido a que presupone una concepción lineal de la economía, además de generarse emisiones de gases de efecto invernadero. Por lo tanto, en este trabajo se decidió trabajar con lodo secundario de una industria de celulosa debido a su impacto en la economía local. Se plantean dos alternativas de revalorización del biolodo mediante el uso de hidrólisis térmica en 7 condiciones diferentes. Las condiciones de HT abarcan temperaturas de 125 °C a 205 °C durante tiempos de 15 min a 45 min. La primera alternativa es usar hidrólisis térmica (HT) para disminuir la cantidad de material a disponer, mejorar la sedimentabilidad del residuo y obtener como producto final una fase soluble rica en nitrógeno con potencial uso en el tratamiento aerobio. Se logra disminuir la cantidad de materia orgánica suspendida entre dos y tres veces el valor sin tratamiento con las condiciones más severas y liberar más de un 1400 % de nitrógeno con respecto a la situación sin HT. Como segunda opción se utiliza un sistema de HT y digestión anaerobia (DA), donde se obtiene un producto energético (biogás). Para dicha alternativa se obtuvieron aumentos en la producción de metano entre 100 y 300 % con respecto a la situación sin tratamiento. Se realizaron balances energéticos verificando la autosuficiencia del proceso y con mayor beneficio que la situación sin tratamiento. Ambas alternativas son prometedoras desde un punto de vista ambiental, económico y basados en esquemas de economía circular. La condición con la que se obtiene la mayor retribución energética es 188 °C durante 30 min, logrando mejoras significativas frente a la situación sin tratamiento.

Ingeniería y Tecnología / Biotecnología del Medio Ambiente / Biotecnología Medioambiental / Valorización de residuos

Palabras clave: lodos biológicos / biogás / anaeróbico /

Introducción

El tema del proyecto se basa en el tratamiento y revalorización de lodo biológico mediante el uso de hidrólisis térmica (HT). Estudiando alternativas acopladas con digestión anaerobia (DA) y la viabilidad energética del proceso. De igual manera, se estudiará las posibles consecuencias en la generación de recalcitrantes debido a condiciones drásticas de HT. Además, se evalúa el posible aprovechamiento de nutrientes liberados, como nitrógeno, dándole un carácter de economía circular al proyecto junto con el biogás generado de la DA.

El lodo biológico también denominado lodo secundario es un desecho generado en el tratamiento aerobio de efluentes. Los lodos secundarios pueden eliminarse de varias maneras; una práctica común es espesarlos o deshidratarlos y luego eliminarlos mediante incineración o disposición en terreno (Olli et al. 2008). Los tratamientos descritos conllevan una pérdida del valor agregado del residuo, debido a que presupone una concepción lineal de la economía, además de generarse emisiones de gases de efecto invernadero. Por lo tanto, modificar las formas actuales de eliminación de biosólidos es ventajoso tanto desde el punto de vista medioambiental como económico. Debido a las características del efluente, a las cantidades de residuo generadas y al impacto en la economía nacional es que resulta de interés buscar alternativas de tratamiento para el lodo biológico generado en la industria de producción de pulpa de celulosa.

Por lo tanto, es necesario desarrollar e investigar nuevos tratamientos que permitan revalorizar el residuo, disminuir los costos de disposición y definir el proceso bajo un esquema de economía circular. El proceso de hidrólisis térmica (HT) consiste en un recipiente de reacción en el cual se opera a temperaturas entre 100 a 200 °C por periodos de tiempo entre 30 a 60 minutos, pudiendo ser en continuo o batch dicha operación (Devos et al. 2021). Para el diseño del tratamiento térmico, dos parámetros clave son la temperatura y el tiempo de exposición. La HT tiene un efecto físico y químico sobre la materia orgánica. El efecto físico consiste en la lisis celular y la desintegración de los flóculos de materia orgánica. Cuando se produce la ruptura de los flóculos y bacterias, se produce una liberación de material intracelular que puede ser biodegradado en compuestos más simples. Por lo tanto, se logra la solubilización de materia orgánica y consecuentemente la liberación de macronutrientes (Barber 2016).

