

Estudio cinético del proceso de biometanización de las aguas de condensación del proceso de concentración térmica del alpechín.

Por R. Borja Padilla (1), A. Martín Martín (2) y M.^a M. Durán Barrantes (1).

(1) Instituto de la Grasa y sus Derivados (C.S.I.C). Avda. Padre García Tejero n.º 4 - 41012 SEVILLA

(2) Depart. de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Avda. S. Alberto Magno s/n. - 14004 CÓRDOBA.

RESUMEN

Estudio cinético del proceso de biometanización de las aguas de condensación del proceso de concentración térmica del alpechín.

Se ha efectuado un estudio cinético del proceso de biometanización de las aguas de condensación procedentes del proceso de concentración térmica del alpechín, cuya carga orgánica (6,0 g/l de DQO) impide su posible vertido o reutilización. Para ello, se utilizan dos reactores de lecho fluidizado, uno con biomasa suspendida (testigo) y otro con biomasa soportada sobre Sepiolita para inmovilización de las bacterias responsables del proceso.

Se aplica el modelo de Chen-Hashimoto de producción de metano obteniéndose los valores de los parámetros cinéticos μ_{max} y K, para cada uno de los casos estudiados.

Se obtiene un aumento de las constantes cinéticas en el reactor que contiene Sepiolita respecto al testigo, llegando a duplicarse el valor de la constante K en el reactor con biomasa soportada.

PALABRAS-CLAVE: Agua de condensación - Alpechín - Biometanización - Cinética - Soporte.

SUMMARY

Kinetic study of biomethanation of condensed water from the thermal concentration process of olive mill wastewater

A kinetic study of biomethanation has been carried out by using condensed water from the thermal concentration process of olive mill wastewater, which contained an organic load (6 g/l COD) that prevented it from reusing or spillage.

Two fluidized-bed bioreactors were used, one of them containing suspend biomass for reference, and the other with biomass supported on Sepiolite for the immobilization of microorganisms effecting anaerobic digestion.

The Chen-Hashimoto model of methane production has been applied, obtaining the values of the kinetic parameters μ_{max} and K for each case studied.

The results showed an increase in the kinetic constants for the reactor with Sepiolite in relation to the one used as reference, and the value for K kinetic constant was duplicated.

KEY-WORDS: Biomethanation - Condensation water- Kinetics - Olive mill wastewater - Support.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los sistemas físicos utilizados para la depuración del alpechín es el de concentración térmica, consistente en la eliminación de parte del agua, utilizando evaporadores o concentradores de múltiple efecto, para evitar elevados consumos energéticos (1).

La aplicación de este proceso disminuye en un 70-75% el volumen de este agua residual; no obstante el agua procedente de la condensación de los vapores del proceso contiene la mayor parte de los componentes volátiles del alpechín, así como pequeñas cantidades de este por arrastre o proyecciones. Esto hace que dicha agua requiera un proceso posterior de depuración, previo a su vertido o a su posible reutilización.

De entre las posibles soluciones y tecnologías disponibles de cara a la depuración y aprovechamiento de aguas residuales, destaca la fermentación anaerobia o biometanización, cuyas ventajas quedaron resaltadas en un trabajo precedente (2).

Dada la pequeña velocidad de reproducción de los microorganismos anaerobios se han desarrollado diversas tecnologías para su inmovilización en el seno de los biorreactores, con el fin de evitar su pérdida con los efluentes y con ello una posible disminución de la velocidad del proceso.

Entre los biorreactores más utilizados para llevar a cabo este proceso destacan los de lecho fluidizado, en los que las bacterias colonizan partículas de determinados materiales, aumentando la superficie utilizable para el crecimiento bacteriano. Por otra parte, estos reactores son los que permiten conseguir cargas volumétricas más altas, superiores a los 50 kg DQO/m³d, lo que los hace muy adecuados para el tratamiento de aguas residuales tanto de alta como de baja carga orgánica, como la que nos ocupa (3).

Los resultados obtenidos en investigaciones anteriores sobre microbiología y bioquímica de los procesos anaerobios pusieron de manifiesto la influencia que sobre este proceso ejercen diferentes soportes utilizados para la inmovilización de los microorganismos responsables del mismo (4) (5) (6) (7).

El objetivo de este trabajo es el de obtener las constantes cinéticas que rigen el proceso continuo de biometanización de las aguas de condensación resultantes del proceso de concentración térmica del alpechín; este proceso se realiza simultáneamente en dos reactores de lecho fluidizado, uno con biomasa anaerobia suspendida (testigo) y otro con biomasa soportada sobre Sepiolita, estudiándose la influencia del soporte sobre los parámetros biocinéticos del proceso.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Equipo experimental.

