

Universitat de Lleida

Departament de Medi Ambient i Ciències del Sòl

Laboratori d'Enginyeria Ambiental –LEA

**USOS DE L'ENERGIA TÈRMICA PER A LA
MILLORA DEL PROCÉS DE DIGESTIÓ
ANAERÒBIA DE PURINS DE PORC I PER A LA
RECUPERACIÓ DE PRODUCTES D'INTERÈS**

*THERMAL ENERGY USES FOR THE IMPROVEMENT OF PIG
SLURRY ANAEROBIC DIGESTION AND THE RECOVERY OF
USEFUL PRODUCTS*

TESI DOCTORAL

Ph.D. Thesis

August Bonmatí i Blasi

Lleida, Juliol 2001

Memòria presentada per August Bonmatí i Blasi per optar al títol de Doctor
Enginyer Agrònom per la Universitat de Lleida

Autor:

Director de la Tesi:

August Bonmatí i Blasi

Xavier Flotats i Ripoll

Lleida, a 27 de juliol de 2001

Tesi presentada el dia 27 de juliol de 2001, a la Universitat de Lleida, davant del tribunal format per:

- Manel Poch Espallargues (President)
- Maria Rosa Teira Esmatges (Secretaria)
- Teresa Vicent Huguet
- Vicent Gimeno Año
- Alberto Coronas Salcedo

Otenint la qualificació de Excel·lent cum laude per unanimitat.

Foto portada: Granja de porcs Mas el Cros, Sta. Pau, La Garrotxa (Catalunya), la qual produeix biogàs, a partir de purins, per cobrir part dels requeriments d'energia tèrmica per calefacció, des de 1983.

als pares

a la Joana

*Se olvida que para llegar al cielo se
necesita como ingredientes una piedrita
y la punta de zapato.*

Julio Cortázar, Rayuela

Agraïments

M'agradaria agrair amb aquestes línies a tots aquells que han fet possible el desenvolupament d'aquesta tesi:

- A en Xavier Flotats i Ripoll per la seva direcció, ajut i encoratjament. Per tot el que he après al seu costat aquests darrers anys...
- A l'Elena ja que sense ella no hagués estat possible posar a punt la metodologia analítica, els dispositius experimentals i en general engegar el Laboratori. Pels bons consells i per que en molts moments hem compartit els mateixos problemes: fer una tesi...
- A la M Rosa, per la seva paciència amb les correccions d'anglès, pels ànims: *"això és una malaltia que s'ha de passar"* i per les converses *subversives* que alliberaven la ment dels mals esperits.
- A la Laia, la Sílvia i el David, pel seu ajut al laboratori, pels bons moments i els somriures que han fet molt més agradables les llargues hores d'experimentació i anàlisis.
- A la Montse, per la col·laboració al laboratori, pels cafès de les 9h que ajudaven a començar a treballar i els de les 12h que ajudaven a seguir treballant.
- A tots els companys que han passat pel laboratori de 3r cicle: Francesc, Asun, Francesc, Elena, Mikel, Joan, Laura, per que els que encara no han triomfat ho facin aviat...
- A la família *nica*: Efrain, Marta, Carlos, Bladi i Jordi, ja que han posat color i alegria al laboratori de 3r cicle i pels sopars exquisits a casa seva, *¡ni un paso atrás!*.
- A tots els que han passat pel LEA fent projectes i demés: Lorda, Eduard, Antoni, Albert, Jordi, Patrícia, Jordi, Mercè ...
- A tot el personal del DMACS, ja que amb la seva companyia ha anat avançant la tesi. Clara, gràcies per tot!
- A la CIRIT, ja que ha possibilitat la meua dedicació a temps complet.

- A SGT S.A., ja que junts hem avançat en el coneixement del que són aquesta cosa estranya anomenada purins.
- Al Paco, ja que les llargues xerrades discutint de la vida, relativitzant els problemes i rient han ajudat a fer més suau aquest llarg camí, salut!!
- A tots els amics, que des de la distància han seguit, amb més o menys comprensió el doctorat, a tots *valtros*: sector Sabadell, Solsona, Barcelona, Lleida i els que hi ha dispersos per aquests móns ...
- A la família, que en tots els moments han estat al meu costat.
- A la Joana, per tots els mals de cap que hem compartit, per les hores robades, per la teva immensa paciència, per estar... per tot una mica...

Sumari

Índex General	ii
Resum	vii
Índex de Figures	xiii
Índex de Taules / Tables	xvi
Capítol 1	
Introducció i objectius.....	1
Capítol 2	
Caracterització dels purins d'origen porcí. Limitants i potencials en la gestió, tractament anaerobi i possibles tractaments tèrmics	21
Capítol 3 / Chapter 3	
Thermal hydrolysis of pig slurry at low temperature (80°C): characterisation and feasibility as a pre-treatment to mesophilic anaerobic digestion	49
Capítol 4 / Chapter 4	
Ammonia air stripping from pig slurry: characterisation and feasibility as a pre- or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion	73
Capítol 5 / Chapter 5	
Pig slurry liquid fraction treatment by vacuum evaporation: influence of previous mesophilic anaerobic digestion process	103
Capítol 6	
Conclusions	135

Índex General

Resumvii
Índex de Figures	xiii
Índex de Taules / Tables	xvi

Capítol 1

Introducció i objectius	1
1.1. Introducció	3
1.1.1. Generació de residus orgànics	3
1.1.1.1. Residus ramaders (fems i purins)	3
1.1.1.2. Altres residus orgànics	5
1.1.2. Marc conceptual legal	7
1.1.3. Plans de Gestió	9
1.1.3.1. Mesures de reducció en origen	9
1.1.3.2. Plans d'aplicació als sòls i cultius	10
1.1.3.3. Tractaments	10
1.1.4. Estratègia de tractament en base al producte	11
1.2. Objectius	17
1.3. Descripció de l'estudi	17
1.4. Referències	19

Capítol 2

Caracterització dels purins d'origen porcí. Limitants i potencials en la gestió, tractament anaerobi i possibles tractaments tèrmics	21
2.1. Introducció	23
2.2. Composició dels purins d'origen porcí	23
2.3. Limitants en la gestió i aplicació al sòl	25
2.4. Digestió anaeròbia	28
2.4.1. Microbiologia i fases de la digestió anaeròbia	28
2.4.2. Influència dels paràmetres de procés. Paràmetres ambientals i operacionals	30
2.4.2.1. pH i alcalinitat	30
2.4.2.2. Potencial redox	30
2.4.2.3. Requeriment de nutrients	30

2.4.2.4. Temperatura.....	31
2.4.2.5. Estabilitat, toxicitat i inhibició.....	31
2.4.2.6. Temps de retenció.....	32
2.4.3. Ús del biogàs. Cogeneració.....	33
2.4.4. Digestió anaeròbia de purins de porc.....	34
2.4.4.1. Limitacions en base al substrat (purins).....	34
2.4.4.2. Limitacions externes al procés.....	37
2.5. Ús de l'energia tèrmica en el tractament de purins.....	38
2.5.1. Hidròlisi Tèrmica a baixa temperatura (80°C).....	38
2.5.2. <i>Stripping</i> / Absorció d'amoniac a 80°C.....	40
2.5.3. Evaporació/Condensació a baixa pressió i temperatura.....	42
2.6. Referències.....	44

Capítol 3 / Chapter 3

Thermal hydrolysis of pig slurry at low temperature (80°C): characterisation and feasibility as a pre-treatment to mesophilic anaerobic digestion.....

Abstract.....	51
3.1. Introduction and objectives.....	51
3.1.1. Anaerobic digestion of pig slurry.....	52
3.1.2. Anaerobic digestion enhancement.....	53
3.1.3. Thermal hydrolysis pre-treatments.....	54
3.1.4. Objectives.....	54
3.2. Materials and methods.....	55
3.2.1. Thermal hydrolysis tests.....	55
3.2.1.1. Effect of thermal hydrolysis time.....	55
3.2.1.2. Effect of thermal hydrolysis temperature.....	56
3.2.2. Batch anaerobic test.....	56
3.2.3. Analytical methods.....	58
3.2.4. Statistical analysis.....	58
3.3. Results and discussion.....	58
3.3.1. Thermal hydrolysis tests.....	58
3.3.1.1. Effect of thermal hydrolysis time.....	58
3.3.1.2. Effect of thermal hydrolysis temperature.....	63
3.3.2. Batch anaerobic test.....	64
3.3.2.1. Methane production.....	65
3.3.2.2. Ammonia inhibition.....	68
3.3.2.3. Energy considerations.....	69

3.4. Conclusions	70
3.5. References	70

Capítol 4 / Chapter 4

Ammonia air stripping from pig slurry: characterisation and feasibility as a pre- or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion.....	73
Abstract.....	75
4.1. Introduction and objectives	75
4.1.1. Pig slurry treatment.....	75
4.1.2. Removal versus recovery of nitrogen.....	76
4.1.3. Ammonia air stripping in combination with absorption.....	77
4.1.4. Objectives	79
4.2. Materials and methods	80
4.2.1. Raw material.....	80
4.2.2. Air stripping/absorption experiment.....	80
4.2.2.1. Air stripping/absorption system	80
4.2.2.2. Experimental design.....	82
4.2.3. Batch anaerobic test.....	83
4.2.4. Analytical methods	84
4.2.5. Statistical analysis	84
4.3. Results and discussion.....	84
4.3.1. Air stripping/absorption experiment.....	85
4.3.1.1. Filtration and pH adjustment of the raw material.....	85
4.3.1.2. Ammonia removal.....	86
4.3.1.3. pH effect on ammonia removal rates.....	90
4.3.1.4. Organic matter removal.....	94
4.3.1.5. Characteristics of the ammonia-salt water.....	94
4.3.2. Batch anaerobic test.....	96
4.3.2.1. Methane production.....	97
4.3.2.1. Inhibition phenomena.....	97
4.3.3. Air stripping evaluation as a pre- or post-treatment to anaerobic digestion	99
4.4. Conclusions	100
4.5. References	100

Capítol 5 / Chapter 5

Pig slurry liquid fraction (PSLF) treatment by vacuum evaporation: influence of previous mesophilic anaerobic digestion process103

Abstract.....	105
5.1. Introduction and objectives	105
5.1.1. Pig slurry management.....	106
5.1.2. Evaporation process	107
5.1.3. Objectives	109
5.2. Materials and methods	109
5.2.1. Raw material.....	109
5.2.2. Experimental design.....	110
5.2.2.1. Batch evaporation tests.....	110
5.2.2.2. Semi-continuous evaporation tests.....	113
5.2.3. Analytical methods	115
5.2.4. Statistical analysis.....	115
5.3. Results and discussion.....	115
5.3.1. pH adjustment of the raw material.....	115
5.3.2. Batch evaporation tests.....	117
5.3.2.1. Condensate characterisation.....	117
5.3.2.2. Concentrate characterisation.....	123
5.3.3. Semi-continuous evaporation tests.....	124
5.3.3.1. Evaporation rates	125
5.3.3.2. Condensate characterisation.....	127
5.3.3.3. Concentrate characterisation.....	130
5.4. Conclusions	131
5.5. References	132

Capítol 6

Conclusions135

6.1. Conclusions	137
6.1.1. Hidròlisi tèrmica a baixa temperatura (80°C)	137
6.1.2. Stripping/absorció d'amoníac a 80°C.....	138
6.1.3. Evaporació/condensació a baixa pressió	139
6.2. Consideracions de futur.....	141

Resum

Assolir nivells adients de qualitat ambiental en la gestió dels residus orgànics requereix un enfocament global i treballar a diferents nivells: mesures de reducció en origen, plans d'aplicació al sòl i tractaments adients quan sigui necessari. D'entre tots els residus orgànics, els purins són un dels que presenten una major problemàtica. La inclusió del procés de digestió anaeròbia dins de l'estratègia de tractament comporta una sèrie d'avantatges: controlar l'emissió de compostos orgànics volàtils i d'olors, estabilitzar la matèria orgànica i recuperar energia mitjançant la producció de biogàs. La seva implantació en zones càlides, però, presenta un limitant important: l'ús eficient de l'energia tèrmica quan la demanda és baixa. L'objectiu general de la tesis doctoral és el d'estudiar usos de l'energia tèrmica generada, per tal de millorar el propi procés anaerobi i/o la recuperació de productes de interès. D'entre els possibles processos que requereixen energia tèrmica s'ha estudiat el procés de hidròlisi tèrmica a 80 °C, el procés d'stripping/absorció a 80°C i el procés d'evaporació/concentració a baixa pressió aplicat a purins de porc.

El procés de hidròlisi tèrmica dels purins de porc, previ a la digestió anaeròbia, té diferents efectes en funció dels tipus de purins. Quan aquest s'aplica a purins poc degradats i amb poc contingut de nitrogen amoniacal, s'observa un increment en la producció de biogàs, havent arribat a increments del 60%. Per contra quan s'aplica en purins amb un alt contingut de nitrogen amoniacal i ja molt degradats, el procés de digestió anaeròbia posterior es veu inhibit.

L'eliminació i recuperació mitjançant el procés d'stripping/absorció a 80°C, de l'amoníac dels purins, pot ser una bona alternativa per millorar la seva gestió. Quan el procés s'aplica a purins prèviament digerits anaeròbiament, és possible aconseguir una eliminació completa de l'amoníac sense modificar el pH. Per purins no digerits la modificació del pH és indispensable.