Sumado a la visión global del proceso de HT se tiene la posibilidad de acoplar la tecnología con una etapa de digestión anaerobia para el residuo hidrolizado. El uso de tecnologías anaerobias promueve la producción de energía renovable bajo

los conceptos tanto de economía circular como de biorrefinería al evaluar la generación de digestato como mejorador de suelos (Romero-Güiza et al. 2016). Además, se suelen utilizar los procesos de HT como pretratamiento para la DA logrando aumentar la disponibilidad del residuo y consecuentemente la producción de metano pero solamente se tiene desarrollado para lodo de municipales.

Parte de los resultados esperados e hipótesis de aplicar un proceso de HT al residuo es la reducción de la materia orgánica suspendida, ya que parte de ella es solubilizada por las elevadas temperaturas del tratamiento. Esto conlleva una reducción en costos de transporte y disposición del material biológico hidrolizado. Por otro lado, debido a los mecanismos asociados a la HT se espera la liberación de nutrientes, aprovechables en el propio tratamiento de efluentes como sustituto de Urea o eventualmente como mejorador de suelos, dependiendo de las concentraciones. Debido a la posible ruptura de las bacterias filamentosas que componen el lodo secundario se mejoran también las propiedades de sedimentación del residuo hidrolizado. Esto implica la reducción de costos en la etapa de espesamiento. Para el caso de acoplar un proceso de DA, se esperan beneficios, debido a la mayor biodisponibilidad del residuo hidrolizado. Por lo tanto, se trata de beneficios desde el punto de vista ambiental y económico. Igualmente se debe tener en cuenta que la exposición de los lodos durante periodos prolongados a temperaturas que oscilan entre 140 y 190 °C puede provocar una caramelización no deseada y/o reacciones de Maillard (Bougrier et al. 2008; Wilson et al. 2009). La generación de compuestos solubles recalcitrantes se ha demostrado en otros estudios sobre lodos biológicos procedentes del tratamiento de aguas cloacales (Bougrier et al. 2008; Wilson et al. 2009; Sapkaite et al. 2017; Park et al. 2021; Choi et al. 2018). Por lo tanto, es necesario estudiar y conocer la variación de las mejoras mencionadas como de la generación de compuestos recalcitrantes en función de la temperatura y tiempo de HT.

Es de interés tener claro que la información y los trabajos relacionados citados sobre el uso de HT, efectos y mejoras de la DA de los lodos biológicos procedentes del tratamiento de aguas cloacales son amplios, pero hay pocos trabajos publicados sobre las mejoras conseguidas en la DA de los lodos biológicos procedentes de la industria. Menos información se dispone para el caso de las fábricas de pasta y papel. Los trabajos de referencia para el pretratamiento de los biolodos de la industria de la pulpa y el papel son los publicados por Bayr et al. (2013) y Wood et al. (2009). Pero ambos trabajos sólo prueban una única condición de HT. Estos trabajos no se centraron en observar el efecto de diferentes temperaturas y/o tiempos.

Por lo tanto, es de interés investigar los efectos de la HT en lodo secundario de industrias de celulosa a distintas condiciones de temperatura y tiempo comprendidos dentro de los rangos típicos para esta tecnología. Haciendo especial énfasis al sector industrial debido a la falta de información a nivel global, siendo aún más escasa para el área de la producción de celulosa. A pesar de la información y tecnología disponible para la aplicación de HT a biolodos provenientes del tratamiento de cloacales se investigará los efectos del proceso en cuestión acoplado a la DA en biolodos de origen nacional. De forma tal de evaluar esta alternativa a futuro y generar conocimiento en el área inexplorada a nivel país como internacional.

Metodología/diseño del estudio

El sustrato fue biomasa de la recirculación del sistema de aireación extendida de una industria productora de pulpa por el método Kraft en Uruguay. La composición del residuo sin tratamiento es la siguiente: 1.1% de sólidos totales (ST), 0.6% de sólidos volátiles (VS), 95% la relación sólidos suspendidos volátiles (VSS) con VS y 330 mg/L de demanda química de oxígeno de la fracción soluble (CODs) con un valor de pH de 7.6. La cuantificación de los TS, los VS y demanda química de oxígeno del total de la muestra (DQO tot) se realizó según los métodos descritos en "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" de Rice et al. (2012). El inóculo utilizado fue biomasa de un reactor UASB del sistema de tratamiento de aguas residuales de una industria productora de malta. El inóculo y sustrato se almacenaron a 4 °C hasta su correspondiente utilización.