Los reactores están constituidos por unidades de digestión anaerobia (U. D. A.) (2) a los que se acopla una pieza troncocónica para facilitar por una parte la expansión de la biomasa y por otra su decantación, con el fin de evitar su pérdida con el efluente. La pieza lleva acoplada una boca central superior para la salida del biogás y una lateral para la salida del efluente.

La expansión y fluidización de la biomasa se realiza con un sistema de agitación magnética. Todo este equipo se introduce en un cámara termostatazada a la temperatura de 35°C.

La alimentación se realiza por la parte inferior del reactor mediante una bomba peristáltica.

El biogás producido se pasa a través de una disolución de NaOH para eliminar el CO₂ y se determina el volumen de metano producido en función del tiempo (2).

La salida de efluente se realiza a través de un cierre hidráulico con una columna de líquido de 25 cm de altura y 50 ml de volumen para evitar la entrada de aire al reactor y la salida del biogás.

2.2. Soporte utilizado.

Como soporte para la inmovilización de las bacterias responsables del proceso se emplea Sepiolita, silicato magnésico de estructura acicular y mínima fragilidad. Su composición química se recoge en la tabla I.

Tabla I
Composición química y características típicas de la Sepiolita.

Análisis Químico (% en peso)

| | |
|--------------------------------------|------|
| Pérdida calcinación..... | 10,5 |
| SiO ₂ | 62,0 |
| MgO..... | 23,9 |
| Al ₂ O ₃ | 1,7 |
| K ₂ O..... | 0,6 |
| CaO..... | 0,5 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,5 |
| Na ₂ O..... | 0,3 |

- Densidad aparente.....70 g/l

2.3. Inóculo

Como inóculo para el arranque de los digestores se utilizan lodos procedentes de una balsa de vertido de alpechín debidamente diluidos y neutralizados.

2.4. Características de las aguas de condensación del proceso de concentración térmica del alpechín.

Las características del agua de condensación utilizadas se muestran en la tabla II. Su composición en ácidos volátiles, obtenida por cromatografía gaseosa, se recoge en la tabla III.

Tabla II
Características de los condensados de alpechín utilizados.

| | |
|--------------------------------------|--------------------------|
| Color..... | Amarillento |
| pH..... | 3,50 |
| Acidez volátil..... | 2,05 g/l (ácido acético) |
| Demanda química de oxígeno (DQO).... | 6,00 g/l |

2.5. Procedimiento experimental

Se utilizan dos unidades de digestión anaerobia a las que se adiciona inicialmente 750 ml de agua destilada y 250 ml del inóculo ya mencionado; a uno de estos dos reactores se les adiciona

Tabla III

Composición en ácidos volátiles del condensado de alpechín.

Análisis cromatográfico.

| | |
|-----------------------|-------|
| Acido Acético..... | 35,5% |
| " Propiónico..... | 18,7% |
| " Butírico..... | 43,1% |
| " Valeriánico..... | 0,4% |
| " Isovaleriánico..... | 0,3% |

10 gramos de Sepiolita, quedando el segundo como testigo.

Previamente a la realización de los experimentos en régimen continuo y con vistas a la aclimatación y preparación de la biomasa se realizan, durante un periodo de tres meses, alimentaciones en discontinuo con volúmenes progresivos de este agua residual, modificándose los volúmenes adicionados cada vez que se detiene definitivamente la producción de metano.

Tras esta etapa inicial, se realizan los experimentos en régimen continuo, utilizándose caudales de alimentación de 80, 120, 160, 200, 240, 280, 320, 360, y 400 ml/día, que corresponden a 14, 9,3, 7,0, 5,6, 4,6, 4,0, 3,5, 3,1, y 2,8 días de tiempo de retención hidráulica respectivamente, teniendo en cuenta que el reactor tiene un volumen de 1,12 litros.

Para cada caudal o tiempo de retención hidráulica correspondiente, se determina tras alcanzarse condiciones de estado estacionario el volumen de metano producido.

2.6. Técnicas analíticas

Los análisis de demanda química de oxígeno (DQO) y acidez volátil se realizan de acuerdo con el "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (8).

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En la tabla IV se recogen los valores del volumen de metano (ml) obtenidos para los distintos tiempos de retención hidráulica (días) en los reactores con soporte Sepiolita y testigo.

