

Uso de los residuos sólidos mineros de la extracción del níquel como estimulantes para la producción de biogás.

I. Pereda Reyes*, R. Irusta Mata, D. Oliva Terencio*.**

*Centro de Estudios de Tecnologías Energéticas Renovables (CETER).

Facultad de Ingeniería Mecánica, Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría. CUJAE.

Calle 127, s/n, CP 19390, Apartado 6028, Habana 6, Marianao, Ciudad Habana, Cuba.

Telf: (537) 266 3627. Fax: (537) 267 2964

Email: ipereda@ceter.cujae.edu.cu, deny@ceter.cujae.edu.cu

**Departamento de Ingeniería Química. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales.

Universidad de Valladolid. Paseo del Cauce, s/n, 47011, Valladolid. España.

Email: rubiru@eis.uva.es

(Recibido el 4 de Marzo de 2006; aceptado el 18 de Junio de 2006)

Resumen.

La adición de diferentes materiales con vistas a mejorar el proceso anaerobio ha venido incrementándose en los últimos tiempos existiendo bases teóricas bien fundamentadas para la realización de esta práctica. Este proceso biológico, requiere no sólo de macronutrientes (N, P, K, S), elementos vitales para el desarrollo de los microorganismos y que deben estar presentes en grandes cantidades, sino también de los denominados micronutrientes y factores estimulantes al proceso, los cuales en cantidades muy pequeñas (trazas), son esenciales para el óptimo desarrollo de los microorganismos, como es el caso de algunos metales obligatorios (Fe, Ni y Co).

En este trabajo se presenta un estudio preliminar del efecto de la adición de residuales mineros cubanos como catalizadores del proceso anaerobio. Se realizó la caracterización de dicho residual minero (Cola), empleado en los ensayos experimentales. Se demostró que la Cola SI aporta nutrientes esenciales al proceso de depuración anaerobia de aguas residuales. Hubo mayor efectividad en condiciones extremas: poco sustrato y concentraciones tóxicas de Nitrógeno y Azufre, y en cualquiera de las variantes analizadas, la mejor respuesta se obtuvo con una concentración de Cola igual a 3 mg/L, con una eliminación de materia orgánica de más del 80%.

Palabras claves: Digestión anaerobia, biogás, traza de metales, residuo minero.

1. Introducción.

La adición de diferentes materiales con vistas a mejorar el proceso anaerobio ha venido incrementándose en los últimos tiempos, existiendo bases teóricas bien fundamentadas para la realización de esta práctica.

El tratamiento anaerobio de residuales, por ser un proceso biológico, requiere no sólo de los llamados macronutrientes (N, P, K, S) sino también de los denominados micronutrientes y factores estimulantes al proceso, los cuales en cantidades muy pequeñas (trazas), son esenciales para el óptimo desarrollo de los microorganismos [1, 2, 6].

En trabajos previos, otros investigadores han obtenido algunos resultados relacionados con este tema que sirven de base para el trabajo que aquí se presenta. Entre

estos resultados pueden mencionarse los siguientes [25, 27].

- Algunos metales son considerados elementos obligatorios en el proceso anaerobio (Fe, Ni, Co).
- Necesidad demostrada de agentes estimulantes y catalizadores del proceso anaerobio.
- Conocimiento del efecto positivo que se tiene al emplear Fe en residuales con alto contenido de sulfatos.
- Los procesos anaerobios a escala industrial demoran mucho tiempo para llegar a operar en condiciones estables (6 meses a 1 año).
- Para estimular los procesos anaerobios, tanto a nivel de laboratorio como a escala industrial, se emplean sales que resultan marcadamente caras y que se deben aplicar de forma limitada.

El presente trabajo toma en cuenta estos antecedentes y responde a la necesidad de buscar alternativas que estimulen los procesos de digestión anaerobia.

Por otra parte, Cuba dispone de uno de los yacimientos de Níquel y Cobalto más importantes del mundo, respaldado por una alta producción, de la que se generan residuos mineros conocidos como Cola. Esta Cola tiene elevado contenido de algunos metales que resultan imprescindibles para las bacterias formadoras de metanos que son los microorganismos más importantes en el proceso anaerobio de aguas residuales [8, 14, 15, 16, 17, 19, 24, 26, 31].

Es por ello que este trabajo plantea como objetivo realizar un estudio, encaminado a cuantificar el efecto positivo que produce la adición de la Cola en el proceso anaerobio.