L'evaporació/condensació amb l'objectiu de reduir volum i obtenir un producte concentrat amb un alt poder fertilitzant, així com el de reutilitzar l'aigua condensada, és un altre dels possibles processos aplicables als purins. L'emissió d'amoníac, i altres compostos volàtils, és un fet que cal tenir en compte quan aquest s'aplica a aquest tipus de residu. Modificant el pH dels purins (pHs àcids) s'aconsegueix minimitzar les pèrdues d'amoníac fins a nivells raonablement baixos. No obstant, per tal d'evitar l'emissió de compostos orgànics volàtils (p.e. àcids grassos volàtils), és necessari un procés previ de descomposició. El procés de digestió anaeròbia assajat presenta resultats satisfactoris.

Com a conclusió general es pot dir que els tractaments tèrmics estudiats es presenten com eina de present i de futur, per tal de millorar la gestió i el tractament de purins de porc. La combinació de la digestió anaeròbia amb aquests processos es presenta, així mateix, com una alternativa amb grans avantatges: millora el funcionament dels processos tèrmics (stripping/absorció i evaporació/condensació), s'afavoreix la implantació de la digestió anaeròbia amb possibles millores sobre el propi procés (hidròlisi tèrmica), i indirectament a través de l'ús de l'excés d'energia tèrmica a baixa temperatura (<90°C) de difícil aplicació per altres usos en zones càlides.

Resumen

Alcanzar niveles adecuados de cualidad ambiental en la gestión de los residuos orgánicos requiere un enfoque global y trabajar a diferentes niveles: medidas de reducción en origen, planes de aplicación al suelo y tratamientos adecuados cuando sea necesario. Entre todos los residuos orgánicos, los purines, probablemente son los que presenta una mayor problemática. La inclusión del proceso de digestión anaerobia en la estrategia de tratamiento comporta una serie de ventajas: controlar las emisiones de compuestos orgánicos volátiles y olores, estabilizar la materia orgánica y recuperar energía mediante la producción de biogás. No obstante, su implantación en zonas cálidas presenta una importante limitación: el uso eficiente de la energía térmica cuando la demanda es baja. El objetivo general de la tesis doctoral es estudiar usos de la energía térmica generada, para mejorar el propio proceso anaerobio y/o recuperar productos de interés. Entre los posibles procesos que requieren energía térmica se ha estudiado el proceso de hidrólisis térmica a 80°C, el proceso de stripping/absorción a 80°C y el proceso de evaporación/condensación a baja presión aplicados a purines de cerdo.

El proceso de hidrólisis térmica de los purines de cerdo, previo a la digestión anaerobia, tiene diferentes efectos en función del tipo de purin. Cuando se aplica a purines poco degradados y con un bajo contenido en nitrógeno amoniacal, se observa un incremento en la producción de biogás, alcanzando incrementos del 60%. Contrariamente, cuando se aplica a purines con un alto contenido en nitrógeno amoniacal ya muy degradados, el proceso de digestión anaerobia posterior se ve inhibido.

La eliminación y recuperación del amoníaco de los purines mediante el proceso de stripping/absorción a 80°C, puede ser una buena alternativa para mejorar su gestión. Cuando el proceso se aplica a purines previamente digeridos anaerobiamente, es posible conseguir una eliminación completa del amoníaco sin modificar el pH. Para purines no digeridos es indispensable modificar el pH.

El proceso de evaporación/condensación con el objetivo de reducir el volumen, obtener un producto concentrado con un alto poder fertilizante y reutilizar el agua condensada, es otro posible proceso aplicable a los purines de cerdo. La emisión de amoníaco y otros compuestos volátiles, es un hecho a tener en cuenta cuando este se aplica a este tipo de residuo. Modificando el pH (pHs ácidos) se consigue minimizar las pérdidas de amoníaco hasta niveles razonablemente bajos. No obstante, evitar la emisión de compuestos

orgánicos volátiles (p.e. ácidos grasos volátiles) requiere un proceso previo de descomposición. El proceso de digestión anaerobia ensayado presenta resultados satisfactorios.

Los tratamientos térmicos estudiados se presentan como una herramienta de presente y futuro, para mejorar la gestión y el tratamiento de purines de cerdo. La combinación de la digestión anaerobia con estos procesos se presenta, así mismo, como una alternativa con grandes ventajas: mejora el funcionamiento de los procesos térmicos (stripping/absorción y evaporación/ condensación), favorece la implantación de la digestión anaerobia mediante posibles mejoras sobre el propio proceso (hidrólisis térmica), e indirectamente a través del uso del exceso de energía térmica a baja temperatura (<90°C) de difícil aplicación para otros usos en zonas cálidas.

Abstract

Solutions to environmental problems associated with organic waste require a global perspective and the development of integrated management plans including: actions to minimise waste generation, the establishment of specific soil-crop application programmes, and treatments when required. Pig slurry is one of the most problematic types of organic waste. The inclusion of anaerobic digestion in a pig slurry treatment strategy offers several advantages. It reduces the emission of volatile organic compounds, controls odours, mineralises nutrients and recovers energy through methane production. However, profitable uses of the excess thermal energy produced constitute a limiting factor in warm countries. The general objective of this PhD thesis is the study of possible applications of the thermal energy produced, aiming to improve the process itself and/or to recover valuable products. Among all the possible processes that require thermal energy, thermal hydrolysis at 80°C, stripping/absorption at 80°C, and evaporation/condensation at low pressure have been studied applied to pig slurry.

The effect of the thermal hydrolysis process previous to anaerobic digestion varied according to the type of slurry involved: it was positive with almost non degraded slurries containing a low ammonia nitrogen concentration, and negative (inhibition of the anaerobic digestion process) when involving degraded slurries with a high ammonia nitrogen concentration.

As air stripping combined with absorption, removes and recover ammonia, its inclusion in the treatment strategy could favour pig slurry management. When it is applied on digested slurry, complete ammonia removal without pH modification is possible. When fresh pig slurry is used, a high initial pH is required.

The evaporation/condensation process aiming to reduce volume and obtain a concentrate with high fertiliser value, as well as, to obtain a condensate (water) that could be reused, is another process that could also favour pig slurry management. The emission of ammonia and several other volatile compounds should be taken into account when treating pig slurry. By modifying pH (acidic pHs) it is possible to reduce ammonia emissions to reasonable levels. However, a previous process aiming at the degradation of these compounds, such as anaerobic digestion, is necessary to prevent the emission of volatile organic compounds (i.e. volatile fatty acids).

The thermal treatments that have been studied are useful tools when handling and processing pig slurry. The combination of anaerobic digestion with the thermal treatments studied offers several advantages: improves their performance (stripping/absorption and evaporation/condensation), improve, in some cases, the performance of anaerobic digestion (thermal hydrolysis) and indirectly improve its feasibility, through the use of the excess thermal energy, at low temperatures ($<90^{\circ}\text{C}$), difficult to apply in warm countries.

Índex de Figures

Figura 1.1. Distribució de la producció de porcs d'engreix a Europa	4
Figura 1.2. Diagrama de flux genèric de matèria, energia i residus en un model de flux unidireccional	6
Figura 1.3. Diagrama de flux genèric de matèria, energia i residus segons un model de flux unidireccional amb reciclatge	8
Figura 2.1. Fases de la fermentació anaeròbia i les diferents poblacions bacterianes implicades en el procés	29
Figura 2.2. Exemple de corbes de depuració (eliminació de matèria orgànica) i producció de gas per unitat de volum de reactor i dia, segons el model de Chen-Hashimoto	33
Figure 3.1. Contribution of organic matter fractions to the biogas potential in manure	53
Figure 3.2. Ammonia nitrogen evolution through time and the fitted model	59
Figure 3.3. Solubilization ratio $C/orgN_0$ as a function of the NH_4^+-N /TKN ratio	61
Figure 3.4. pH evolution and NH_4^+-N evolution through time in the thermal hydrolysis tests	62
Figure 3.5. Evolution of methane production (a) and VFA concentration (b) in treatments P1 and P2	65
Figure 3.6. Evolution of methane production (a) and VFA concentration (b) in treatments P3 and P4	67
Figure 4.1. (a) Henry's constant (H_e) as a function of temperature and (b) free ammonia fraction as a function of pH at different temperature levels	78
Figure 4.2. Schematic representation of the laboratory set up of the semibatch stripper/absorber system	81
Figure 4.3. Effect of filtration and pH adjustment on fresh pig slurry (a) and digested pig slurry (b)	85
Figure 4.4. Ammonia nitrogen concentration and ammonia removal in experiments with the reference ammonia solution ($T = 80^\circ C$)	87
Figure 4.5. pH evolution in experiments with the reference ammonia solution	87
Figure 4.6. Ammonia nitrogen concentration, percent ammonia removal, pH, TALK and PALK evolutions in fresh pig slurry experiments	88

Figure 4.7. Ammonia nitrogen concentration, percent ammonia removal, pH, TALK and PALK evolutions in anaerobically digested pig slurry experiments	90
Figure 4.8. Percent free ammonia fraction evolution during stripping experiments: (a) reference ammonia solution experiments, (b) fresh slurry experiments and (c) digested slurry experiments	91
Figure 4.9. Ammonia removal rates for the different pHs and substrate types	93
Figure 4.10. Crystallised ammonia salt obtained in the absorption process and further crystallisation from the following experiments: (a) reference ammonia solution, (b) fresh pig slurry and (c) digested pig slurry	95
Figure 5.1. Un-ionised ammonia and acetic acid fraction as a function of pH at different temperatures	108
Figure 5.2. Experimental set up for the batch evaporation tests	111
Figure 5.3. Experimental set up for the semi-continuous evaporation tests	113
Figure 5.4. Experimental set up for the semi-continuous evaporation tests: (a) general view, and (b) detail of the evaporator	114
Figure 5.5. Titration curve for fresh pig slurry liquid fraction and digested slurry liquid fraction (a), and pH evolution with time during the neutralisation process (b)	116
Figure 5.6. Effect of pH adjustment on STS, TVFA and COD on fresh slurry and digested slurry liquid fraction	117
Figure 5.7. Evolution of condensate characteristics throughout the fresh slurry batch evaporation tests	118
Figure 5.8. Evolution of condensate characteristics throughout the digested slurry batch evaporation tests	120
Figure 5.9. Ammonia nitrogen, COD and TVFA concentration on the condensate as a function of the initial slurry pH: (a) experiments with fresh slurry, (b) experiments with digested slurry	121
Figure 5.10. Ammonia nitrogen (a) and VFA (b) transferred (%) to the condensate in the batch evaporation experiments	122
Figure 5.11. COD transferred (%) to the condensate in the batch evaporation experiments	123
Figure 5.12. Slurry addition and accumulated condensate during fresh slurry semi-continuous experiments, for the transitory (a) and steady state (b) period	125

Figure 5.13. Slurry addition and accumulated condensate during the digested slurry semi-continuous experiments for the transitory (a) and steady state (b) period.....126

Figure 5.14. Evolution of condensate characteristics ($\text{NH}_4^+\text{-N}$, TVFA, COD and pH) in semi-continuous experiments: (a) fresh slurry experiment, (b) digested slurry experiment.127

Figure 5.15. Percent ammonia nitrogen, COD and TVFA transferred to the condensate in the semi-continuous experiments (steady state period): (a) fresh slurry experiment, (b) digested slurry experiment.129

Índex de Taules / Tables

Taula 1.1. Síntesis d'operacions aplicables al tractament de residus ramaders, en especial a purins de porc	12
Taula 1.2. Algunes estratègies de tractament aplicables a residus ramaders, en especial purins, en funció de la caracterització de la situació i dels objectius particulars a cobrir.....	13
Taula 2.1. Característiques dels purins d'origen porcí	24
Taula 2.2. Avantatges del procés de digestió anaeròbia en relació als factors que s'indiquen	27
Taula 2.3. Potencials de producció de biogàs d'alguns residus orgànics de la indústria alimentaria y de la fracció orgànica de residus municipals	35
Table 3.1. Treatments characteristics in batch anaerobic test.....	57
Table 3.2. Characteristics of the pig slurries used in the first set of thermal hydrolysis tests	59
Table 3.3. Kinetic parameters obtained by fitting the experimental results to the non-linear regression model.....	60
Table 3.4. Initial and final soluble compound concentrations of pig slurry thermally treated at 60°C and 80°C for 3 h	63
Table 3.5. Increase (%) in soluble compound concentrations through the thermal hydrolysis tests	63
Table 3.6. Characterisation of the different treatments for batch anaerobic tests	64
Table 3.7. Methane production and substrate conversion rates for treatments P1 and P2.....	66
Table 3.8. Methane production and substrate conversion rates for treatments P3 and P4.....	68
Table 3.9. Initial and final concentration of total ammonia nitrogen, pH and free ammonia in batch anaerobic test.....	69
Table 4.1. Characterisation of the pig slurries used in the stripping experiments	80
Table 4.2. Treatment characteristics of the air stripping experiments	82
Table 4.3. Treatment characteristics in batch anaerobic test.....	84
Table 4.4. Results of fitting experimental data to the non-linear model	92
Table 4.5. Initial and final COD and percent COD removal in air stripping experiments	94
Table 4.6. Characterisation of the different treatments in batch anaerobic tests	96

Table 4.7. Methane production and substrate conversion rates in batch anaerobic tests.....97

Table 4.8. Initial and final concentration of total ammonia nitrogen, free ammonia and pH in batch anaerobic test.....98

Table 4.9. Cu, Zn and Ca concentration in batch anaerobic test99

Table 5.1. Characterisation of the pig slurries liquid fraction110

Table 5.2. Treatments performed in batch evaporation tests111

Table 5.3. Characteristics of the concentrate in batch evaporation tests124

Table 5.4. Concentration ranges for ammonia nitrogen, TVFA, COD and pH in the transitory period.....128

Table 5.5. Average concentration of ammonia nitrogen, TVFA, COD and pH in the steady state period.....128

Table 5.6. Characteristics of the concentrate in the semi-continuous evaporation experiment.....130

Capítol 1

Introducció i objectius

1.1. Introducció

Assolir nivells adients de qualitat ambiental en la gestió dels residus orgànics que poden ésser aplicats al sòl (fems, purins, fangs de depuradores urbanes i industrials, compost de residus sòlids urbans, etc...) exigeix un enfocament global i treballar a diferents nivells: mesures de reducció en origen, plans d'aplicació al sòl i tractaments adients per tal d'adequar la seva composició, valorar-los econòmicament i energèticament i/o reduir la seva càrrega contaminant.

