

cTAE - Centro de Tecnologías Ambientales y Energía

INFORME

Determinación del Potencial de Biometano (PBM) del residuo crudo y del residuo bioestabilizado proveniente de la planta TMB de CEAMSE.

A continuación se detallan los productos incluidos en el presente informe y la caracterización inicial realizada en la planta de CEAMSE, de la cual se tomó como información inicial la composición de la muestra del material crudo, la cual que aparece resaltada en el siguiente cuadro.

Caracterización

Se tomaron 70kg del material crudo a la salida de las cintas que transportan la fracción orgánica hasta la pala que la deposita en los túneles de bioestabilización. Se cuarteó y parte de este material fue triturado y enviado al laboratorio para su caracterización y análisis. Estas muestras fueron rotuladas como "Crudo" al momento de los ensayos.

Se tomaron 10kg del material (sin triturar) y se realizó la caracterización del mismo. A continuación, se detallan las fracciones encontradas y su proporción en la muestra.

Fracciones	Bruto kg	Tara kg	Neto kg	%
Finos ≤ 25 mm	6,458	0,451	6,007	62,67
Orgánico ≥ 25mm	2,065	0,326	1,739	18,14
Papel	0,847	0,326	0,521	5,44
Piedra	0,644	0,336	0,308	3,21
Otros plásticos	0,628	0,336	0,292	3,05
Vidrio	0,242	0	0,242	2,52
Hueso	0,177	0	0,177	1,85
Metales	0,154	0	0,154	1,61
Textil	0,124	0	0,124	1,29
Tetra	0,021	0	0,021	0,22
		Total	9,585	100

Para evaluar el material al finalizar el proceso y asegurar la identidad del material estabilizado, se tomaron las fracciones orgánicas y finas (aproximadamente el 88% del total) y se colocaron en 2 bolsas arpilleras de aproximadamente 25kg cada una. Se eligió este tipo de bolsas por su permeabilidad a la aireación y para mantener la humedad del material. Las bolsas fueron colocadas en diferentes puntos del túnel hasta que se cumplimentó el tiempo del proceso.

cTAE - Centro de Tecnologías Ambientales y Energía

Producto 1: Caracterización físico-química de las muestras y del inóculo

En esta etapa se detallan las características físicas y químicas de las muestras que se estudiaron. Las mismas se rotulan como E1, E2-A y E2-B según el siguiente detalle:

E1 considerado ensayo de prueba donde se utilizaron muestras de crudo recogidas el día 07/02/2017 y de bioestabilizado correspondiente al lote 590, Box 8 con inicio del proceso de bioestabilización el 18/01/2017 y finalización el 07/02/2017. Estas muestras de crudo y bioestabilizado corresponden a diferentes lotes y fueron recibidas con cierto grado de molienda sin especificar malla. Se consideró este ensayo como una primera prueba para conocer el comportamiento del material durante el proceso de digestión anaeróbica. Se realizaron triplicados de cada una de las muestras de sustrato crudo (SC) y de sustrato bio-estabilizados (SBE).

E2-A es un ensayo realizado con una muestra preparada a partir de un mismo lote donde se separó un sub-lote de crudo y otro de bioestabilizado (proceso finalizado el 01/05/2017). Estas muestras fueron recibidas con un grado de molienda similar a la muestra E1 pero dado que se observaron partículas sólidas (vidrios o piedras) de tamaño considerable que afectaban la determinación de sólidos (volátiles y totales) se decidió realizar un análisis granulométrico para homogeneizar el tamaño de partícula de las muestras. De esta manera las muestras de SC y de SBE que se ensayaron tenían un tamaño de partícula comprendido entre mallas #4 y #8 (ASTM) equivalente a partículas entre 2.38 y 4.76 mm.

E2-B corresponde a un segundo ensayo sobre la misma muestra estudiada en el E2-A también por triplicado dado que se observaron diferencias significativas en el PBM entre E1 y E2-A.

La Tabla 1 detalla las determinaciones realizadas sobre las muestras del SC y del SBE, todos según métodos APHA (1999)¹ excepto DQO (para el inóculo) que se aplicó la norma ASTM D-1252.0

Tabla 1. Características físico-químicas de las muestras de SC y SBE.