El sustrato se pretrató térmicamente en un reactor discontinuo de 2 L, herméticamente sellado a la presión de vapor correspondiente a la temperatura de TH. Después del tiempo seteado de TH el reactor fue enfriado mediante un serpentín con agua hasta llegar a la temperatura ambiente sin realizar explosión de vapor. Para cuantificar la magnitud de la TH se define el factor de severidad, utilizado para cuantificar la severidad de la TH en base a la temperatura y tiempo de TH. Fue definido por Overend & Chornet en 1987 y actualmente se sigue utilizando en pretratamientos a biolodo mediante TH (Ferreira et al. 2014).

La cuantificación de la concentración de sólidos se reporta en concentración de masa, gVS/g y gTS/g para los VS y TS, respectivamente. También se determinó la CODs, VSS y TSS según los métodos descritos de Rice et al. (2012), después de realizar una centrifugación a 6500 rpm durante 15 min. Los análisis de DQO tot, CODs, VSS, TSS, VS y TS se realizaron por triplicado. Se definió la variable %VSS como el cociente de los VSS y VS.

Se realizaron observaciones con microscopio de los lodos con TH durante 30 min a 125 °C, 165 °C, 205 °C y sin TH. Las muestras se tiñeron con safranina y se utilizó la amplificación x10 y x100. También se observó mediante microscopio la muestra sin tratamiento, pero con una tinción de Gram para evaluar la morfología de los microorganismos del biolodo.

El BMP de cada residuo hidrolizado fue determinado mediante el sistema AMPTS® II (Automatic Methane Potential Test System). Las pruebas se realizaron por triplicado en viales de vidrio de 580 mL con 300 mL de volumen útil. El volumen útil estaba compuesto por sustrato hidrolizado e inóculo en cantidades suficientes para obtener una relación de 0.5 g/g VS entre ambos, además se complementó con solución tampón y nutrientes, según lo descrito en Angelidaki et al. (2009). Cada vial se purgó durante 1 minuto con N₂ y se estableció un pH inicial de 6.9 con una desviación estándar de 0.2. Los viales se incubaron a 37 °C con agitación intermitente (60 s encendido/ 1000 s apagado). El gas producido se registró en línea aproximadamente cada 8 mL en condiciones estándar (NmL) definidas a 273 K y 1 atm de presión. También se cuantificó la producción endógena de metano del inóculo, incubándolo por triplicado, pero sin sustrato, en las mismas condiciones descritas anteriormente, para poder restarla de la producción obtenida en los ensayos con sustrato. Los ensayos concluyeron cuando no se detectó producción de gas durante 3 días consecutivos.

El BMP se calculo en base a los NmL acumulados al final del ensayo, y se resta el promedio de NmL acumulados en los ensayos endógenos al final del ensayo. Se determinaron las medidas de masa, definidas como los gramos de sustrato añadidos en cada vial, los gramos de inóculo añadidos en cada vial y los gramos de inóculo añadidos en los ensayos endógenos. Por ultimo, se realizaron medidas de VS del sustrato en unidades de gVS g⁻¹.

Se cuantificó por triplicado el porcentaje de metano del biogás obtenido de los ensayos de BMP, esta variable fue denominada %CH₄. Las muestras de gas obtenidas de cada vial se analizaron utilizando un cromatógrafo de gases Shimadzu® modelo GC-2014 equipado con una columna empacutada Restek® ShinCarbon modelo TS 100/120 2 m 1 mm ID 1/16" OD Silco bajo las siguientes condiciones: la temperatura del puerto de inyección, la columna empacutada y el TCD se ajustaron a 110 °C, la corriente en el TCD se ajustó a 60 mA y el portador argón N50 se ajustó a un flujo de 21 mL min⁻¹.

Las condiciones de TH se definieron mediante una metodología de superficie de respuesta basado en un diseño experimental de Doehlert. Se consideraron dos factores, temperatura en 5 niveles diferentes de 125°C a 205°C y tiempo en 3 niveles de 15 min a 45 min, resultando en 7 condiciones diferentes de TH. Las respuestas estudiadas fueron CODs, VSS/VS y BMP. Los valores de dichas respuestas fueron ajustados a una función polinómica de orden 2 con interacciones como se presenta en la ecuación 3, donde corresponde a la temperatura de TH y al tiempo de exposición a la temperatura