El present treball s'emmarca en el context de la necessitat d'una correcta gestió i tractament d'aquest residus, a fi que al sòl hi retornin productes de contrastada qualitat, amb els nutrients necessaris pels cultius implantats, evitant així els problemes d'impacte sobre l'entorn que se'n deriven de la incorrecta gestió.

1.1.1. Generació de residus orgànics

Els canvis socioeconòmics dels darrers temps, concentració de la població en nuclis urbans, el gran desenvolupament de la indústria agroalimentària, pràctiques consumistes, etc., ha comportat la generació de grans volums de residus orgànics, entre aquests dels quals se'n produeixen en més quantitat són els d'origen ramader.

1.1.1.1. Residus ramaders (fems i purins)

Com qualsevol altra activitat industrial de transformació, la ramaderia actua sobre l'entorn amb diferents graus d'intensitat: consumeix matèria i energia, i produeix uns bens i uns residus. El residus produïts per la pròpia activitat poden afectar el sòl, l'aire, i les aigües superficials i subterrànies, si aquests no es gestionen correctament (Flotats *et al.*, 2000).

Antigament, l'agricultura i la ramaderia eren activitats complementàries a les explotacions agràries. El valor dels excrements animals era reconegut i pràcticament era l'única alternativa per mantenir la fertilitat del sòl. La intensificació de la ramaderia ha comportat l'especialització de les explotacions agràries. Aquest procés d'especialització ha trencat el precari equilibri entre la ramaderia i l'agricultura existent a les petites explotacions familiars, on la gran diversitat de les seves activitats era la màxima garantia per la seva supervivència. L'especialització en l'activitat productiva no només ha afectat a les explotacions agràries, si no també a regions senceres, les quals s'han desenvolupat al voltant de la producció d'un únic producte (Burton, 1997).

La conseqüència d'això ha estat la inevitable separació de les explotacions ramaderes (i els excrements animals que generen) de les explotacions agrícoles, les quals normalment utilitzen fertilitzants inorgànics per cobrir les necessitats dels cultius. Així doncs, no és d'estranyar que els excrements animals actualment es considerin un residu i no un recurs.

La contaminació ambiental associada a la generació de grans volums de residus ramaders, en determinades àrees del territori, no és un problema nou. A finals dels anys 80, ja se'l considerava com el principal problema ambiental a Europa (Hobson, 1990).

Alemanya i l'estat Espanyol són els països amb major producció porcina de la Unió Europea. Així, a l'any 1998, van produir un 21% i un 17% respectivament, de la producció total de la Unió (Figura 1.1). Les principals àrees de producció dins de l'estat Espanyol estan localitzades a la zona mediterrània: Catalunya, Comunitat Valenciana, Múrcia i Aragó (DARP, 1999). El sector porcí català representa un 25% de la producció porcina a nivell estatal, i un 4,5% de la producció total de la Unió Europea.

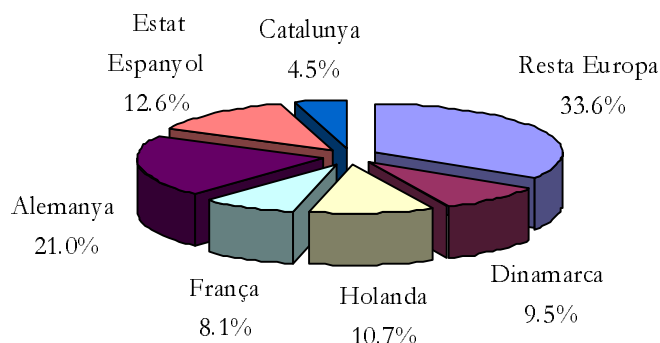


Figura 1.1. Distribució de la producció de porcs d'engreix a Europa (Institut d'Estadística de Catalunya, 1999)

A Catalunya, la principal província productora de porcí és Lleida, la qual produeix el 48% de la producció catalana. La quantitat de purins generats depèn de moltes variables, així doncs el volum que se'n genera és una dada difícil de calcular. El Programa de Gestió de les Dejeccions Ramaderes a Catalunya (Junta de Residus, 1996), considera que es genera anualment de l'ordre de 19 milions de tones de residus ramaders, dels quals un 63% són purins (residus líquids) i la resta fems (residus sòlids).

1.1.1.2. *Altres residus orgànics*

Actualment però, els residus ramaders no són els únics residus orgànics susceptibles de ser aplicats al sòl. D'entre ells cal destacar els següents:

- Fangs d'estacions depuradores d'aigües residuals

L'increment d'estacions depuradores d'aigües residuals (EDAR), tant urbanes com industrials, en la seva majoria de tipus biològic, ha comportat paral·lelament la generació de grans volums de fangs. La composició d'aquests és, en la seva major part, biomassa bacteriana que cal estabilitzar pel seu posterior ús (digestió anaeròbia, separació de fases, assecat tèrmic, compostatge...). Els principals destins dels fangs de depuradora són: la seva aplicació al sòl, emissions submarines al mar i el seu aïllament en abocadors. L'aplicació al sòl, si la composició és adequada, o la seva estabilització i aïllament en abocador en el cas contrari, seran les línies de futur.

- Fracció orgànica de residus municipals (FORM)

El volum de residus municipals (RM) generat per habitant varia en funció de la seva procedència, mostrant una tendència creixent en els darrers anys. La producció per habitant de RM a Catalunya a l'any 1998 fou de 1,35 kg/hab/dia, en front de 1,22 kg /hab/dia a l'any 1991 (Institut d'Estadística de Catalunya, 1999). Aproximadament, entre un 45% i un 50% d'aquests està constituït per residus orgànics (Giró, 1996).

La Llei 6/93, de 15 de juliol, reguladora de residus, estableix que els municipis de més de cinc mil habitants han d'instaurar la recollida selectiva en el servei de residus municipals. El termini per instaurar aquest sistema de recollida era de 4 anys amb la possibilitat d'allargar-se fins a dos anys més. Actualment, però, la recollida selectiva de la FORM no s'ha implantat en la majoria dels municipis catalans, encara que hi ha diversos projectes endegats.

Les vies de valorització de la FORM previstes són l'agrònomic i l'energètica. La seva valorització agrònomic mitjançant el compostatge, digestió anaeròbia i tractaments combinats; i la valorització energètica finalista mitjançant la incineració. L'ús final previst pels materials compostats és la seva aplicació al sòl com fertilitzant o esmena orgànica.

- Residus d'indústries agroalimentàries

El tret més característic dels residus orgànics de la indústria agroalimentària, és la seva diversitat en quant a la seva procedència i composició. La tipologia d'aquests residus és, doncs, tan àmplia i diversa com el número d'indústries existents.

El catàleg general de residus (Decret 34/1996, de 9 de gener, modificat pel Decret 92/1999, de 6 d'abril), classifica tots els residus procedents del sector industrial, urbà i agrícola i proposa alternatives pel seu tractament i vies de valorització. En aquest, pràcticament tots els residus orgànics de les indústries agroalimentàries es cataloguen dins del grup 2, el mateix grup que els residus del sector primari (ramaders, escorxadors...), proposant-se, per tant, similars alternatives de tractaments i vies de valorització.

Així doncs, actualment, els fems i els purins troben competència amb altres residus orgànics en el mercat d'adobs i esmenes orgàniques. Aquesta situació, representada a la Figura 1.2, podria ser positiva, doncs obliga a evolucionar cap a cotes de qualitat dels productes que s'apliquen al sòl i cultius.

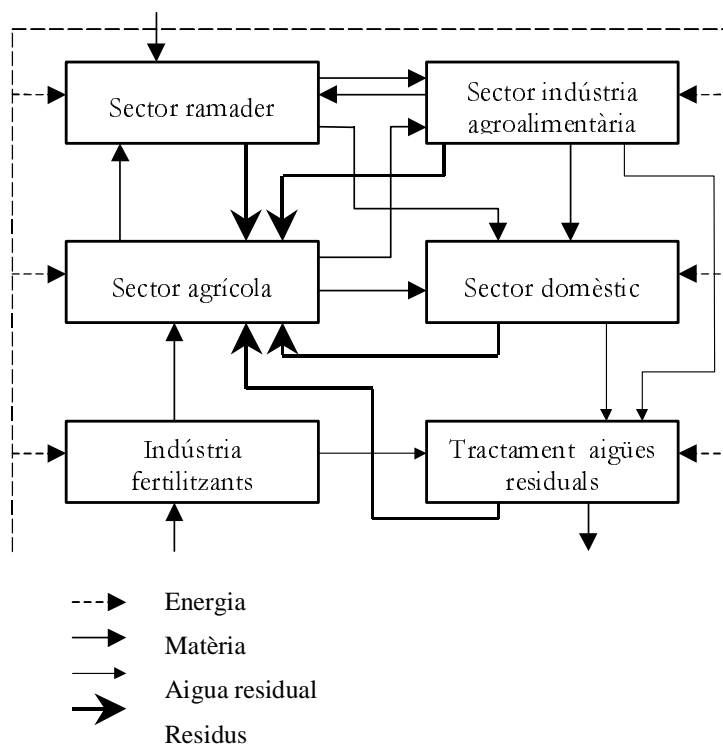


Figura 1.2. Diagrama de flux genèric de matèria, energia i residus en un model de flux unidireccional (Flotats, 2000)

1.1.2. Marc conceptual legal

Varies directives de la Unió Europea, Ordres Ministerials i Lleis contribueixen a crear el marc conceptual legal. Entre elles, i sense ser exhaustiu, cal destacar les següents: la Directiva 91/271 de 21 de maig, sobre el tractament de les aigües residuals urbanes; la Directiva 91/676, de 12 de desembre, relativa a la protecció de les aigües contra la contaminació produïda per nitrats procedents de fonts agrícoles, transposada a l'estat espanyol mitjançant el Real Decret 261/1996; el Decret 283/1988 pel qual es designen les zones vulnerables; l'Ordre de 22 d'octubre de 1998, del Codi de Bones Pràctiques Agràries; el Decret 205/2000, de 13 de juny, d'aprovació del programa de mesures agronòmiques aplicables a les zones vulnerables en relació amb la contaminació de nitrats procedents de fonts agràries; el Real Decret 1310/90 pel qual es regula la utilització dels fangs de depuració en el sector agrari i la Llei 6/1993, de 15 de juliol, reguladora de residus.

Així mateix, cal destacar els diversos programes d'actuació existents a Catalunya, referents als principals residus orgànics: Programa de Gestió de Residus Municipals de Catalunya (Junta de Residus, 1995), el Programa de Gestió de les Dejeccions Ramaderes a Catalunya (Junta de Residus, 1996) i el Programa de Tractament dels Fangs de les Depuradores d'Aigües Residuals (Junta de Sanejament, 1996), els quals també han contribuït a crear aquest marc legal.

Finalment, el Real Decret 2818/1998 de 31 de desembre, *sobre producción de energía eléctrica por instalaciones abastecidas por recursos o fuentes de energía renovables, residuos y cogeneración*, ha modificat la percepció actual sobre la gestió i el tractament dels residus orgànics. Amb aquest Real Decret, es pretén fomentar la producció d'energies renovables subvencionant la venda d'aquesta. Entre els diferents grups d'instal·lacions de règim especial que es defineixen, el grup *b.7* engloba aquelles instal·lacions que utilitzen com a combustible el biogàs generat en el procés de tractament dels residus orgànics. Tot i així, la conjuntura de preus i primes actuals, afavoreix les instal·lacions que utilitzen fonts no renovables (gas natural) pel tractament dels residus orgànics, definides dins del grup *d*. Cal destacar el grup *d.1*, el qual fa una referència explícita al tractament de purins de porc, amb reducció del seu volum, mitjançant l'energia tèrmica obtinguda en el procés de cogeneració.