El pH de los efluentes obtenidos se mantiene prácticamente constante, presentando un valor medio de 7,3 y 7,1 para los reactores con Sepio-

Tabla IV

Volumen de metano (mililitros) en función del tiempo de retención hidráulica (días), en los dos reactores.

| TIEMPO DE RETENCIÓN (días) | REACTOR | |
|-------------------------------|-----------|---------|
| | Sepiolita | Testigo |
| 14,0 | 300 | 290 |
| 9,3 | 445 | 430 |
| 7,0 | 590 | 570 |
| 5,6 | 730 | 705 |
| 4,6 | 870 | 840 |
| 4,0 | 1005 | 975 |
| 3,5 | 1140 | 1105 |
| 3,1 | 1275 | 1235 |
| 2,8 | 1405 | 1365 |

lita y testigo respectivamente. La demanda química de oxígeno de estos efluentes presenta valores medios de 200 y 300 mg/l para ambos digestores.

4. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Entre los factores que mas influyen sobre el proceso de biometanización destaca el pH del medio, por lo que resulta de gran interés su seguimiento a lo largo del proceso. Este parámetro es función de la alcalinidad del sistema, de la presión parcial del CO₂ y de la concentración de ácidos volátiles que existan en el medio. Para obtener buenos rendimientos de degradación de materia orgánica y de producción de metano, el pH debe encontrarse entre 6,8 y 8,0. Para estos experimentos, este parámetro se mantiene dentro de estos límites óptimos sin acusar efectos significativos por variaciones del caudal.

4.1. Modelo de Chen-Hashimoto para procesos de digestión anaerobia.

En digestores de mezcla completa y flujo continuo, las velocidades de cambio de masa celular y de concentración de sustrato vienen expresadas por las siguientes ecuaciones:

$$\frac{dX}{dt} = \mu \cdot X - \frac{X}{\theta} \quad (1)$$

$$\frac{dS}{dt} = -r + \frac{S_0 - S}{\theta} \quad (2)$$

donde:

X, es la concentración de masa celular.

μ , la velocidad específica de crecimiento microbiano.

θ , el tiempo de retención hidráulico.

S_0 , la concentración de sustrato en el influente.

S, la concentración de sustrato en el efluente.

r, la velocidad de utilización de sustrato.

la relación entre r y μ viene dada por la siguiente ecuación:

$$\mu = Y \cdot r \quad (3)$$

siendo Y el coeficiente de rendimiento (masa celular/masa sustrato), que se considera constante.

En estado estacionario, $dX/dt = 0$ y $dS/dt = 0$, con lo cual:

$$\mu = 1/\theta \quad (4)$$

$$r = (S_0 - S)/\theta \quad (5)$$

$$X = Y (S_0 - S) \quad (6)$$

Sustituyendo estas expresiones en la ecuación de Contois:

$$\mu = \frac{\mu_{\max} \cdot S}{\beta \cdot X + S} \quad (7)$$

siendo:

μ_{\max} , la velocidad específica de crecimiento microbiano.

β , un parámetro cinético adimensional.

se obtiene:

$$\frac{S}{S_0} = \frac{K}{\mu_{\max} \cdot \theta - 1 + K} \quad (8)$$

siendo K un parámetro cinético adimensional igual a Y multiplicado por β .

El tiempo mínimo de retención que indica donde se produce el efecto de lavado de microorganismos es numéricamente igual al recíproco de la velocidad máxima de crecimiento:

$$\theta_{\min} = 1/\mu_{\max} \quad (9)$$

Por otra parte, la producción de metano que se genera en un proceso anaerobio es directamente proporcional a la eliminación de sustrato, ya que

otras formas de eliminación del mismo hacia sulfhídrico e hidrógeno son poco significativas (9). Por esta razón, en un sistema de este tipo, la concentración de sustrato que se introduce en el digestor, es directamente proporcional a B_0 ; y la concentración de sustrato que queda en el digestor en cada momento a $(B_0 - B)$, donde:

B = volumen de metano producido en condiciones normales de presión y temperatura por gramo de sustrato añadido.

B_0 = volumen de metano producido en condiciones normales de presión y temperatura por gramo de sustrato añadido a tiempo de retención infinito.

La concentración de sustrato se evalúa como DQO.