Muestra		pH	Alcalinidad ^a	ST ^b	SV ^b	SF ^b	N _{amoniaco} ^c	N _{total} ^c
			Mg CaCO ₃ /L	g/g S (bh)	g/g S (bh)	g/g S (bh)	mg N/g S	mg N/g S
E1	SC	5.09	2540.6 ± 41	0.45 ± 0.04	0.3 ± 0.04	0.15 ± 0.02	0.36 ± 0.04	5.63 ± 0.05
	SBE	5.7	2877.6 ± 66	0.48 ± 0.02	0.31 ± 0.02	0.17 ± 0.01	0.12 ± 0.02	7.39 ± 1.52
E2-A	SC	7.29	524.1 ± 6.0	0.40 ± 0.01	0.26 ± 0.01	0.14 ± 0.04	0.03 ± 0.01	ND
	SBE	7.36	591.4 ± 1.1	0.60 ± 0.01	0.32 ± 0.01	0.28 ± 0.01	0.05 ± 0.02	ND
E2-B	SC	7.29	524.1 ± 6.0	0.42 ± 0.03	0.25 ± 0.02	0.17 ± 0.05	0.03 ± 0.01	ND
	SBE	7.36	591.4 ± 1.1	0.58 ± 0.03	0.31 ± 0.01	0.27 ± 0.02	0.05 ± 0.02	ND

^a promedio de triplicados; ^b promedio de quintuplicados; ^c promedio de duplicados

¹ APHA (1999). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed. Washington, DC. American Public Health Association.

cTAE - Centro de Tecnologías Ambientales y Energía

Como inóculo se utilizaron lodos de planta depuradora estabilizados, en una relación inóculo/sustrato de 2, según el protocolo descrito por Holliger y colab. (2016)². Para su caracterización se determinó la actividad metanogénica específica (AME) y un ensayo de control positivo. La Tabla 2 describe las características del inóculo utilizado para la determinación del PBM del SC y del SBE.

Tabla 2. Características físico-químicas del inóculo utilizado

	E1	E2-A	E2-B
pH ^a	7.67 ± 0.04	8.30 ± 0	7.92 ± 0
Alcalinidad ^b [mg CO ₃ Ca/L]	3571.8 ± 121.2	2016.0 ± 47.7	3035.2 ± 46.01
ST ^b [g ST/L]	69.77 ± 8.72	62.57 ± 5.320	44.28 ± 6.10
SV ^b [g SV/L]	36.67 ± 4.71	28.20 ± 1.92	21.27 ± 0.26
SF ^b [g SV/L]	33.10 ± 4.07	34.37 ± 3.44	23.02 ± 5.91
SST ^b [g SST/L]	5.46 ± 0.79	2.97 ± 0.72	4.48 ± 1.20
SSV ^b [g SSV/L]	34.82 ± 5.56	15.83 ± 3.17	23.43 ± 2.57
SSF ^b [g SSF/L]	19.80 ± 10.61	13.87 ± 4.19	21.37 ± 11.35
SDT ^b [g SDT/L]	0.14 ± 0.01	0.14 ± 0.03	0.11 ± 0.01
SDV ^b [g SDV/L]	1.00 ± 0.14	0.80 ± 0.10	0.15 ± 0.07
SDF ^b [g SDT/L]	0.35 ± 0.19	0.57 ± 0.31	0.95 ± 0.07
DQO ^b [mg/L]	75220 ± 10839	44341 ± 8290	46289 ± 7402
N _{amoniaco} ^b [mg NH ₃ ⁺ /L]	670.7 ± 118.7	295.6 ± 3.8	392.96 ± 16.63
N _{total} ^a [mg NH ₃ ⁺ /L]	2026.0 ± 207.9	ND	ND
AME ^b [g DQO _{CH₄} /g SSV/d]	0.0353 ± 0.0012	0.0546 ± 0.00597	0.0252 ± 0.0011

^apromedio de duplicados; ^bpromedio de triplicados (mínimo), en algunos casos promedio de quintuplicados

El inóculo se comportó como una fuente adecuada de bacterias metanogénicas que aseguran la disponibilidad de agentes degradantes de la materia orgánica existente en los sustratos. Esto puede observarse a través de los criterios de calidad establecidos por el protocolo, los cuales se detallan en la Tabla 3.

Tabla 3. Criterios de calidad del inóculo

Parámetro	Criterio de calidad	E1	E2-A	E2-B
pH	7.0 < pH < 8.5	7.7	8.3	7.9
Nitrógeno amoniacal (mg NH ₄ ⁺ /L)	<2500 mg/L	670.74	295.56	392.96
Alcalinidad (mg /L)	> 3000 mg/L	3571.83	2015.98	3035.2
Producción endógena de CH ₄ (mL CH ₄ CNPT)	< 50 mL CH ₄ /g SV	27.1	1.7	2.4
	< 20% prod. total (S + I)	434.1 > 403.4 (SC)	26.9 < 267.7 (SC)	37.7 < 316.8 (SC)
		434.1 > 250.1 (SBE)	26.9 < 238.2 (SBE)	37.7 < 261.2 (SBE)

² Towards a standardization of biomethane potential tests. Water Science & Technology, 74-11, 2515-2522. doi: 10.2166/wst.2016.336.