La creació de marcs globals d'actuació, com el definit per les Directives, Lleis i Programes citats, requereixen de la creació d'un marc actualitzat de coneixement: línies d'investigació, eines tecnològiques que el puguin fer possible, etc. Un dels principis inspiradors bàsics d'aquest marc de

coneixement, és el de considerar que el sòl no és un abocador, sinó que és un valor patrimonial que s'ha de conservar i millorar. Això implica que als sòls no s'ha d'aplicar residus sinó productes de qualitat. És a dir, cal modificar les característiques dels residus mitjançant els tractaments necessaris que permetin obtenir productes aplicables com a font de nutrients, substrat o esmena orgànica i/o valoritzar-los energèticament (Figura 1.3).

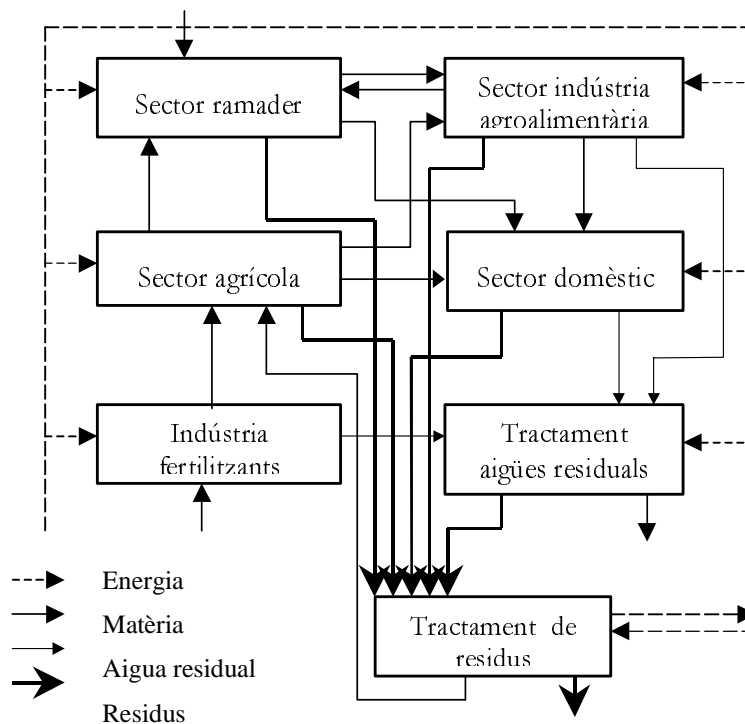


Figura 1.3. Diagrama de flux genèric de matèria, energia i residus segons un model de flux unidireccional amb reciclatge (Flotats, 2000)

La situació actual, però, està caracteritzada per una sèrie de paradoxes. Mentre es plantegen sistemes de tractament, per l'eliminació del nitrogen en els purins, mitjançant la combinació dels processos de nitrificació i desnitrificació, amb el corresponent consum energètic, a l'estat espanyol es consumeixen de l'ordre de 4 milions de tones de fertilitzants minerals a l'any (Flotats *et al.*, 2000). El consum energètic per la producció es troba entre 37 i 130 MJ, segons el mètode utilitzat, per cada kg de nitrogen fixat de

l'atmosfera i una mitjana de 14 MJ per cada kg de fòsfor (Lowrison, 1989). Mentre que el nitrogen es presenta com excedentari en moltes zones del país, l'estat espanyol continua important productes proteics base per la producció de pinsos. Mentre que l'ús de purins i fems com a fertilitzant i esmenes es planteja com la solució idònia pel reciclat de nutrients, paral·lelament no es planteja la substitució corresponent de fertilitzants minerals. Mentre es pretén promoure la producció d'energies renovables, l'ús de combustibles fòssils pel tractament de purins i altres residus orgànics, es presenta com l'opció més avantatjosa econòmicament (Flotats *et al.*, 2000).

Per trobar mecanismes de solució no parcial cal tenir una visió global dels diversos sectors productius i actors socials, i avançar en el concepte de gestió integrada mitjançant la confecció de plans de gestió integrada de residus orgànics de diferents orígens i per àrees geogràfiques. L'objectiu final d'un pla de gestió ha de ser convertir els residus en recursos agronòmics i en el seu cas, energètics.

1.1.3. Plans de Gestió

Un pla de gestió de residus ramaders és un pla, individual o col·lectiu, d'actuacions que condueixin a adequar la producció de residus a les necessitats dels cultius, en l'espai i el temps. Així mateix, ha d'incloure altres residus orgànics, produïts a la zona geogràfica objecte d'estudi, susceptibles de ser aplicats als sols.

Un pla de gestió ha de contemplar actuacions en tres àmbits: mesures de reducció en origen, plans d'aplicació als sòls i cultius, i tractaments (Teira *et al.*, 1999).

1.1.3.1. Mesures de reducció en origen

Les principals estratègies que cal implementar per tal de reduir la generació de residus ramaders tenen com objectiu reduir els cabals (volum) i la quantitat de components limitants:

- Reducció de cabals. Aquesta mesura és especialment important en les residus líquids com és el cas dels purins. Els punts en els què s'ha d'incidir són, entre d'altres, en el sistema d'abeuradors, tipus d'alimentació, separació d'aigües pluvials, sistema d'eliminació d'excrement i neteja (Irigonyen, 1994).
- Reducció de components limitants, com els nitrogen, fòsfor i metalls pesants (Cu i Zn). L'excés i desequilibri en l'aliment subministrat i una baixa eficiència del procés digestiu, són les causes de l'alt contingut d'aquest elements als excrements animals. Així doncs, la formulació del pinsos és el

principal punt on cal incidir: ajustant el contingut proteic de la dieta a les necessitats dels animals amb formes de nitrogen més assimilables, augmentant la capacitat d'assimilació del fòsfor mitjançant l'addició d'enzims i reduint la quantitat de metalls pesants en els pinsos, utilitzant productes d'elevada disponibilitat biològica (Babot *et al.*, 2001).

1.1.3.2. Plans d'aplicació als sòls i cultius

Un pla d'aplicació s'ha d'elaborar a partir del coneixement de la composició dels residus, el mapa de sòls de la zona d'aplicació, i les característiques dels cultius, del sistema agrícola, climatològic i hidrològic (Flotats *et al.*, 1995). Aquest ha de contemplar:

- Dosis d'aplicació: número d'aplicacions a l'any i dosis anual total;
- Moment d'aplicació: dies entre precipitacions i aplicació, en funció de la pluviometria, el període de gelades, i mesos sense aplicació;
- Forma d'aplicació: superficial, injecció, etc.;
- Mesures complementaries: distàncies mínimes entre àrees d'aplicació i cursos d'aigua, etc.

En aquest sentit, el Codi de Bones Pràctiques Agrícoles (Ordre de 22 d'octubre de 1998) i l'aprovació del programa de mesures agronòmiques aplicables a les zones vulnerables en relació amb la contaminació de nitrats procedents de fonts agràries (Decret 205/2000, de 13 de juny) defineixen les primeres pautes per una correcta aplicació de residus orgànics.

1.1.3.3. Tractaments

Un tractament es pot definir com una combinació de processos unitaris amb l'objectiu de modificar les característiques del residu per la seva adequació a la demanda com producte de qualitat (Flotats, 2000). Aquesta adequació pot ser per:

- equilibrar l'oferta i la demanda en el temps,
- millorar el transport i l'aplicació,
- millorar la seva composició.

La idoneïtat d'un procés de tractament dependrà de cada zona geogràfica, de les necessitats que hagi posat de manifest els estudis preliminars del pla de gestió, de la qualitat del producte final obtingut i dels costos econòmics associats (costos d'implantació i explotació/ ingressos obtinguts de la venda del producte final). En tot cas, l'objectiu general ha de ser el d'augmentar la capacitat de gestió sobre el residu. Els objectius particulars poden ser:

1. Adequar la producció de residus a les necessitats estacionals dels cultius;
2. Transportar fora de la zona d'aplicació del pla de gestió;
3. Valorar econòmicament el residu;
4. Adequar la composició als requeriments de l'entorn (sols, cultius, males olors, etc.);
5. Extreure i recuperar nutrients valoritzables (nitrogen, fòsfor...);
6. Higienitzar: reduir o eliminar patògens;
7. Produir energia;
8. Aïllar, en cas de no ser possible la seva valorització agronòmica o no complir els requeriments de qualitat, prèvia estabilització i/o valorització energètica.

A la Taula 1.1 es sintetitzen les característiques bàsiques d'alguns dels possibles processos susceptibles de ser aplicats en el tractament, indicant les formes d'energia necessàries limitants pel procés, la fracció a la que es pot aplicar i els objectius perseguits pel tractament.

1.1.4. Estratègia de tractament en base al producte

Tal com s'ha comentat anteriorment, no existeix una estratègia única de tractament. La idoneïtat d'una o altra i la possibilitat d'èxit, es veurà influenciada per les condicions de l'entorn, els objectius plantejats en el pla de gestió i l'escala de tractament.

La definició de l'escala de tractament (individualitzat o col·lectiu, municipal o mancomunal), depèn de múltiples factors: necessitats detectades pel pla de gestió, costos d'inversió i manteniment, economia d'escala, possibilitat de venda dels productes finals obtinguts, etc., essent difícil generalitzar. Mentre a Dinamarca, el tractament col·lectiu ha tingut èxit (DEA, 1995; DIAFE, 1999; BD-USD, 2000), l'experiència a Holanda no ha sigut tant positiva (Rulkens *et al.*, 1998).

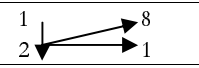
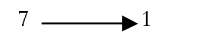
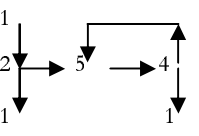
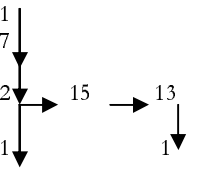
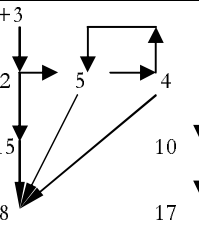
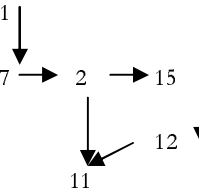
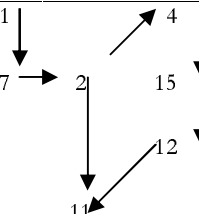
A la Taula 1.2, s'indiquen algunes estratègies de tractament a nivell il·lustratiu, amb l'objectiu de mostrar que el diagrama de flux a aplicar depèn dels condicionants de l'entorn i dels objectius a complir.

Taula 1.1. Síntesis d'operacions aplicables al tractament de residus ramaders, en especial a purins de porc (Flotats *et al.*, 2000)

Procés	Aplicat a la fracció S, L, o T	Objectiu	Necessitats energètiques limitants
1. Basses homogenització, femers	T, S, L	Regular la producció contínua al consum estacional dels cultius. Regular entrades discontinues a plantes de tractament. Reduir patògens.	
2. Separació de fases	T	Separar per propiciar línies específiques de tractament, transport o aplicació a fracció S o L resultant.	Energia elèctrica
3. Aplicació d'enzims i bacteris a basses	T	Augmentar concentració de sòlids. Transformar N amoniacal a orgànic.	
4. Nitrificació	L	Transformar N amoniacal a nítric.	Energia elèctrica
5. Desnitrificació	L	Transformar N nítric a N ₂ . Eliminar matèria orgànica fàcilment degradable.	
6. Descomposició aeròbica heteròtrofa	L, T	Eliminar matèria orgànica.	Energia elèctrica
7. Digestió anaeròbia	T, L, S	Produir CH ₄ (energia). Eliminar matèria orgànica. Higienitzar.	
8. Compostatge	S	Eliminar/estabilitzar matèria orgànica. Higienitzar. Obtenir adob orgànic de qualitat.	Energia mecànica/ elèctrica
9. Reducció biològica de fòsfor	L	Transferir P soluble a fase biològica sedimentable. Eliminar matèria orgànica fàcilment degradable.	Energia elèctrica
10. Precipitació química	L	Transferir alguns components a fase sedimentable. Separar P (apatites, estruvita).	
11. Assecat/ pelletització	S	Separar aigua. Reduir volum.	Energia tèrmica
12. Evaporació/ concentració	L	Separar aigua. Reduir volum.	Energia tèrmica
13. <i>Stripping</i> / absorció	L	Recuperar N amoniacal, aigües amoniacals o sals d'amoni.	Energia elèctrica/ tèrmica
14. Higienització tèrmica	T	Eliminar/inactivar patògens. Hidròlisi tèrmica	Energia tèrmica
15. Dosificació d'additius	T, S, L	Modificar composició per adequar-la a conreus. Possibilitar altres processos, (fixació o volatilització de compostos volàtils).	
16. Ozonització	L	Oxidació compostos orgànics recalcitrants.	Energia elèctrica
17. Filtració en membrana/ osmosi inversa	L	Separar sals. Reduir conductivitat.	Energia elèctrica

(Nota: T: residu íntegre; S: fracció sòlida; L: fracció líquida)

Taula 1.2. Algunes estratègies de tractament aplicables a residus ramaders, en especial purins, en funció de la caracterització de la situació i dels objectius particulars a cobrir (Flotats *et al.*, 2001)

Escenari	Condicionant/objectiu	Estratègia/diagrama
Equilibri anual entre producció i necessitats dels cultius.	A. Regulació de cabals (individual o col·lectiva).	1
	B. Cobrir necessitats específiques dels cultius.	
	C. Cobrir consums propis d'energia, estabilitzar matèria orgànica.	
	D. Modificar relació N, P i K.	1+15
Excedent anual pel nitrogen. Equilibri dels altres components.	E. Eliminar part del nitrogen.	
Excedent anual pel nitrogen. Equilibri per altres components. Demanda del mercat dels compostos nitrogenats.	F. Recuperar nitrogen.	
Excedent estructural a la zona i en zones properes. Demanda del mercat d'esmenes orgàniques.	G. Eliminar nitrogen no orgànic. Obtenir adob orgànic estructurat, de qualitat, higienitzat (compost). Depuració terciària de la fracció líquida (17 pot ser negligible).	
Excedent estructural a la zona i en zones properes. Demanda del mercat de fertilitzants minerals.	H. Obtenir un producte sec, de fàcil transport, mineralitzat. Nitrogen en forma amoniacal.	
Excedent d'adob de fons. Necessitat de fertilitzant mineral.	I. Obtenir un producte sec, de fàcil transport, mineralitzat. Nitrogen en forma amoniacal i nítrica.	