Por tanto, a partir de la ecuación (8) se puede escribir:

$$\frac{B_0 - B}{B_0} = \frac{K}{\mu_{\max} \cdot \theta - 1 + K} \quad (10)$$

de donde

$$\theta = \frac{1}{\mu_{\max}} + \frac{K}{\mu_{\max}} \cdot \frac{B}{(B_0 - B)} \quad (11)$$

De esta forma, determinando previamente el valor de B_0 , la representación de θ frente a $B/(B_0 - B)$ da lugar a una línea recta cuya ordenada en el origen es igual a $1/\mu_{\max}$ y su pendiente a K/μ_{\max} .

4.2. Aplicación del modelo de Chen-Hashimoto a los resultados experimentales.

Previamente a la obtención de los parámetros cinéticos K y μ_{\max} mediante la ecuación (11) ha de determinarse el valor del parámetro B_0 . Para ello, a partir de la ecuación (10) se obtiene:

$$B = B_0 \cdot \left(1 - \frac{K}{\mu_{\max} \cdot \theta - 1 + K} \right) \quad (12)$$

de forma que cuando $\theta/\theta_{\min} = \mu_{\max} \theta \gg |1 - K|$ las representaciones gráficas de B frente a $1/\theta$ son líneas rectas, en las que B coincide con B_0 , cuando el tiempo de retención tiende a infinito, es decir, la ordenada en el origen de las representaciones lineales coincide con B_0 .

En la tabla V se recogen los valores de B (mililitros de CH_4 en condiciones standard de presión y temperatura (STP)/g DQO) para los dis-

tintos tiempos de retención en los dos digestores utilizados. Estos valores se calculan a partir de los valores de volumen de metano (tabla IV), teniendo en cuenta que el agua residual utilizada tiene una DQO de 6,0 g/l.

Tabla V

Valores experimentales de B (ml CH₄ STP/g DQO) en función del tiempo de retención (días), en los dos reactores utilizados.

| TIEMPO DE RETENCIÓN (días) | REACTOR | |
|-------------------------------|-----------|---------|
| | Sepiolita | Testigo |
| 14,0 | 553,1 | 534,6 |
| 9,3 | 546,9 | 526,5 |
| 7,0 | 543,9 | 525,4 |
| 5,6 | 538,3 | 519,9 |
| 4,6 | 534,6 | 516,2 |
| 4,0 | 529,4 | 513,6 |
| 3,5 | 525,4 | 509,3 |
| 3,1 | 522,4 | 506,0 |
| 2,8 | 518,1 | 503,3 |

En la figura 1 aparecen a título de ejemplo las representaciones de B (ml CH₄ STP/g DQO) frente a 1/θ (días⁻¹) para los dos reactores utilizados. Las parejas de valores B, 1/θ se ajustan a la línea recta, utilizando el método de mínimos cuadrados, de manera que la ordenada en el origen de la misma coincide con el valor de B₀. Los coeficien-

tes de correlación obtenidos son bastante elevados en los dos casos, en concreto 0,997 y 0,995.

Los valores de B₀, obtenidos de esta forma para cada reactor son:

Reactor con Sepiolita = 560,6 ml CH₄ STP/g DQO

» Testigo = 540,5 » » » »

Una vez obtenidos los parámetros B₀ y los valores de B (tabla V) a partir de los datos experimentales para cada tiempo de retención, θ, la representación de θ frente a B/(B₀-B), en el rango comprendido entre 2,8 y 9,3 días permite la determinación de los parámetros cinéticos μ_{max} y K.

En la figura 2 se representan los valores de θ (días) frente al cociente B/(B₀-B) para ambos reactores.

Las parejas de valores θ, B/(B₀-B) se ajustan a una línea recta, empleando el método de mínimos cuadrados, de manera que podemos obtener los valores de los parámetros cinéticos μ_{max} y K, a través de la ordenada en el origen y la pendiente de la recta ajustada. Así pues, teniendo en cuenta la ecuación (11): μ_{max} = 1/(Ordenada en el origen) y K = Pendiente/(Ordenada en el origen).

En la tabla VI se resumen los valores de estos parámetros cinéticos para los dos reactores utilizados. Como se aprecia, los valores de la constante cinética del proceso K, y de la velocidad máxima específica de crecimiento μ_{max}, son 1,7 y 1,6 veces mayores respectivamente, en el reactor con biomasa soportada que en el de referencia.