Acompañando el trabajo de laboratorio se realizó el modelado del sistema. En primer lugar se implementó el modelo ADM1 que implica trabajar con siete poblaciones microbianas, al menos 23 variables y varias decenas de parámetros. Se utilizaron en este caso los valores estandar de los parámetros, pues es virtualmente imposible realizar un ajuste de ellos a partir de datos experimentales. A los efectos de contar con un modelo más sencillo se desarrolló un modelo con dos poblaciones (acidogénica y metanogénica) y un número mucho menor de parámetros. Se realizó un estudio de sensibilidad paramétrica calculando los índices de Sobol para identificar los más relevantes. Estos se ajustaron en forma independiente con los valores experimentales de las distinta variables. Para identificar la composición del inóculo (condiciones iniciales de la simulación) se postuló y verificó que podía determinarse a partir de la aplicación del ADM1 al reactor de tipo UASB que trata efluente de maltería de donde se extrajo la biomasa para el reactor experimental.

Construido el modelo, se usó para diseñar una estrategia de arranque como modelo predictivo. Se definen indicadores de eficiencia y se optimiza la carga (o tiempo de residencia) para alcanzar ese objetivo en un plazo determinado (p.ej. una semana). Transcurrido ese plazo y alcanzadas nuevas condiciones se vuelve a correr el modelo para determinar la nueva carga.

A partir de las muestras de lodo obtenidas del biodigestor se realizaron análisis de secuenciación por Illumina. Del análisis realizado se concluye que hubo un aumento de la abundancia relativa de las archeas a lo largo de la operación del

reactor.

Resultados, análisis y discusión

Se presenta un resumen de los resultados obtenidos para cada una de las propuestas planteadas. La opción 1 implica una primera etapa de sedimentación, para la cual se obtuvo como resultado una reducción del Índice Volumétrico de Lodos (IVL) en hasta 2 y 3 veces comparado a la situación sin tratamiento del lodo secundario de la industria de celulosa. Esto implica una sensible mejora en la sedimentación. El residuo hidrolizado presenta una menor concentración de materia orgánica suspendida, reduciéndose hasta 2 y 3 veces el valor respecto a la situación sin tratamiento. En la opción 2 se considera la posibilidad de realizar una digestión anaeróbica de los lodos biológicos hidrolizados. En base a la producción de metano, se obtuvieron incrementos del 100 % al 300 % en comparación con la situación sin tratamiento. Los balances energéticos (BE) evaluados fueron positivos, demostrando la autosuficiencia energética del proceso. Para ambas opciones, se cuantificaron los incrementos de las concentraciones de nitrógeno amoniacal después de la HT y después de la DA. Los altos niveles que se obtendrían a escala industrial podrían ser prometedores para su potencial utilización como nutriente, permitiendo su uso en la planta aerobia como sustituto de urea que se agrega debido a la falta de nitrógeno, en un contexto de economía circular. Se obtuvieron superficies de respuesta para la DQO soluble, sólidos suspendidos volátiles y porcentaje de nitrógeno total soluble con coeficientes de determinación mayores a 0.9, donde se reveló una dependencia principal con la temperatura del pretratamiento térmico. Se determinaron correlaciones lineales con coeficientes de determinación superiores a 0.95 entre el nitrógeno total de la fase soluble y la DQO soluble. Por otro lado, se obtuvo una correlación lineal entre la materia orgánica solubilizada y los sólidos suspendidos volátiles (SSV). Por lo tanto, se observa que la solubilización de materia orgánica libera nitrógeno y genera aumentos en la DQO soluble.

Para los pretratamientos térmicos más exigentes se aprecian cantidades de nitrógeno total soluble que representan un 90 % aproximadamente del nitrógeno total de la muestra. Esto demuestra una solubilización prácticamente total de la mayoría de los compuestos nitrogenados. Las observaciones en microscopio revelan que una HT de 165 °C por 30 minutos logra deshacer la integridad de la materia orgánica y microorganismos que se tiene en la situación sin tratamiento.

En el caso de la DA y HT, las principales superficies de respuesta son del BMP y BE, donde se reveló una dependencia principal con la temperatura y tiempo del pretratamiento térmico. La superficie de respuesta del BMP presenta un óptimo al realizar una HT en 208 °C y 30 min, demostrando que un aumento en la temperatura y/o tiempo no es adecuado para mejorar la producción de metano a pesar de tener un aumento de la DQO soluble. Por otro lado, el BE tuvo un óptimo al realizar una HT en 188 °C y 30 min, lo cual evidencia que el óptimo energético del proceso no corresponde al óptimo de producción de metano.