Nota: números columna 3 corresponen als de la Taula 1.1

En un escenari en el què hi hagi un equilibri entre la producció anual de residus orgànics i les necessitats dels cultius, la construcció estratègica de basses d'homogenització i una correcta planificació, poden ser suficients per gestionar correctament els residus orgànics generats. Si es plantegen altres objectius com el de cobrir consums propis d'energia, i/o estabilitzar la matèria orgànica, tractaments com la digestió anaeròbia o el compostatge també poden ser interessants.

En aquella situació en la que existeixi un excedent de nitrogen i un equilibri per la resta de components, cal incloure dins de l'estratègia de tractament algun procés que actuï sobre el nitrogen, eliminant-lo o recuperant-lo. En un context de tendència a tancar cicles, els processos de recuperació de nutrients (p.e. *stripping*/absorció) s'haurien de prioritzar en front dels d'eliminació (nitrificació/denitrificació-NDN). En aquest cas una estratègia de tractament com la F (Taula 1.2) podria ser adequada. Els beneficis econòmics que es puguin obtenir de la venda dels productes finals obtinguts (aigües amoniacals, sals d'amoni,...) determinaran en gran mesura les possibilitats d'èxit d'aquesta estratègia. Tot i així, el procés combinat NDN pot tenir un paper important pel tractament de lixiviats o la fracció líquida de residus amb alt contingut en nitrogen amoniacal (Magrí i Flotats, 2000), per afavorir el compostatge de la fracció sòlida, com és el cas dels purins de porc (estratègies E a la Taula 1.2), i sobretot quan l'economia d'escala no permet la implantació de sistemes de recuperació.

Finalment, quan existeixi un excedent estructural de nutrients (nitrogen i fòsfor), calen estratègies que tinguin com objectiu l'obtenció de productes amb un alt valor afegit i amb demanda en el mercat dels fertilitzants orgànics i/o minerals, que justifiquin econòmicament el transport i el control de qualitat sobre el producte (estratègies G, H i I a la Taula 1.2).

En el cas d'obtenció d'un producte sec, segons opinions recollides del sector dels fertilitzants, les característiques desitjables que han de tenir es poden sintetitzar en:

- a.- producte estable, mínima concentració de matèria orgànica fàcilment degradable;
- b.- mínim volum amb la màxima concentració de nutrients;
- c.- relació N:P:K adequada, equilibri per acomplir objectius de fertilització;
- d.- mínima concentració de metalls pesants i tòxics;
- e.- higienitzat, nul·la concentració de patògens, llavors de males herbes, larves o ous d'insectes;
- f.- olor agradable, o en tot cas que no recordi l'origen;
- h.- composició estable, amb mínimes variacions temporals.

Els condicionants anteriors justifiquen la necessitat de processos de tractament previs a l'assecat (estratègies H i I a la Taula 1.2).

La composició del producte final obtingut, en cada una de les estratègies anteriors, depèn en gran mesura de la matèria prima, de la seva composició i variabilitat temporal, de la tecnologia aplicada i de l'ajust del procés, per la qual cosa no es poden generalitzar qualitats concretes. La inclusió del procés de digestió anaeròbia dins de l'estratègia de tractament comporta una sèrie d'avantatges: controlar l'emissió de compostos orgànics volàtils i dels olors, estabilitzar (mineralitzar) la matèria orgànica i recuperar energia mitjançant la producció de metà. En el capítol 2 s'analitzen més detingudament el procés de digestió anaeròbia i les avantatges que comporta.

Un dels limitants més importants, a l'hora d'implantar el procés de digestió anaeròbia, és l'ús eficient de l'energia tèrmica generada en excés en la cogeneració del biogàs obtingut en el procés, permetent així, rentabilitzar els alts costos d'inversió en la seva implantació.

En el cas d'implantació individual en una explotació porcina, si aquesta és de cicle tancat, els requeriments tèrmics existents a la pròpia explotació permetrien superar aquesta limitació, però els purins generats contenen un baix contingut de matèria orgànica i conseqüentment les produccions de biogàs són molt baixes; pel contrari en explotacions d'engreix, els purins tenen, en general, una major concentració de matèria orgànica, però no existeixen necessitats tèrmiques que justifiquin energèticament la implantació de la digestió anaeròbia.

En la seva implantació col·lectiva, aquesta limitació esdevé més important ja que l'excés d'energia tèrmica és major i les inversions molt més elevades. En el cas de països freds, com Dinamarca, la venda per usos externs de l'energia tèrmica (xarxes de calefacció local), és l'alternativa més usual. Es troben casos de plantes centralitzades de biogàs, on més del 50% dels ingressos prové de la venda d'aquesta energia tèrmica (DEA, 1995). Pel contrari en zones càlides, la venda externa d'energia tèrmica es veu seriosament limitada.

L'estudi de possibles aplicacions dins del propi procés de tractament pot ser una alternativa a considerar per tal de superar aquesta limitació. Així mateix, cal considerar que en aquelles situacions on hi hagi un excedent estructural de residus, una estratègia de tractament basada únicament en el procés de digestió anaeròbia no solucionaria els problemes plantejats. La inclusió d'altres processos que permetin augmentar la capacitat de gestió dels residus mitjançant l'obtenció de productes valoritzables agròmicament són necessaris per a implantar una estratègia de tractament apropiada.

Així doncs, en funció del context i per tal d'obtenir un tractament complet, una estratègia de tractament que combini el procés de digestió anaeròbia amb algun altre procés que requereixi energia tèrmica (veure Taula 1.1) i que permeti assolir els objectius plantejats en el pla de gestió, es presenta com una alternativa interessant.

La necessitat d'obtenir productes amb alt valor afegit, i/o poder substituir fertilitzants minerals, porta a plantejar el procés d'*Stripping*/Absorció amb l'objectiu de recuperar nitrogen en forma de sals amoniacals. L'estudi d'aquest procés combinat amb la digestió anaeròbia i la seva caracterització per purins de porc es presenta com una línia d'investigació necessària.

Quan existeixi la necessitat de reduir volums per millorar econòmicament el transport des de zones excedentàries de nutrients a zones amb dèficit, cal plantejar processos de concentració. Tenint en compte els condicionats anteriors, el procés d'Evaporació/Condensació pot ser una alternativa a considerar. Així mateix, l'estudi de la seva compatibilitat amb el procés de digestió anaeròbia, així com la caracterització per purins de porc, és una línia de treball a seguir.

Finalment, i tenint en compte que el procés de digestió anaeròbia pot generar l'energia necessària en els anteriors processos o en tot cas cobrir part de les necessitats tèrmiques, processos previs a l'anaerobi que pugin millorar l'eficàcia del propi procés, també haurien de ser objecte d'atenció. Cal estudiar si el tractament tèrmic (hidròlisi tèrmica) previ pot millorar el seu rendiment.

El present estudi pretén estudiar aquells processos en els quals l'energia necessària limitant sigui la tèrmica i que puguin millorar el procés de digestió anaeròbia de purins d'origen porcí ens si mateixa i/o recuperar productes d'interès en el mercat dels fertilitzants, tenint en compte els limitants imposats per les pròpies característiques d'aquest tipus de residu i els diferents escenaris possibles.

Aquest estudi s'emmarca en les línies de treball del Laboratori d'Enginyeria Ambiental de la Universitat de Lleida, encaminades a l'estudi i desenvolupament de mètodes de gestió i tecnologies de tractament de residus orgànics.

1.2. Objectius

L'objectiu general del present treball és l'estudi d'usos de l'energia tèrmica associada al tractament anaerobi de purins d'origen porcí. Aquest objectiu general es concreta en els següents objectius particulars:

- Estudi de la hidròlisi tèrmica de purins de porc a baixa temperatura (80°C) i de la seva aplicació com a tractament previ de la digestió anaeròbia.
- Estudi de l'stripping/absorció d'amoniac dels purins de porc a 80°C, així com la seva viabilitat com a tractament previ o posterior a la digestió anaeròbia.
- Estudi de l'evaporació/condensació, sota condicions de baixa pressió, de purins de porc, així com l'efecte del procés de digestió anaerobi previ.

1.3. Descripció de l'estudi

A continuació es descriu breument l'estudi que es presenta. Aquest s'estructura en sis capítols: en els dos primers s'introdueix el context actual de la gestió i tractament dels residus orgànics, així com els limitants i possibilitats en el tractaments dels purins d'origen porcí; en els tres capítols següents es presenten els experiments duts a terme per tal d'assolir els objectius plantejats, els resultats obtinguts i les conclusions parcials; finalment, en el darrer capítol, es recullen les conclusions a les que s'ha arribat.

Capítol 1

En el present capítol, es dona una visió introductòria de la problemàtica dels residus orgànics, així com el marc conceptual legal actual que determina la necessitat de confeccionar plans de gestió per tal de superar els problemes que comporta la seva incorrecta gestió. Es discuteixen breument les diferents estratègies de tractaments possibles en funció dels objectius marcats pel pla de gestió. En aquest context, el procés de digestió anaeròbia ofereix diverses avantatges, tot hi així, la necessitat de trobar usos de l'energia tèrmica generada en excés, limita en molts casos la seva implantació. Es pretén estudiar aquells processos en els quals l'energia necessària limitant sigui la tèrmica i que puguin millorar el procés de digestió anaeròbia de purins

d'origen porcí en si mateixa i/o recuperar productes d'interès en el mercat dels fertilitzants.

Capítol 2

En ell s'hi descriu la composició dels purins d'origen porcí i les implicacions que se'n deriven en la seva gestió, així com possibles estratègies de tractament, incidint en el procés de digestió anaerobi. S'introdueixen els aspectes més importants involucrats en aquest procés, així com els tractaments tèrmics considerats: hidròlisi tèrmica, *stripping*/absorció, i evaporació/condensació sota buit.

Capítol 3

En aquest capítol s'estudia el procés de hidròlisi tèrmica dels purins, tenint en compte que els processos de degradació tèrmica que puguin succeir poden ser d'interès en altres processos com és el cas de l'*stripping*/absorció amb increment de temperatura o l'evaporació/condensació. Així mateix, es pretén avaluar la seva idoneïtat com a procés previ a la digestió anaeròbia, mitjançant experiments anaerobis en discontinu.

Capítol 4

La recuperació de l'amoníac contingut en els purins de porc mitjançant el procés d'*stripping*/absorció s'estudia en aquest capítol. La temperatura del procés es fixa a 80°C, amb un doble objectiu: utilitzar l'energia tèrmica procedent de la cogeneració amb el biogàs obtingut en el procés de digestió anaeròbia i determinar la possibilitat de reduir la necessitat additius químics per tal de modificar el pH. El possible efecte positiu de la reducció del contingut d'amoníac en el procés de digestió anaeròbia també s'avalua mitjançant assaigs anaerobis en discontinu.

Capítol 5

En el present capítol s'estudia el procés d'evaporació/condensació dels purins de porc com a procés posterior a la digestió anaeròbia, amb l'objectiu d'obtenir un producte amb un alt poder fertilitzant i separar aigua que pugui ser reutilitzada. Així mateix, també s'estudia l'evaporació/condensació quan es realitza sense una prèvia estabilització de la matèria orgànica. La conjuntura actual, propiciada pel Real Decret 2818/1998, afavoreix l'ús de combustibles d'origen fòssil (gas natural) pel tractament de purins. Això fa que es consideri interessant comparar aquestes dues estratègies de tractament.

Capítol 6

En aquest capítol es presenten les conclusions del treball així com algunes consideracions de futur

A cada capítol s'indiquen les referències bibliogràfiques citades en ell.