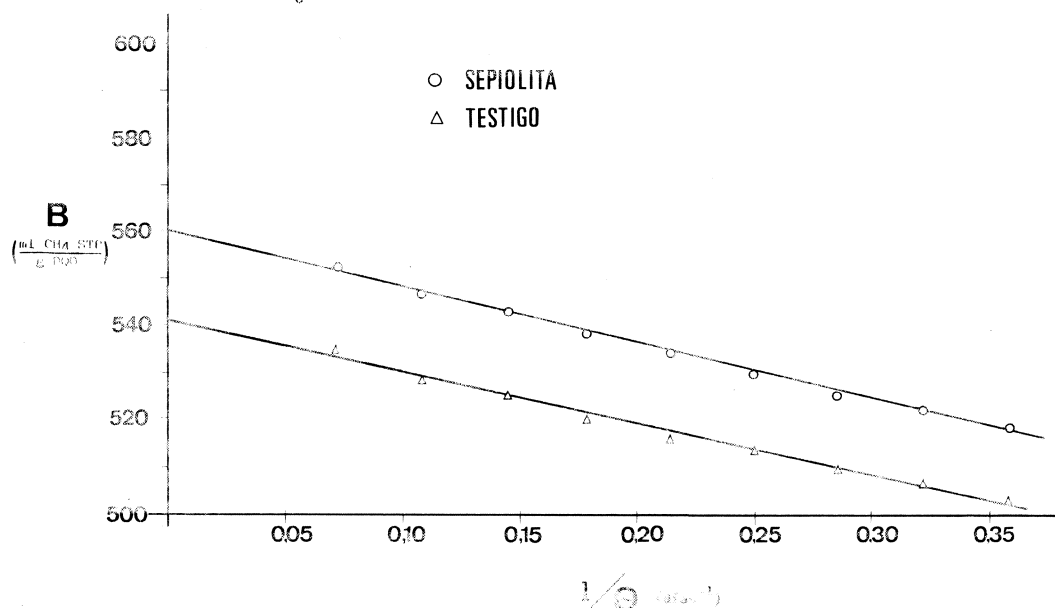


Figura 1

Efecto del tiempo de retención sobre la producción de metano en los reactores utilizados.

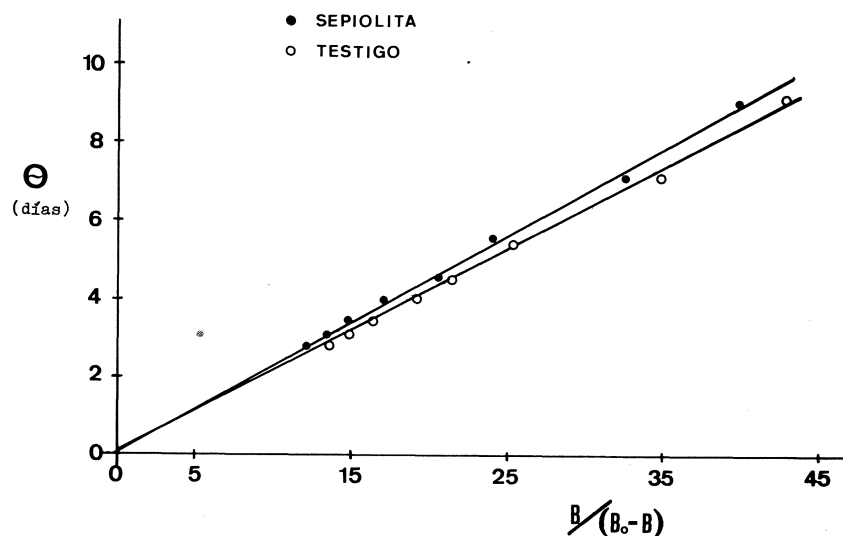


Figura 2
Determinación de los parámetros cinéticos K y μ_{\max} para los dos reactores utilizados.

Tabla VI

Valores de los parámetros cinéticos μ_{\max} (días⁻¹) y K en los dos reactores utilizados.

| Reactor | μ_{\max} | K |
|-----------|--------------|------|
| Sepiolita | 16,05 | 3,61 |
| Testigo | 9,92 | 2,05 |

4.3. Comparación de los resultados experimentales con los obtenidos mediante el modelo de Chen-Hashimoto.

Una vez determinados los valores de los parámetros cinéticos μ_{\max} y K , se comparan los resultados experimentales con los que se obtienen a partir de las ecuaciones propuestas por este modelo. La ecuación que se utiliza para obtener los valores de B es la (12).

En la tabla VII se exponen los valores teóricos de B (ml CH₄ STP/g DQO) en función del tiempo de retención (días) para los dos reactores utilizados.