CTAE - Centro de Tecnologías Ambientales y Energía

El valor de alcalinidad observado en el ensayo E2-A no resultó causa de inhibición alguna por acumulación de AGV durante la etapa de acidogénesis, ya que no se notó evidencia a lo largo de los 25-45 días de ensayo, en la producción de metano.

Los valores de producción endógena de metano del inóculo utilizado en el E1 indicaron mayor actividad metanogénica lo cual sugiere que no fue completamente desgasificado antes de realizar dicho ensayo.

Producto 2: Descripción del ensayo experimental para la determinación del PBM

Los ensayos experimentales se llevaron a cabo en digestores tipo batch de 1 L de capacidad mantenidos a temperatura mesofílica ($35 \pm 1^\circ\text{C}$ con sistema PID). Se realizaron triplicados de cada muestra de SC y de SBE, aplicando una relación inóculo/sustrato de 2, concentración de lodos en la mezcla de 20 g/L y concentración de sustrato de 10 g SV/L.

Paralelamente se corrieron triplicados de blancos (producción de metano del inóculo) y de control positivo utilizando celulosa micro-cristalina.

La producción de metano se determinó utilizando un sistema de medición de gases por desplazamiento de agua acidificada a pH 2 a fin de evitar la disolución del dióxido de carbono producido. La composición del biogás se midió con un equipo portátil (Langem, GA2000), que utiliza celdas infrarrojas para medir los porcentajes en volumen de metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2) (máximo error $\pm 0,5\%$) y celdas electroquímicas para medir el contenido de oxígeno (máximo error $\pm 1,0\%$). La calibración del equipo fue realizada con mezclas de gases patrones certificados 60-40 ($\text{CH}_4\text{-CO}_2$) de AGA (N° de certificado 165342) antes de iniciar los ensayos. El monitoreo de la producción de metano se realizó con una frecuencia diaria durante períodos que variaron según las muestras entre 15 y 45 días y fue concluido cuando la diferencia diaria de la producción acumulada de metano resultó inferior a 1%.

El valor promedio de PBM se calculó como:

$$PBM_S = PBM_{promedio,S} \pm \sqrt{SD_{blanco}^2 + SD_S^2}$$

La Tabla 4 detalla los valores experimentales obtenidos del PBM de las muestras de SC y de SBE para cada uno de los ensayos realizados.

cTAE - Centro de Tecnologías Ambientales y Energía

Tabla 4. PBM de las muestras de SC y SBE de cada ensayo

Ensayo	Muestra	PBM mL CH ₄ CNPT/g SV	Diferencia %
E1	SC	169.7 ± 21.4	53.2
	SBE	79.5 ± 31.9	
E2-A	SC	179.5 ± 2.5	17.7
	SBE	147.7 ± 4.7	
E2-B	SC	193.3 ± 3.3	18.0
	SBE	158.5 ± 2.3	

Los criterios de rechazo aplicados a los valores de PBM obtenidos, según el protocolo estandarizado se detallan en la Tabla 5.

Tabla 5. Criterios de rechazo del ensayo de PBM

Criterio		E1	E2-A	E2-B
RSD Blanco	< 5%	36.7	16.1	0.8
RSD Control positivo	< 5%	ND	18.6	4.2
RSD SC	< 10%	12.6	1.4	1.7
RSD SBE	< 10%	40.1	3.2	1.4
PBM del control positivo (mL CH ₄ /g SV)	352 < PBM _{CP} < 414*	ND	166.6	337.5

*Corresponden al 85 y 100% del PBM teórico para celulosa

dond RSD se calcula como:

$$RSD = \frac{SD}{Promedio} * 100$$

Del análisis de los resultados se deduce que el ensayo E2 (A y B) resultó, según el protocolo estandarizado aplicado, como el más exacto para explicar las diferencias entre las muestras ensayadas dado que cumple la mayoría de los criterios para aceptar los valores experimentales obtenidos. Por lo tanto, se considera que la diferencia entre los valores del PBM obtenidos para SC y SBE resultó 17.9 % (0.2% desvío estándar), es decir que el SBE tiene un potencial de producción de metano 17.9% inferior al sustrato sin tratar en la planta de TMB.