1.4. REFERÈNCIES

- Babot, D; Martínez, L. i Teira, M.R. (2001) Gestión de subproductos y residuos derivados de la producción porcina. *Mundo Ganadero* (Submitted).
- BD-USD, Bioenergy Department-University of Southern Denmark, (2000). Danish centralised biogas plants. Plants descriptions. BioPress, Copenhagen. 27 pp.
- Burton, C.H. (1997). Manure management. Treatment strategies for sustainable agriculture. Silsoe Research Institute. Bedford, UK. 181 pp.
- DARP - Departament d'agricultura, ramaderia i pesca (1999). Estadístiques ramaderes. Estadístiques i conjuntura agrària.
- DEA, Danish Energy Agency (1995). Progress report on the economy of centralized biogas plants. BioPress, Copenhagen. 34 pp.
- DIAFE, Danish Institute of Agricultural and Fisheries Economics, (1999). Centralised biogas plants. Integrated energy production, waste treatment and nutrient redistribution facilities. BioPress, Copenhagen. 30 pp.
- Flotats, X. (2000). Perspectivas de futuros desarrollos e iniciativas en la gestión y tratamiento de purines. *Revista Técnica de Medio Ambiente*, marzo-abril, 37-47.
- Flotats, X., Bonmatí, A., Campos, E. i Teira, M.R. (2000). El proceso de secado de purines en el marco de una gestión integral de residuos ganaderos. *Residuos*, **53**, 40-46
- Flotats, X., Campos, E., Palatsi, J. i Bonmatí, A. (2001). Tratamiento de residuos orgánicos y valorización agrícola. En: *Aplicación agrícola de residuos orgánicos*. Boixadera, J. i Teira, M.R. (eds). Edicions Universitat de Lleida. 17-36.
- Flotats, X., Porta, J., Antúnez, M. i Boixadera, J. (1995). Metodología para el manejo integral de purines de cerdo. *IV Congreso Nacional de Ingeniería Ambiental*. Bilbao, 72-81
- Giró, F. (1996). Perspectives del compostatge a Catalunya. *Jornades Municipals de Valorització de Residus*. Barcelona.
- Hobson, P.N. (1990). Anaerobic digestion: a waste treatment technology. Critical reports on applied chemistry, *The treatment of agricultural wastes*. **31**, 121 pp.
- Irigoyen, X. (1995). Gestió de residus a Catalunya. *Jornades Agràries, Fira de Sant Miquel*. Mollerussa.1-13.
- Institut d'Estadística de Catalunya (1999). Dades del medi ambient a Catalunya. Departament d'Economia i Finances i Departament de Medi Ambient Generalitat de Catalunya. Barcelona.
- Junta de Residus, 1995. Programa de gestió de residus municipals de Catalunya. Departament de Medi Ambient. Generalitat de Catalunya.

- Junta de Residus, 1996. Programa de gestió de les dejeccions ramaderes a Catalunya. Departament de Medi Ambient. Generalitat de Catalunya. 203 pp.
- Junta de Sanejament, 1996. Programa de tractament dels fangs de les depuradores d'aigües residuals urbanes. Departament de Medi Ambient. Generalitat de Catalunya. 59 pp.
- Lowrison, G.C. (1989). *Fertilizer Technology*. Ellis Horwood Series in Applied Science and Industrial Technology. John Wiley & Sons. 543 pp.
- Magrí, A. i Flotats, X. (2000). Biological treatment of the liquid fraction of pig slurry in a sequencing batch reactor. *Procc. 2nd International Symposium on Sequencing Batch Reactors Technology*. Narbonne, 10-12 July, **2**, 132-135.
- Rulkens, W.H., Klapwijk, A. i Willers, H.C. (1998). Recovery of valuable nitrogen compounds from agricultural liquid wastes: potential possibilities, bottlenecks and future technological challenges. *Environmental Pollution*, **102** (S1), 727-735.
- Teira, R., Flotats, X., Casañé, A., Magrí, A., Martín, P., Muntané, L., Tarradas, J., Campos, E., i Bonmatí, A. (1999). A case study on livestock waste management: Juncosa de les Garrigues (Catalonia, Spain). *Procc. International Conference on Environmental Engineering*. Caragena, 9-10 september, 233-234.

Capítol 2
Caracterització dels purins
d'origen porcí. Limitants i
potencials en la gestió,
tractament anaerobi i possibles
tractaments tèrmics

2.1. Introducció

Un pas previ a l'estudi de les possibles estratègies de gestió i tractament d'un residu determinat, és la seva caracterització en quant a: composició i variabilitat (ja que determina quines estratègies de tractament son susceptibles de ser aplicades), volum que se'n genera (permet determinar la magnitud del problema), i la seva distribució al territori (permet decidir quin tipus de gestió i escala de tractament és aplicable, individualitzada o centralitzada). No cal oblidar però, tal com s'ha explicat en el capítol 1, els condicionants de l'entorn i els objectius definits pel pla de gestió, ja que seran els que definiran l'estratègia de tractament més adequada.

En el cas dels residus ramaders la "vocació", i per tant la idoneïtat d'una determinada estratègia de tractament, variarà molt en funció de si es tracta de fems o purins, les quals definicions són (Danès *et al.*, 1995):

Fems: Barreja d'excrements animals, orina, jaç i restes d'aliments. Com a característica remarcable es pot destacar que la quantitat de matèria seca que conté permet que quedi amuntegat.

Purins: Barreja de dejeccions animals (excrements sòlids i líquids), juntament amb restes de jaç, menjar i aigua en quantitats variables. La principal característica és el baix contingut en matèria seca, la qual fa que es comporti com un fluid.

En aquest capítol es pretén posar de relleu, a partir de la caracterització de la composició dels purins d'origen porcí, els limitants en la seva gestió i aplicació al sòl, així com les implicacions que se'n deriven en el seu tractament. Es fa incidència únicament en el seu tractament anaerobi així com possibles processos tèrmics considerats en aquest estudi (hidròlisi tèrmica, *stripping*/absorció i evaporació/condensació).

2.2. Composició dels purins d'origen porcí

La generació de purins normalment s'associa a les explotacions de bestiar porcí. Tot i així, actualment les practiques de maneig que porten a la generació d'aquest tipus de residu líquid s'estan estenent a altre tipus d'explotacions ramaderes, com les de bestiar vaquí.

La gran variabilitat i heterogeneïtat en la composició dels purins de porc és, possiblement, el tret més característic d'aquest tipus de residu. Entre els factors que determinen la seva composició cal destacar (Navés i Torres, 1995): *tipologia de l'explotació/estat fisiològic*: engreix, mares, transició, cicle

tancat; *alimentació*: formulació pinso, tipus d'alimentació (seca, humida); *sistema d'emmagatzematge*: engraellat i col·lector a la pròpia instal·lació o bassa (tapada, destapada...); *època de l'any*: evaporació, freqüència d'aplicació al sòl; i *maneig de l'aigua a l'explotació*: separació aigües pluvials, sistema i periodicitat neteja.

A la Taula 2.1, es recullen les característiques més rellevants dels purins d'origen porcí (dades no publicades) obtingudes en un mostreig mensual realitzat durant un any en quatre explotacions porcines de la comarca de les Garrigues (Lleida), per part del Laboratori d'Enginyeria Ambiental (LEA) i l'empresa SGT S.A.

Taula 2.1. Característiques dels purins d'origen porcí

Paràmetre (símbol)	Unitats	Mínim *	Màxim*	Mitjana*	
Sòlids totals (ST)	g/kg	13,68	169,00	62,16	
Sòlids volàtils (SV)	g/kg	6,45	121,34	42,33	(1a)
Percentatge SV/ST	%	46	76	65	
Sòlids totals suspesos (STS)	g/kg	3,68	155,23	49,47	(5)
Sòlids volàtils suspesos (SVS)	g/kg	3,14	115,21	38,70	
Percentatge SVS/STS	%	55	97	79	
Sòlids totals solubles (STs)	g/kg	0,79	3,28	1,80	(5)
Percentatge STs/ST	%	50	97	75	(5)
Demanda química d'oxigen (DQO)	g/kg	8,15	191,23	73,02	(1b)
Àcids grassos volàtils (AGV) **	g/kg	0,13	10,84	5,06	(7)
Nitrogen amoniacal (N-NH ₄ ⁺)	g/kg	1,65	7,99	4,54	(4)
Nitrogen total Kjeldhal (NTK)	g/kg	2,03	10,24	5,98	(2)
Nitrogen orgànic (Norg)	g/kg	0,40	3,67	1,54	
Percentatge N-NH ₄ ⁺ /NTK	%	57	93	75	(6)
Fòsfor (P)	g/kg	0,09	6,57	1,38	(2)
Potassi (K)	g/kg	1,61	7,82	4,83	(2)
Coure (Cu)	g/kg	8,94·10 ⁻³	191,79·10 ⁻³	39,75·10 ⁻³	(3)
Zenc (Zn)	g/kg	7,13·10 ⁻³	130,67·10 ⁻³	65,71·10 ⁻³	(3)
pH		6,56	8,70	7,68	(8)
Alcalinitat total (ALCT)***	g/kg	5,08	59,25	21,47	(8)
Alcalinitat parcial (ALCP)***	g/kg	3,50	30,00	12,20	
Relació d'alcalinitats (RA)		0,17	0,70	0,42	(6)

Nota: (*) Màxim, mínim i mitjana s'han calculat a partir de totes les mostres. El número total de mostres ha estat de 50. Per cada mostra s'han realitzat entre 2 i 4 repeticions depenent del paràmetre analitzat. (**) Expressat com àcid acètic. El número de mostres ha estat 20. (***) Expressat com CaCO₃.

A partir de les dades que es mostren a la Taula 2.1 es poden fer diverses consideracions:

- el rang de *variabilitat* dels paràmetres analitzats és extremadament ampli;
- alt contingut d'*aigua*: es troben valors compresos entre el 83 % i el 99 % d'humitat;
- poca concentració en *matèria orgànica* (MO) si es considera el seu ús com una esmena orgànica (1_a). Pel contrari si es considera com un efluent líquid que cal depurar, el contingut de matèria orgànica és extremadament elevat (1_b);
- composició relativament elevada de *macronutrients* (N, P i K): això fa que la seva aplicació al sòl sigui la mesura més adequada per tal de reciclar nutrients i així tancar cicles (2);
- presència de *metalls pesants* (Cu i Zn) que poden ser un limitant per la seva aplicació continuada en el temps (3);
- alta concentració en *amoníac*, amb les seves corresponents implicacions ambientals (4);
- alt percentatge de *matèria orgànica particulada* (5);
- gran variabilitat en l'estat de descomposició *-edat-* (6);
- presència de *compostos volàtils* (4) i (7);
- alt *poder tampó* el qual implica un *pH* relativament estable i proper a la neutralitat (8).

Aquestes característiques tenen diverses implicacions en relació a la seva gestió i aplicació al sòl, així com en els possibles processos que poden formar part d'una determinada estratègia de tractament.

2.3. Limitants en la gestió i aplicació al sòl

Sense ser exhaustius, les implicacions de les característiques dels purins que tenen més importància en la seva aplicació al sòl són les següents:

- Gran *variabilitat* en composició, sobretot pel que fa referència al contingut en macronutrients (N, P i K). Per un correcte càlcul de les dosis adequades als requeriments dels cultius, el coneixement precís de les seves concentracions és indispensable (Aran, 2001). Aquest fet, junt amb la seva gran *heterogeneïtat* (partícules en suspensió de diferents mides i formes amb una gran tendència a sedimentar), implica la necessitat d'un

gran nombre d'anàlisis (repeticions) per determinar la seva composició amb la conseqüent despesa econòmica.

- *Relacions N:P:K.* Les relacions entre els macronutrients no acostumen a ser les adequades a les necessitats dels cultius. Aquest fet fa que calgui triar el criteri més limitant (criteri nitrogen, criteri fòsfor,...) a l'hora de calcular les dosis i evitar problemes de contaminació per sobredosis de nutrients, i complementar les necessitats dels altres nutrients amb adobs inorgànics. (Gil, 2001; Pinto *et al.*, 2001).
- *Presència de metalls pesants (Cu i Zn).* La presència de metalls pesants com és el Cu i el Zn (derivat de la formulació dels pinsos), fa que continuades aplicacions de purins en una mateixa parcel·la agrícola puguin portar a acumulacions d'aquests metalls en el sòl (LAF, 1999).
- *Concentració de MO.* Malgrat que la seva concentració és molt baixa si es vol aplicar com esmena orgànica, la seva presència és suficientment important per que sigui necessari o recomanable un tractament d'estabilització abans de la seva aplicació al sòl. D'aquesta manera, també s'eviten males olors i emissions de compostos volàtils en la seva aplicació (Burton, 2001).
- *Concentració de N-NH₄⁺.* Les altes concentracions d'aquest component impliquen un alt risc de contaminació ambiental. La seva volatilitat, així com la seva ràpida oxidació a nitrats (NO₃), els quals tenen una gran mobilitat al sòl, comporten la contaminació dels cursos d'aigües (subterrànies i superficials). Així mateix, l'oxidació parcial a òxids de nitrogen (N₂O i NO_x) té una especial incidència sobre l'entorn (Teira, 1998).
- *Contingut en aigua.* L'alt contingut en aigua és, també, un dels importants limitants en l'aplicació dels purins de porc, ja que el cost del seu transport i aplicació és molt elevat tenint en compte el contingut de nutrients. Així mateix, limita el moment d'aplicació, el qual normalment ha de ser previ a la instal·lació del cultiu (adobat de fons), allargant el temps de permanència al sòl. Això possibilita els fenòmens de contaminació anteriorment descrits (Carrasco i Villar, 2001).

En front de tots aquest condicionants i tenint en compte la doble condició de *contaminant-fertilitzant*, el tractament dels purins de porc és una eina que pot resultar molt útil per tal d'augmentar la seva capacitat de gestió i millorar les seves característiques com a producte de qualitat amb un important valor nutricional pels cultius.