La adición de la Cola al proceso de digestión anaerobia debe aportar varios elementos importantes:

- Aumento de la eficiencia del proceso de digestión anaerobia con el consiguiente incremento de la producción de biogás con su potencial energético.
- Aprovechar residuos sólidos generados en el proceso de producción de los compuestos de Níquel, en las minas de Moa, que actualmente no tienen ningún uso.
- Proponer una aplicación que derive en un alivio medioambiental por el empleo de los residuos anteriormente mencionados.
- Al mejorar la eficiencia de los procesos anaerobios disminuyen los costos asociados a la explotación de estos sistemas.

Debido a la novedad en el tema y la necesidad del conocimiento y dominio del uso de la Cola como estimulante en el tratamiento anaerobio de aguas residuales, se decide probar las interferencias de diferentes factores que intervienen en el proceso anaerobio y la adición de la Cola, en reactores discontinuos a escala de laboratorio.

2. Materiales y métodos.

La Cola utilizada en estos estudios se caracterizó utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica de la firma Shimadzu modelo 6701. Las muestras fueron previamente digeridas en un Microwave Digestión System de la firma OI Analytical, modelo 7295.

Para el análisis integral de la experimentación se asumen variables de control a diferentes niveles, variables de ruido que introducen condiciones extremas y de estrés al sistema, variables fijas y una variable respuesta, como se muestran a continuación:

- *Variables de Control*
Cantidad de Cola, cantidad de microorganismos y tipo de sustrato.

- *Variables de Ruido*
Concentración de azufre, concentración de nitrógeno, carga contaminante inicial.
- *Variables Fijas*
pH inicial del sistema, tipo de inóculo y temperatura del sistema.
- *Variable Respuesta*
Carga contaminante eliminada.

Los valores de las variables empleadas en los experimentos se muestran en la Tabla 1. Todos los experimentos se realizaron a una temperatura constante y controlada de 35°C. El pH inicial de todas las muestras se ajustó a 7.

Tabla 1. Distribución de las variables experimentales por cada reactor.

<i>Reactor/ variables</i>	<i>S</i>	<i>N</i>	<i>D</i>	<i>C</i>	<i>M</i>	<i>TS</i>
1 ₀	0	1	2	0	2	AGV
1 ₁	0	1	2	1	2	sacarosa
1 ₂	0	1	2	2	6	AGV
1 ₃	0	1	2	3	6	sacarosa
2 ₀	0	3	5	0	2	AGV
2 ₁	0	3	5	1	2	sacarosa
2 ₂	0	3	5	2	6	AGV
2 ₃	0	3	5	3	6	sacarosa
3 ₀	1	1	5	0	2	AGV
3 ₁	1	1	5	1	2	sacarosa
3 ₂	1	1	5	2	6	AGV
3 ₃	1	1	5	3	6	sacarosa
4 ₀	1	3	2	0	2	AGV
4 ₁	1	3	2	1	2	sacarosa
4 ₂	1	3	2	2	6	AGV
4 ₃	1	3	2	3	6	sacarosa

Leyenda:

S (Concentración de azufre, g/L)

N (Concentración de nitrógeno, g/L)

D (Carga entrante, g/L)

C (Cantidad de Cola, mg/L)

M (Cantidad de microorganismos, g SSV/L)

TS (Tipo de sustrato)

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) final se midió al sobrenadante de los reactores. Todos las determinaciones analíticas se realizaron de acuerdo a “Standard Methods” for the Examination of Water and Wastewater. 17 Edition, de la APHA-AWWA-WPCF.

Se lleva a cabo el test de actividad metanogénica específica (AME) [5, 7, 9, 11, 18], prueba que se realiza a los inóculos con el objetivo de conocer la potencialidad del mismo como iniciador del proceso anaerobio. El lodo utilizado como inóculo proviene de la Planta de Tratamiento de Residuales de las Industrias Productoras de Azúcares ubicada en las afueras de Valladolid, España. Cuando se utilizó como sustrato una

mezcla de Ácidos Grasos Volátiles se trabajó con una relación ácido acético-propiónico-butírico en DQO, de 73:21:04.



Figura 1. Aspecto de los reactores en el SET a 35°C y en el Test de Actividad Metanogénica.

El proceso anaerobio se desarrolló en frascos sellados con una capacidad de 250 mL. El metano producido se recoge en frascos de Mariotte (con una solución de NaOH al 25%) de igual capacidad que los reactores.