Como puede observarse comparando las tablas V y VII, existe un buen grado de ajuste entre los valores teóricos de B y los experimentales. Todos los valores experimentales de B , dentro del margen de tiempos de retención ensayado, en los dos reactores considerados, se desvían menos de un 0.3% de sus valores teóricos. Esto indica que el modelo utilizado predice con bastante precisión el comportamiento de los reactores y los parámetros

Tabla VII

Valores teóricos de B (ml CH₄ STP/g DQO) en función del tiempo de retención (días), en los dos reactores utilizados.

| TIEMPO DE RETENCIÓN (días) | REACTOR | |
|-------------------------------|-----------|---------|
| | Sepiolita | Testigo |
| 9,3 | 547,3 | 528,6 |
| 7,0 | 543,0 | 524,8 |
| 5,6 | 538,7 | 520,9 |
| 4,6 | 534,1 | 516,8 |
| 4,0 | 530,3 | 513,3 |
| 3,5 | 526,2 | 509,5 |
| 3,1 | 522,0 | 505,7 |
| 2,8 | 518,0 | 502,1 |

cinéticos obtenidos representan la actividad de los microorganismos responsables del proceso continuo de biometanización de este agua residual.

5. CONCLUSIONES

1. Los condensados procedentes del proceso de concentración térmica en múltiple efecto del alpehín, son fácilmente biodegradables mediante digestión anaerobia, tanto en presencia como en ausencia de soporte ya que el porcentaje de eliminación de DQO es superior al 95%.
2. Se ha comprobado que el modelo propuesto por Chen-Hashimoto es aplicable al proceso

continuo de depuración anaerobia o biometanización de este agua residual; las ecuaciones obtenidas predicen el volumen de metano generado con un error inferior al 0,3%; esto confirma que las constantes cinéticas obtenidas representan con fidelidad el comportamiento biocinético de los reactores.

3. El soporte Sepiolita exalta el valor de los parámetros cinéticos del proceso de biometanización de este agua, de tal manera que el valor de la constante cinética, K , en el reactor con este soporte casi se duplica respecto al testigo, mientras que la velocidad máxima específica de crecimiento, μ_{max} se hace más de 1,6 veces mayor en el reactor con Sepiolita.
4. El coeficiente de rendimiento (B_0) en el reactor con soporte Sepiolita es ligeramente superior al del reactor testigo, lo que pone de manifiesto una vez más la influencia del soporte, sobre el proceso de digestión anaerobia de este agua residual.

AGRADECIMIENTOS

Queremos hacer constar nuestro agradecimiento a D.^a Carmen Sánchez y a D.^a Antonia Escobar por su eficaz ayuda y colaboración.

BIBLIOGRAFIA

1. Valenzuela Ruiz, G.- "Thermal concentration of vegetation water".- Symposium on olive by products valorization, FAO, Sevilla (1986) 173-177.
2. Borja R., Martín, A. y Fiestas J. A.- "Estudio de la depuración anaerobia del alpechín en presencia de diversos soportes para la inmovilización de los microorganismos responsables del proceso".- *Grasas y Aceites* 41 (1990) 347-356.
3. Rozzi, A.- "Estado del arte sobre la digestión anaerobia".- Actas del 3.º seminario de Depuración Anaerobia de aguas residuales, (1986) Valladolid.
4. Huysman, P., Van Meenen, P., Van Assche, P. and Verstraete, W.- "Factors affecting the colonization of non porous and packing materials in model upflow methane reactors".- *Biotechnol. Lett* 5 (1983) 643-648.
5. Murray, W. D. and Van den Berg, L.- "Effects of support material on the development of microbial fixed films converting acetic to methane".- *J. Appl. Bacteriol*, 51 (1981) 257-265.
6. Maestrojuan, G.^a M.^a, Pérez, J. L. and Fiestas, J. A.- "A study of interaction between various materials used as supports and anaerobic bacteria".- Conference on anaerobic wastewater treatment AQUATECH Amsterdam, The Netherlands (1986) 690-693.
7. Fiestas, J. A.- "La digestión anaerobia en la depuración de las aguas residuales de alta carga orgánica".- Actas II Congreso Mediterráneo de Ingeniería Química (1981) Barcelona.
8. American Public Health Association (APHA).- "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater".- (16 th edition). Washington, 1985.
9. Chen, Y. R. and Hashimoto, A. G.- "Kinetics of methane fermentation".- *Biotechnology and Bioengineering* 8 (1978) 269-282.

(Recibido: Marzo 1991)