D'entre tots els possibles processos que són susceptibles de ser aplicats, el procés de digestió anaeròbia presenta un seguit d'avantatges, no tan sols com a tractament individualitzat sinó també com a procés interessant d'incloure dins d'una estratègia global. A la Taula 2.2 es recullen sintèticament els avantatges del procés de digestió anaeròbia de purins de porc.

Taula 2.2. Avantatges del procés de digestió anaeròbia en relació als factors que s'indiquen (Flotats *et al.*, 2001)

FACTOR	AVANTATGES DEL LA DIGESTIÓ ANAEROBIA
Variabilitat en la composició	Homogeneïtzació de la composició, més intensa quan major és el temps de retenció.
Pudors i compostos orgànics volàtils	Eliminació d'àcids grassos volàtils (AGV) i altres compostos fàcilment degradables. La matèria orgànica resultant és lentament o difícilment degradable, els purins digerits no presenten olor desagradable i és un producte més estable. En processos tèrmics posteriors s'eviten problemes per volatilització de compostos orgànics. La reducció o eliminació d'AGV disminueix la fitotoxicitat als cultius per aquests compostos.
Contingut de matèria orgànica. Estabilització/mineralització	Reducció de sòlids totals i volàtils. Reducció de matèria orgànica degradable i manteniment de las concentracions de nutrients. Transformació de nitrogeno orgànic a amoniacal. En caso de separar la fase aquosa, el producte resultant presentarà menor volum, mantenint la mateixa riquesa fertilitzant.
Distribució de partícules i de fracció soluble	Homogeneïtzació en la distribució de partícules, aquest fet afavoreix el disseny i aplicació de processos posteriors d'assecat. Hidròlisi de partícules de petit mida i col·loïdals, i reducció d'orgànics solubles, amb la qual cosa es facilita la separació entre fases solubles i en suspensió.
Consistència	Consistència pastosa de la fracció solida dels purins digerits, facilitant la seva manipulació i pel·letització.
Alcalinitat	Disminució molt significativa de la relació d'alcalinitat. Increment en l'alcalinitat que afavoreix un processo posterior de nitrificació, total o parcial. A la vegada, i degut a la reducció de matèria orgànica, el consumo energètic en aquest processo serà inferior al de la nitrificació de la fracció líquida de purins frescos.
Balanç energètic	Balanç energètic positiu, és un procés productor net d'energia renovable. Contribueix a disminuir las necessitades externes d'energia para processos tèrmics posteriors. Permet el tractament de mescles amb altres residus per optimizar la producció energètica (codigestió), i facilitar la gestió integral de residus orgànics en la zona d'aplicació del pla (cogestió).
Emissions de gasos d'efecte hivernacle	El procés contribueix a la disminució en la generació de gasos d'efecte hivernacle, si el metà produït substitueix una font no renovable d'energia.

A l'apartat següent es descriu el procés de digestió anaeròbia així com els possibles limitants per al tractament dels purins de porc.

2.4. Digestió anaeròbia

La descomposició microbiològica anaeròbia (en absència total d'oxigen) de la matèria orgànica produeix un gas combustible. Aquest gas conté una elevada proporció en metà (CH_4 en concentracions superiors al 60%), amb una potència calorífica inferior de l'ordre de 5.500 kcal/m^3 i es designa usualment com a biogàs. Tot procés de digestió anaeròbia comporta paral·lelament una eliminació/degradació de la càrrega orgànica i la producció d'aquest gas. Amb un control sobre aquest procés es pot optimitzar la descomposició de la matèria orgànica i la producció d'energia.

Aquest tipus de descomposició no és més que un tipus de fermentació catalitzada per bacteris específics que succeeix espontàniament a la natura i de la qual es tenen les primeres notícies de Volta al 1776. Aquest és l'origen del gas dels pantans, el gas natural dels jaciments subterranis, o fins i tot el gas produït als estòmacs dels remugants.

El procés de digestió anaeròbia es pot definir com un procés microbiològic anaerobi on la matèria orgànica es degrada, progressivament, per una població bacteriana heterogènia, fina a metà i diòxid de carboni (Nyns, 1986).

2.4.1. Microbiologia i fases de la digestió anaeròbia

El procés de digestió anaeròbia se sol dividir en tres fases (Figura 2.1). Tot i així, el fet que els diferents grups de bacteris que les duen a terme estiguin relacionats simbiòticament entre ells, fa que moltes d'aquestes reaccions succeeixin simultàniament sense una separació clara de fases.

La primera fase és la hidròlisi de partícules i molècules complexes, que són hidrolitzades mitjançant enzims extracel·lulars. Els compostos solubles que es generen (aminoàcids, sucres, àcids grassos, alcohols,...) són transformats ràpidament durant l'etapa acidogènica a àcids grassos de cadena curta o volàtils (AGV), H_2 i CO_2 . Finalment, a l'etapa metanogènica, es forma metà a partir de l'àcid acètic (metanogènesis acetoclàstica) i del CO_2 i H_2 (metanogènesis hidrogenòfila).

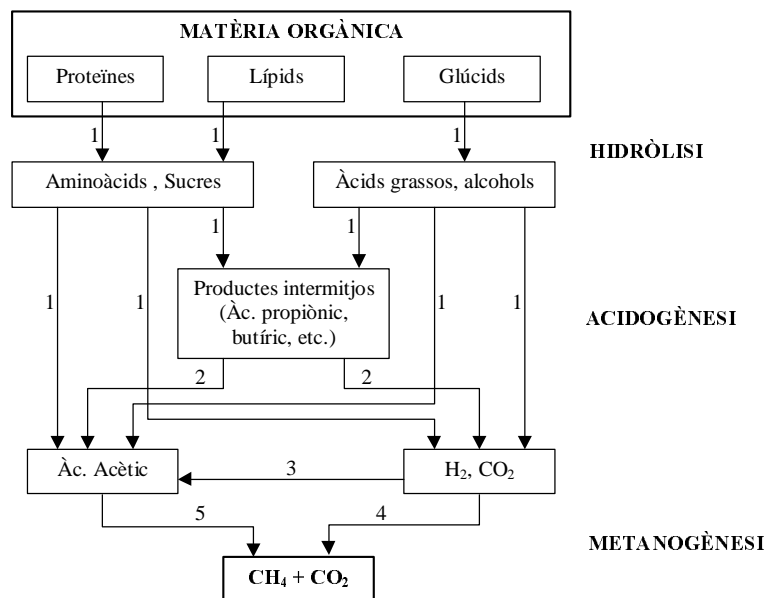


Figura 2.1. Fases de la fermentació anaeròbia i les diferents poblacions bacterianes implicades en el procés: 1) Bacteris hidrolítics-acidogènics, 2) Bacteris acetogènics, 3) Bacteris homoacetogènics, 4) Bacteris metanogènics hidrogenòfils, 5) Bacteris metanogènics acetoclàstics (Pavlostathis i Giraldo-Gomez, 1991)

La natura i composició química del substrat condiciona la composició qualitativa de la població bacteriana de cada etapa, establint-se un equilibri, fràgil o estable segons la composició i l'operació del sistema. Mentre que a l'etapa d'hidròlisi i acidogènesi els microorganismes acostumen a ser facultatius, per la tercera fase els microorganismes són anaerobis estrictes i amb taxes de creixement de l'ordre de 5 vegades menors als acidogènics. Això, junt amb el fet que un gran nombre de substàncies poden inhibir el seu creixement (amoníac, àcids grassos de cadena llarga, AGV, alguns cations, etc.), fa que freqüentment es consideri com l'etapa limitant de tot el procés.

Tot i així, depenent del tipus de substrat, l'etapa d'hidròlisi pot ser l'etapa limitant que determini la velocitat global del procés. El grau d'hidròlisi i la velocitat del procés depèn de molts factors, entre altres del pH, la temperatura, la concentració de la biomassa hidrolítica, el tipus de matèria orgànica particulada (Pavlostathis i Giraldo-Gomez, 1991) i de la mida de les partícules (Hills i Nakano, 1984). En el cas dels residus ramaders, un dels

principals components de la matèria orgànica són els compostos lignocel·lulòsics, altament refractaris a la degradació anaeròbia. Aquest fet, no només pot determinar la velocitat global del procés, sinó que també significa una pèrdua de potencial energètic, ja que el percentatge de la matèria orgànica que no s'arriba a degradar no es transformarà en biogàs (Hartmann *et al.*, 2000).

2.4.2. Influència dels paràmetres de procés. Paràmetres ambientals i operacionals

El coneixement dels paràmetres ambientals i operacionals, que afecten al procés de fermentació anaeròbia, són la base per un correcte control de l'operació.

2.4.2.1. pH i alcalinitat

A cada fase del procés, els microorganismes presenten una màxima activitat en un rang de pH diferenciat (Vicent, 1995): hidrolítics entre 7,2 i 7,4; acidogènics entre 7 i 7,2 i metanogènics entre 6,5 i 7,5. A les aigües residuals amb baix poder tampó cal controlar externament el pH, a fi d'evitar la seva baixada deguda als àcids generats a la segona fase. No és així pels residus d'alta càrrega, com els ramaders, pels quals la seva alta alcalinitat permet una autoregulació del pH.

Diversos autors defineixen que l'alcalinitat mínima desitjable per tenir un bon poder tampó és de 1,5 g CaCO₃/L, i es considera desitjable que aquesta sigui superior a 3 g CaCO₃/L (Lema i Méndez, 1994). En el cas dels purins de porc aquest valor sempre és molt superior (veieu Taula 2.1).

2.4.2.2. Potencial redox

El potencial redox és un indicador de l'ambient oxidant o reductor del sistema. Aquest paràmetre, cal que sigui suficientment baix per poder assegurar el desenvolupament de poblacions metanogèniques estrictes. Lema i Mendez (1994) estableixen que el seu valor ha d'estar per sota de -350 mV, encara que es pot operar eficaçment a valors de -200 mV.

2.4.2.3. Requeriment de nutrients

Tots els elements, orgànics i minerals, necessaris pel creixement dels microorganismes anaerobis han d'estar presents en el medi. La relació C:N ha d'estar compresa entre 15:1 i 45:1, amb un valor recomanable de 30:1. Valors molt superiors o molt inferiors poden crear problemes d'inhibició o de baixada d'activitat. Una deficiència de N implica una reducció en la

producció d'enzims i per tant en la velocitat de digestió, per contra un excés de N, especialment en forma amoniacal, pot inhibir l'activitat bacteriana. Pel fòsfor la relació C:P òptima es troba al voltant de 150:1. La seva presència en excés no crea problemes d'inhibició (Vicent, 1995).

2.4.2.4. *Temperatura*

La temperatura afecta les constants d'equilibri, produint un desplaçament en els valors típics de diferents paràmetres (alcalinitat, pH,...), precipitacions o redissolucions, canvis en la composició del gas, etc. Així mateix, determina els grups bacterians presents i afecta la seva activitat biològica (Iza, 1995).

El procés de digestió anaeròbia pot realitzar-se a tres rangs diferents de temperatura: *psicròfila*, per sota de 20°C; *mesòfila*, entre 30 i 40°C; i *termòfila*, entre 50 i 70°C. Amb l'augment de la temperatura s'augmenta la velocitat de creixement dels bacteris i amb això la velocitat de producció de biogàs.

Treballant en el rang termofílic s'assegura a més la destrucció de patògens, l'eliminació de males herbes i d'ous i larves d'insectes, de manera que és un sistema amb gran implantació en països amb legislació ambiental restrictiva (DEA,1995). Malgrat els grans avantatges dels sistemes termofílics, aquests requereixen major control i seguiment, degut a que a altes temperatures alguns compostos com el nitrogen amoniacal incrementen el seu efecte inhibidor. Aquest fet es pot solucionar mitjançant mesclades adequades amb altres residus.

2.4.2.5. *Estabilitat, toxicitat i inhibició*

Són inhibidors d'importància dels bacteris metanogènics les formes no ionitzades dels àcids grassos volàtils (Aguilar *et al.*, 1994), l'amoníac lliure (Angelidaki i Ahring, 1993, 1994; Bonmatí, 1998; Hansen *et al.*, 1998), o l'àcid sulfhídric (McCartney *et al.*, 1991). Aquests compostos presenten una inhibició de tipus reversible. Així mateix, els metalls pesants (Hayes i Theis, 1978) i els antibiòtics i desinfectants (Hilpert *et al.*, 1983), també són inhibidors o tòxics en funció de la seva concentració.

Els nivells a partir dels quals una determinada substància és inhibidora o tòxica són difícils de determinar i sovint es troben valors molt diferents a la bibliografia. L'aclimatació dels bacteris, la presència de substàncies d'efecte sinèrgic o antagònic i les pròpies condicions del sistema (pH, temperatura,...), juguen un paper important en el moment de definir les concentracions d'inhibició.

Pels residus ramaders, en general, els compostos crítics són el nitrogen amoniacal, els antibiòtics i els desinfectants, així com el Cu i el Zn per residus de porcí.

S'ha comprovat que concentracions de *Spyramicina* de 50 mg/L en els residus pot provocar una disminució del 56% en la producció de gas, mentre que altres antibiòtics s'han mostrat inactius. Els desinfectants són molt més actius, arribant a provocar disminucions en la producció de fins el 90% a baixes concentracions (Hilpert *et al.*, 1983).