El diseño experimental se puede resumir en cuatro bloques característicos:

- Bloque 1: Bajas concentraciones de Azufre, Nitrógeno y DQO.
- Bloque 2: Bajas concentraciones de Azufre y altas concentraciones de Nitrógeno y DQO.
- Bloque 3: Altas concentraciones de Azufre, Nitrógeno y DQO.
- Bloque 4: Altas concentraciones de Azufre y Nitrógeno y bajas concentraciones de DQO.

3. Resultados y discusión.

En la tabla 1 se muestran los valores medios de los resultados de la caracterización de la Cola (5 muestras).

Como se puede observar en la tabla 2, en la composición de la Cola se encuentran presente cantidades apreciables de Fe, Ni y Co (micronutrientes de las bacterias anaerobias), pero además, se observa grandes cantidades de Mg, uno de los macronutrientes de mayor presencia en el crecimiento de las bacterias anaerobias. Esto demuestra la alta competitividad de la Cola como un suministrador de nutrientes en el proceso de digestión de las aguas residuales.

Siguiendo los parámetros establecidos para la medición de la AME se determina que el inóculo utilizado en la experiencias tiene una AME de 0.386 gDQO/gSSVd. Esto significa que la velocidad de producción de metano es aceptable, con lo que se puede asegurar que es un inóculo con una potencialidad alta para ser usado como iniciador del proceso anaerobio.

Tabla 2. Composición de la Cola.

Elemento	(mg/kg)	(g/kg)	%
Ca	247	0.25	0.025
Mg	67318	67.32	6.732
Cr	8235	8.24	0.824
Cd	18	0.02	0.002
Fe	306605	306.61	30.66
Ni	12442	12.44	1.244
Cu	122	0.12	0.012
Co	1632	1.63	0.163
Al	26	0.03	0.003
Mn	21	0.02	0.002
Zn	734	0.73	0.073

A partir de los resultados que pueden observarse en la Figura 2, se puede considerar que:

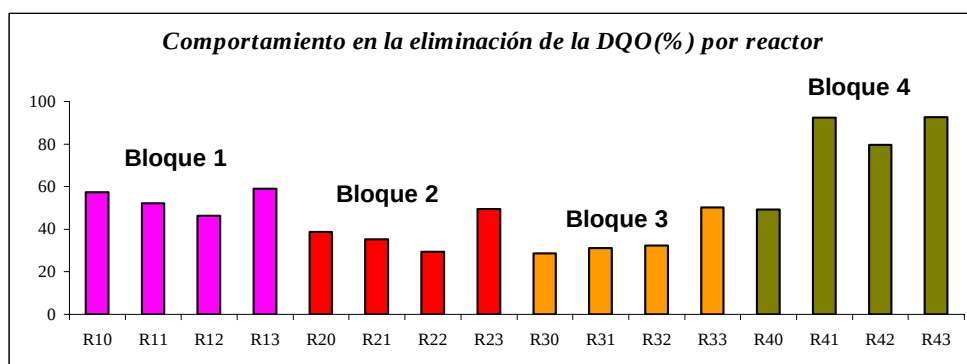


Figura 2. Comportamiento porcentual de la eliminación de la DQO en los reactores

- Los bloques 2 y 3 tienen un comportamiento similar en la eliminación de la DQO respecto a la respuesta reflejada por los bloques 1 y 4.
- La respuesta obtenida por el bloque 1 puede considerarse aceptable aunque no suficiente para obtener un buen funcionamiento en reactores anaerobios y por tanto, calidad aceptable en los efluentes que dichos reactores traten.
- El bloque 4 presenta muy buena respuesta ante la eliminación de la DQO. Se puede afirmar que con la combinación de variables presentes en dicho bloque, un reactor anaerobio en batch funciona con la garantía de tener un efluente de alta calidad.
- Los mejores resultados se obtienen, en todos los casos, cuando se aplican 3 mg/l de Cola en los reactores.

4. Conclusiones.

Como conclusiones de este trabajo, se pueden destacar las siguientes:

- ♦ La caracterización de la Cola (residual minero) empleada en los ensayos experimentales mostró que este residuo minero aporta nutrientes esenciales al proceso de depuración anaerobia de aguas residuales por lo cual puede ser una utilización de lo que hoy es un contaminante del proceso productivo niquelífero.
- ♦ Se observa mayor efectividad siempre para menores concentraciones de DQO y mayor dosis de Cola.
- ♦ Es necesario continuar aumentando la dosis de Cola hasta llegar al valor óptimo de ésta.

Resulta válido destacar que este trabajo es un estudio preliminar que sienta las bases para el desarrollo posterior de diferentes variantes que puedan dar una respuesta aún más concluyente respecto al uso “universal” de los residuos mineros como estimulantes del proceso anaerobio.