La Fig. 1 muestra la evolución de la producción acumulada de metano de las muestras de SC y de SBE en cada uno de los ensayos realizados sobre muestras del mismo lote.

cTAE - Centro de Tecnologías Ambientales y Energía

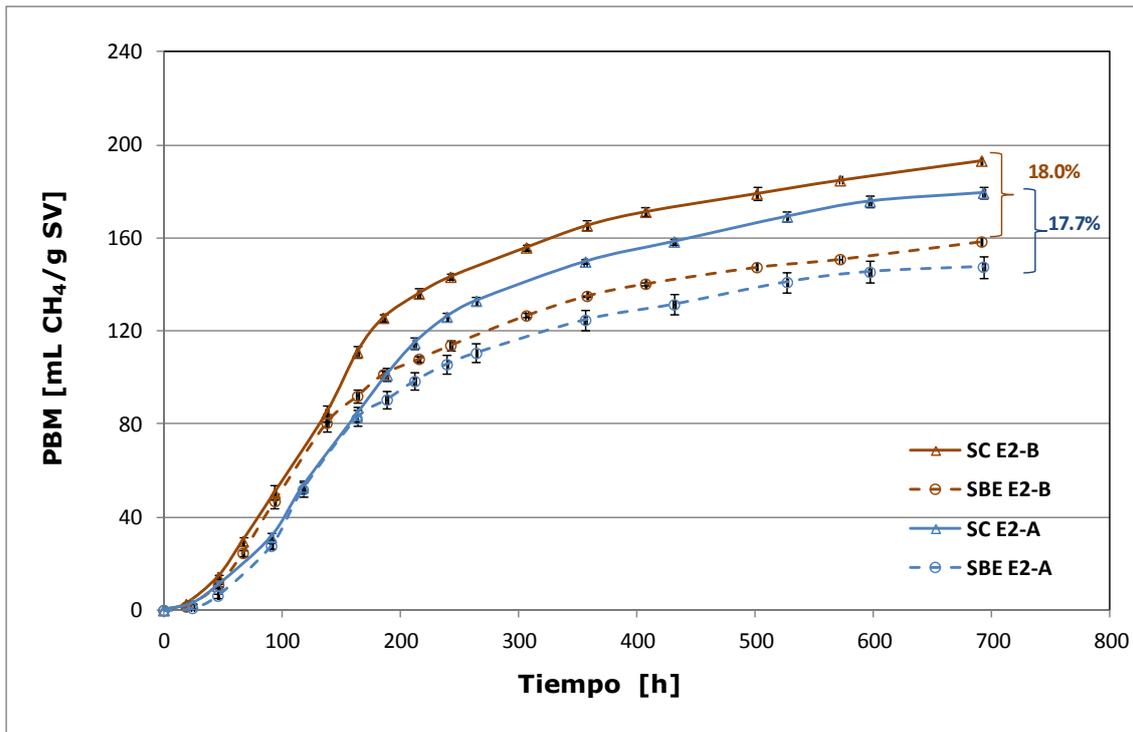


Fig.1. Potencial de biometano de las muestras de crudo y bioestabilizado correspondientes a un mismo lote (Ensayos 2-A y 2-B). Las barras de error de cada punto experimental de PBM representa el desvío estándar de los triplicados.

CTAE - Centro de Tecnologías Ambientales y Energía

Nomenclatura

AME	actividad metanogénica específica
I	inóculo
RSD	desvío estándar relativo
S	sustrato (equivale genéricamente a SC ó SBE)
SC	sustrato crudo
SBE	sustrato bioestabilizado
SD	desvío estándar
ST	sólidos totales
SV	sólidos volátiles
SF	sólidos fijos
SST	sólidos sedimentables totales
SSV	sólidos sedimentables volátiles
SSF	sólidos sedimentables fijos
SDT	sólidos disueltos totales
SDV	sólidos disueltos volátiles
SDF	sólidos disueltos fijos

cTAE - Centro de Tecnologías Ambientales y Energía

Informe Técnico desarrollado para CEAMSE

Julio 2017

Responsable Técnico: MSc. Ing. Santalla Estela

Laboratorio Bioenergía cTAE: Dra Córdoba Verónica

cTAE Centro de Tecnologías Ambientales y Energía

Facultad de Ingeniería UNICEN

Av. Del Valle 5737. B7400 JWI Campus Olavarría

www.fio.unicen.edu.ar