El modelo ADM1 ajustó razonablemente bien a pesar de no haberse modificado ningún parámetro del set estándar. El modelo de dos poblaciones presenta similar ajuste pero es más liviano computacionalmente y podría implementarse en un sistema de control automático. Es posible realizar simulaciones para evaluar el comportamiento dinámico del reactor. La estrategia de arranque usando el modelo predictivo permite evitar sobrecargas o posibles inhibiciones.

Conclusiones y recomendaciones

Este trabajo confirma que la hidrólisis térmica permite mejorar entre un 100 a 300 % la producción de metano de la AD en comparación a la situación sin tratamiento. Estos resultados son alentadores para lograr el mayor aprovechamiento energético del residuo. Sin embargo, las condiciones de TH más drásticas no son necesariamente las condiciones de mayor producción de metano, siendo el óptimo de la superficie de respuesta determinada a 208 °C durante 30.8 min. Por otro lado, es necesario resaltar que el óptimo determinado para la solubilización de materia orgánica no coincide con la máxima producción de metano. Esto se debe a la generación de compuestos recalcitrantes para la AD pero que son solubles.

Las superficies de respuestas obtenidas para la CODs y %VSS evidencian una relación inversa entre ambas variables la cual fue corroborada mediante una correlación lineal. Por lo tanto, la materia orgánica suspendida logra pasar a la fase líquida, logrando una reducción del residuo sólidos de hasta 3 veces su valor en comparación a la situación sin tratamiento. Esto puede ser considerado una forma de disposición del residuo sólido, lo cual es un beneficio debido a la reducción de la cantidad de lodo secundario. Por lo tanto, se está en presencia de una posible alternativa de disposición al utilizar únicamente un reactor de TH, que debería ser evaluada económicamente.

El principal factor para diseñar el sistema de TH es la temperatura, según la relevancia de los factores determinada en las superficies de respuestas. Sin embargo, debido a la existencia de máximos de CODs y mínimos de %VSS se debe tener en cuenta la generación de una floculación de la materia orgánica en condiciones de TH extremas. Las observaciones al microscopio confirman lo mencionado para condiciones más severas de TH.

Por lo tanto, se tiene evidencia de la relevancia de las condiciones de TH y posibles efectos negativos de la utilización de altas temperaturas en lodo de industria de celulosa.

Referencias bibliográficas

- [1] Dahl, O., Hynninen, P., & Watkins, G. (2008). Papermaking Science and Technology, Environmental Management and Control, Volume 19. (Second Edition ed.) Finnish paper Engineers Association/Paperi ja Puu Oy, Finland, pp. 99-138
- [2] Barber, W. P. F. (2016). Thermal hydrolysis for sewage treatment: A critical review. *Water Research*, 104, 53–71. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.07.069>
- [3] Devos, P., Haddad, M., & Carrère, H. (2021). Thermal Hydrolysis of Municipal sludge: Finding the Temperature Sweet Spot: A Review. *Waste and Biomass Valorization*, 12(5), 2187–2205. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01130-1>
- [4] Romero-Güiza, M. S., Vila, J., Mata-Alvarez, J., Chimenos, J. M., & Astals, S. (2016). The role of additives on anaerobic digestion: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 1486–1499. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.094>
- [5] Bougrier, C., Delgenès, J. P., & Carrère, H. (2008). Effects of thermal treatments on five different waste activated sludge samples solubilisation, physical properties and anaerobic digestion. *Chemical Engineering Journal*, 139(2), 236–244.
- [6] Wilson, C. A., & Novak, J. T. (2009). Hydrolysis of macromolecular components of primary and secondary wastewater sludge by thermal hydrolytic pretreatment. *Water Research*, 43(18), 4489–4498. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.022>
- [7] Dwyer, J., Starrenburg, D., Tait, S., Barr, K., Batstone, D. J., & Lant, P. (2008). Decreasing activated sludge thermal hydrolysis temperature reduces product colour, without decreasing degradability. *Water Research*, 42(18), 4699–4709. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.08.019>

Licenciamiento

Reconocimiento-Compartir Igual 4.0 Internacional. (CC BY-SA)