Demostrar que la adición de la Cola al proceso de digestión anaerobia tiene efectos positivos, abre las puertas de un posible producto atractivo por su origen y por su aplicación. Este producto podría traer aparejado elementos económicos positivos que deben ser considerados en trabajos posteriores. Además de los que evidencia medioambientalmente.

Agradecimientos.

Al equipo de trabajo del Laboratorio de Medioambiente del CARTIF que brindó la posibilidad del Proyecto de Colaboración conjunto con la Universidad de Valladolid, España.

5. Bibliografía.

- 1 ANGELIDAKI, I.: Anaerobic Biodegradability Of Macropollutants. Workshop On Harmonisation Of Anaerobic Biodegradation, Activity And Inhibition

Assays. Proceedings. Lago D' Orta, Italy. 7-8 June, 2002

- 2 AZBAR, N., URSILLO, P. And SPEECE, R. E. : Effect Of Process Configuration And Substrate Complexity On The Performance Of Anaerobic Processes. Water Research, Vol 35, No 3, Pp 817-829, February, 2001
- 3 BORJA, R., MARTÍN, A., DURÁN, M. M, LUQUE, M. AND ALONSO, V.: Kinetic Study Of Anaerobic Digestion Of Brewery Wastewater. Process Biochemistry, Vol 29, NO 8, PP 645-650, 1994
- 4 BORJA, R., MARTÍN, A., LUQUE, M. AND DURÁN, M. M.: Kinetic Study Of Anaerobic Digestion Of Wine Distillery Wastewater. Process Biochemistry, Vol 28, NO 2, PP 83-90, 1993
- 5 BUITRÓN, G.: Some Factors That Influence The Biodegradability Test Results. Workshop On Harmonisation Of Anaerobic Biodegradation, Activity And Inhibition Assays. Proceedings. Lago D' Orta, Italy. 7-8 June, 2002
- 6 CHEN, T-H And HASHIMOTO, A. G.: Effects Of Ph And Substrate:Inoculum Ratio On Batch Methane Fermentation. Bioresource Technology, Vol 56, No 2-3, Pp 179-186, May-June, 1996
- 7 COLLERAN, EMER And PENDER, SEAN : Anaerobic Biodegradability, Methanogenic Activity And Toxicity Test Systems: Defining The Test Conditions. Workshop On Harmonisation Of Anaerobic Biodegradation, Activity And Inhibition Assays. Proceedings. Lago D' Orta, Italy. 7-8 June, 2002
- 8 ESPINOSA, A., ROSAS, L., ILANGOVAN, K. AND NOYOLA, A.: Effect Of Trace Metals On The Anaerobic Degradation Of Volatile Fatty Acids In Molasses Stillage. Water Science And Technology, Vol 32, No 12, PP 121-129, 1995
- 9 FERNÁNDEZ- POLANCO, F.: Comunicación Personal.
- 10 FIELD, J., REYES-SIERRA, A., LETTINGA, G.: Ensayos Anaerobios.
- 11 JAWED, M. And TARE, V.: Microbial Composition Assessment Of Anaerobic Biomass Through Methanogenic Activity Tests. Water SA. Vol 25, No 3, July, 1999
- 12 KALYUZHNYI, S. V. AND DAVLYATSHINA, M. A.: BATCH Anaerobic Digestion Of Glucose And Its Mathematical Modeling. I. Kinetic Investigations. Bioresource Technology, Vol 59, No 1, PP 73-80, 1997
- 13 KALYUZHNYI, S. V. AND DAVLYATSHINA, M. A.: BATCH Anaerobic Digestion Of Glucose And Its Mathematical Modeling. Ii. Description, Verification And Application Of Model. Bioresource Technology, Vol 59, No 2-3, Pp 249-258, 1997

- 14 KIDA, K., IKBAL, SONODA, Y., KAWASE, M. AND NOMURA, T.: Influence Of Mineral Nutrients On High Performance During Anaerobic Treatment Of Wastewater From A Beer Brewery. *Journal Of Fermentation And Bioengineering*, Vol 72, No 1, Pp 54-57 , 1991
- 15 KIDA, K., SHIGEMATSU, T., KIJIMA, J. NUMAGUCHI, M., MOCHINAGA, Y., ABE, N. And MORIMURA, S.: Influence Of Ni²⁺ And Co²⁺ On Methanogenic Activity And The Amounts Of Coenzymes Involved In Methanogenesis. *Journal Of Bioscience And Bioengineering*, Vol 91, No 6, Pp 590-595, 2001
- 16 LIN, C-Y.: Effect Of Heavy Metals On Acidogenesis In Anaerobic Digestion. *Water Research*, Vol 27, No 1, Pp 147-152, January, 1993
- 17 LIN, C-Y.: Effect Of Heavy Metals On Volatile Fatty Acid Degradation In Anaerobic Digestion. *Water Research*, Vol 26, No 2, Pp 177-183, February, 1992
- 18 MORENO-ANDRADE, I. And BUITRÓN, G.: Influence Of The Initial Substrate To Microorganisms Concentration Ratio On The Methanogenic Inhibition Test. *Water Science And Technology*, Vol 48, No 6 Pp 17-22, 2003
- 19 OSUNA, M.B., IZA, J., ZANDVOORT, M. And LENS, P.N.L.: Essential Metal Depletion In An Anaerobic Reactor. *Water Science And Technology*, Vol 48, No 6, Pp 1-8, 2003
- 20 PAVLOSTATHIS, S. G.: Kinetics Of Anaerobic Treatment: A Critical Review. *Critical Reviews In Environmental Control*, 21(5,6): 411-490, 1991
- 21 PERCHERON, G., BERNET, N., MOLETTA, R.: Interactions Between Methanogenic And Nitrate Reducing Bacteria During The Anaerobic Digestion Of An Industrial Sulfate Rich Wastewater. *FEMS Microbiology Ecology*, 29, Pp 341-350, 1999
- 22 PERCHERON, G., BERNET, N., MOLETTA, R.: Start-Up Of Anaerobic Digestion Of Sulfate Wastewater. *Bioresource Technology*, 61, Pp 21-27, 1997
- 23 POETSCH, Patrícia B. And KOETZ, Paulo R.: Sistema De Determinação Da Atividade Metanogênica Específica De Lodos Anaeróbios. *Revista Bras. De AGROCIENCIA*, V.4, N°3, 161-165, 1998
- 24 SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ, E. P.: Effect Of Pyrite Addition On Anaerobic Digestion. *Bioresource Technology*, Vol 47, No 2, PP 189-190, 1994
- 25 SHARMA, J. And SINGH, R.: Effect Of Nutrients Supplementation On Anaerobic Sludge Development And Activity For Treating Distillery Effluent. *Bioresource Technology*, 79, Pp 203-206, 2001.
- 26 SPEECE, R. E., PARKIN, G. F. AND GALLAGHER, D.: Nickel Stimulation Of Anaerobic Digestion. *Water Research*, Vol 17, No 6, Pp 677-683, 1983
- 27 SPEECE, R.E. : Anaerobic Biotechnology For Industrial Wastewaters.1996
- 28 VALLE, J.L.: Comunicación Personal.
- 29 VALLE, J.L.: Ingeniería De Calidad: Optimización De Productos Y Procesos Industriales.
- 30 VELA, F. J., ZAIAT, M. And FORESTI, E.: Influence Of The COD To Sulphate Ratio On The Anaerobic Organic Matter Degradation Kinetics . *Water SA* Vol 28, No.2, April, 2002
- 31 ZHANG, Y., ZHANG, Z., SUZUKI, K. AND MAEKAWA, T.: Uptake And Mass Balance Of Trace Metals For Methane Producing Bacteria. *Biomass And Bioenergy*, Vol 25, No 4, Pp 427-433, October, 2003

Use of the nickel solid mining residuals as stimulants for the biogasproduction.

Abstract.

The addition of several compounds in order to improve anaerobic process has been increased during last decades, being well-sustained by theoretical bases. This biological process requires not only macronutrients (N, P, K, S), essential elements in large quantities for microorganisms well developments, but also those known as micronutrients and stimulating elements which in a very small concentrations are of vital importance for the optimum microorganism development, as the case of obligatory metals like Fe, Ni and Co.

A preliminary study of mining residues effect on anaerobic process is presented in this paper. Mining residues can be a perfect metal supplier, and indeed act as a biocatalyst. A characterization of the used mining residue (Cola) was made. It was demonstrated that Cola did contribute essential nutrients to wastewater anaerobic process. There was better effectiveness under extreme conditions: less substrate and toxic concentrations in Nitrogen and Sulphur. In all cases, the best answer was obtained when Cola concentration was around 3mg/l, with an organic matter removing of more than 80%.

Keywords: Anaerobic digestion, biogas, trace metals, mining residues.