El Cu és inhibidor a partir de 40 mg/L i el Zn ho és a partir de 400 mg/L, i són tòxics a partir de 70 mg/L i 600 mg/L respectivament (Hayes i Theis, 1978). Aquests metalls són introduïts en les dietes de porcí com a factors de creixement. Les concentracions usuales de Zn a les dejeccions difícilment poden arribar a ser inhibidores, però pel Cu s'han trobat valors que superen els límits d'inhibició en algunes granges d'engreix (veieu Taula 2.1).

Les concentracions a partir de les quals el nitrogen amoniacal és inhibidor no estan definides clarament, ja que bàsicament depèn de l'aclimatació dels bacteris, i del binomi pH/temperatura, ja que determinen el percentatge de nitrogen amoniacal que està en forma d'amoniac lliure, substància descrita com la causant de la inhibició. Es troben valors d'inhibició de 0,1 g NH₃/kg (Henze *et al.*, 1995) fins a valors de 0,7 g NH₃/kg, quan hi ha hagut un procés previ d'aclimatació dels bacteris (Angelidaki i Ahring, 1994).

2.4.2.6. Temps de retenció

La velocitat a la que es produeix la descomposició, i la conseqüent producció de gas, depèn del tipus de residu, la seva composició, la temperatura i el disseny de reactor emprat. Segons el model de Chen-Hashimoto (1978), per residus ramaders, i en general residus en què la fase limitant del procés de descomposició sigui la hidròlisi de la matèria orgànica (residus amb una distribució majoritària de matèria orgànica de forma no dissolta), les corbes de depuració (eliminació) i producció de biogàs per unitat de volum de reactor, en funció del temps de retenció hidràulica en un sistema de mescla completa sense recirculació, segueixen la tendència marcada a la Figura 2.2.

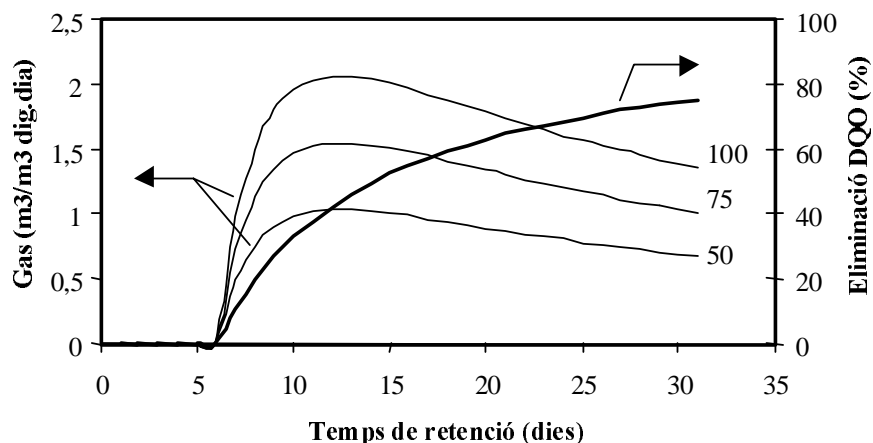


Figura 2.2. Exemple de corbes de depuració (eliminació de matèria orgànica) i producció de gas per unitat de volum de reactor i dia, segons el model de Chen-Hashimoto, per a les concentracions d'entrada 50, 75 i 100 gDQO/L, en funció del temps de retenció (Flotats *et al.*, 1997)

De la Figura 2.2 cal destacar que la màxima producció de gas per unitat de volum de reactor, paràmetre que afecta a la inversió, no coincideix amb un màxim d'eliminació de matèria orgànica. Això implica que, des del punt de vista de balanç energètic, no és interessant la descomposició total de la matèria orgànica i que cal complementar el tractament amb sistemes de compostatge o maduració si es pretén produir adobs orgànics de qualitat. Per temps de retenció usuals compresos entre 15 i 20 dies (en règim mesofílic) es troben eliminacions de matèria orgànica entre el 40 i el 60% (Flotats *et al.*, 1997).

2.4.3. Ús del biogàs. Cogeneració

Pel principi de conservació de la matèria, en un reactor anaerobi la quantitat eliminada de DQO es converteix en gasos oxidables. Si aquests estan formats íntegrament per CH_4 , l'eliminació d'1 kg de DQO es pot transformar en una quantitat màxima de 0,35 m^3 de CH_4 , en condicions normals de pressió i temperatura. En unitats d'energia primària es tradueix en un valor de l'ordre de 3,5 $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{kg}$ DQO eliminada. En realitat es produeixen petites quantitats d'altres gasos oxidables (H_2S , H_2), i per tant la taxa és sempre lleugerament inferior, però aquest valor permet fer aproximacions al càlcul del potencial de producció per un residu.

Un dels principals avantatges de la digestió anaeròbia és l'ús del biogàs com a font energètica renovable: cremant-lo directament en caldera o utilitzant-lo com a combustible en un motor de cogeneració.

Es defineix cogeneració com la producció conjunta d'energia mecànica (o elèctrica) i energia calorífica útil a partir d'una font d'energia primària (combustible). La font d'energia primària pot ser des de gas natural, combustibles lleugers com el gas-oil, fins al propi biogàs generat en el procés de digestió anaeròbia.

L'avantatge més interessant d'aquest sistema és un ús molt més eficient de l'energia primària en front a sistemes convencionals. Una planta de 1MW, pot estalviar fins a 900 Tep/any (Claramunt, 1997). El principal limitant però, és l'existència simultània d'una demanda d'energia elèctrica i energia tèrmica. En tant que el Real Decret 2818/1998 permet i prima la venda dels excedents elèctrics a la xarxa, es pot dir que l'únic limitant real és l'ús de l'energia tèrmica.

Els rendiments elèctrics obtinguts així com la temperatura del o dels fluxos tèrmics generats varia molt en funció de la màquina utilitzada: turbines de gas, turbines de vapor o motors alternatius. D'entre les diferents màquines, el motor alternatiu és un dels que presenta un rendiment elèctric més elevat per a qualsevol potència (30-40%). La seva aplicació, però, es veu limitada en molts casos ja que un percentatge important de l'energia tèrmica s'obté en forma d'aigua o aire calent a temperatures aproximades de 90°C, de difícil aplicabilitat (Claramunt, 1997).

En el cas d'una planta de tractament de digestió anaeròbia, una part de l'energia tèrmica s'utilitza per escalfar i mantenir la temperatura en el reactor. En funció de l'optimitzat que estigui el procés anaerobi, del tipus de residu (potencial energètic), del tipus de reactor (aïllament, forma,...) i del percentatge de recuperació de calor a la planta, la quantitat d'energia tèrmica no útil, a la qual cal buscar una aplicació pot ser molt variable.

2.4.4. Digestió anaeròbia de purins de porc

Malgrat que la digestió anaeròbia de purins de porc, presenti un seguit d'avantatges (veieu Taula 2.2), les pròpies característiques dels purins, així com altres condicionants externs poden limitar la seva implantació.

2.4.4.1. Limitacions en base al substrat (purins)

De les característiques dels purins de porc anteriorment citades (apartat 2.2), que tenen una implicació directa en el seu tractament anaerobi, cal destacar les següents:

- Variabilitat i heterogeneïtat

La gran variabilitat i heterogeneïtat en la composició del purins afectarà directament a qualsevol tipus de tractament, tant biològic com químic o físic-químic.

En el cas del procés anaerobi, la variabilitat en les entrades produeix inestabilitat, disminueix la capacitat de resposta, disminueix la població bacteriana activa i afecta tant a la fase de hidròlisi com la metanogènesi (Ahring, 1995). Això implica que cal planificar correctament la logística de recollida i entrades en planta i/o la inclusió d'algun procés previ que homogeneïtzi la seva composició.

- Baixa concentració de matèria orgànica

El baix contingut de matèria orgànica comporta baixes produccions de biogàs. Per exemple, considerant una DQO dels purins de 50 g O₂/L i un contingut del 70% del biogàs en metà, el potencial de producció màxim de biogàs seria de 25 m³/tona, el qual valor és molt baix comparat amb altres residus orgànics. A la Taula 2.3 es mostren els potencials teòrics de producció de biogàs de diversos residus.

Taula 2.3. Potencials de producció de biogàs d'alguns residus orgànics de la indústria alimentària y de la fracció orgànica de residus municipals (Angelidaki i Ahring, 1997)

Residu	Sòlids volàtils (%)	Producció de biogàs (m³/tona)
Intestins + contingut	15-20	50-70
Fangs de flotació	13-18	90-130
BBO (terres de filtració d'olis, amb bentonita)	40-45	350-450
Olis de peix	80-85	350-600
Sèrum	7-10	40-55
Sèrum concentrat	18-22	100-130
Hidrolitzats de carn	10-15	70-100
Melmelades	50	300
Oli de soja/margarines	90	800-1000
Begudes alcohòliques	40	240
Fangs residuals	3-4	17-22
Fangs residuals concentrats	15-20	85-110
FORM separat en origen	20-30	150-240

Diferents estratègies es poden adoptar per tal d'incrementar la producció de gas per unitat de cabal tractat:

- Sistemes que retinguin bacteris amb concentracions superiors a les que correspondrien a un sistema de mescla completa sense recirculació (p.e. filtres anaerobis). L'aplicació per a purins de porc requereix una separació prèvia de la fracció sòlida per evitar obturacions al sistema (Flotats, 1993);

- Treballar en el rang de temperatures termofílic, tal com s'ha comentat anteriorment. Això possibilita menors temps de retenció, així com obtenir majors taxes de conversió de substrat, producció de gas i higienització. Per residus ramaders i en especial pels purins de porc, l'alta concentració de nitrogen amoniacal fa que al pujar la temperatura comporti un increment en la inhibició i per tant baixes taxes de reacció (Angelidaki i Ahring, 1993);

- L'ús de co-substrats amb altes relacions C/N, per exemple els residus de la indústria alimentària, com els indicats a la Taula 2.3, no només permeten superar aquest efecte inhibidor de l'amoníac, sinó que també incrementen en gran mesura les produccions de biogàs pel propi aport de matèria orgànica fàcilment degradable amb un alt poder energètic, així com per possibles efectes sinèrgics (Ahring *et al.*, 1992, Campos *et al.*, 1999, 2000).

- Presència de substàncies inhibidores

Tal com s'ha comentat anteriorment, la presència de substàncies com el Cu, Zn, antibiòtics i desinfectants, pot tenir un efecte inhibidor o fins i tot tòxic, en funció de la seva concentració. Malgrat que normalment no es presenten en concentracions elevades, en algun cas pot donar lloc a problemes. En relació al Cu i el Zn la única alternativa és reduir el seu contingut en la formulació dels pinsos. La presència d'antibiòtics i desinfectants es pot superar amb una gestió correcta de les aigües de neteja. Tot hi així, si el procés de digestió anaeròbia és col·lectiu, la probabilitat de trobar altes concentracions d'aquestes substàncies en el purí és baixa.

- Estat de descomposició (edat)

Un altre fet que també significa una baixa producció de biogàs és el derivat de les pràctiques de maneig i neteja de les granges. La pràctica usual, en granges d'engreix, és buidar les fosses un cop ha acabat el cicle, amb la qual cosa s'obtenen purins en estat avançat de descomposició (envellits). Així, es troba que part de la matèria orgànica soluble i fàcilment degradable ja s'ha oxidat i per tant part del potencial energètic no es pot utilitzar. Sistemes automatitzats de neteja i/o una recollida freqüent a les explotacions són alternatives que permetrien l'obtenció de purins no envellits.

- Alta concentració de matèria orgànica particulada

La presència d'un percentatge elevat de MO particulada significa una pèrdua de potencial energètic ja que una gran part d'aquesta no s'arribarà a degradar i no es transformarà en biogàs. La inclusió de tractaments previs a la digestió anaeròbia (pre-tractaments) amb l'objectiu de hidrolitzar la matèria orgànica difícilment biodegradable o recalcitrant, és una estratègia que permet incrementar la producció de metà, les taxes de conversió de substrat i una més ampla reducció de matèria orgànica (Angelidaki i Ahring, 2000; Hartmann *et al.*, 2000).

- Baixa relació C:N, alta concentració de nitrogen amoniacal

Aquest fet és de cabdal importància, ja que una relació equilibrada C:N és indispensable pel correcte funcionament del procés. Així mateix, altes concentracions d'amoníac lliure inhibeixen la fase de metanogènesi. Tal com s'ha comentat anteriorment, la inclusió de co-substrats adequats pot compensar el desequilibri en la relació C:N i limitar l'acció inhibidora de l'amoníac. Altres estratègies que es poden adoptar són: baixar la temperatura i immobilitzar el nitrogen amoniacal introduint materials amb alta capacitat d'absorció (Cintoli *et al.*, 1995). Així mateix, la inclusió d'un procés previ que elimini part d'aquest nitrogen amoniacal present podria ser útil.

2.4.4.2. Limitacions externes al procés

Altres limitacions que no es deriven del propi procés, si no dels condicionants de l'entorn que determinen els objectius de l'estratègia de tractament, són les següents:

- Contingut de nitrogen

El contingut de nitrogen no es modifica al llarg del procés anaerobi. Únicament hi ha un lleuger increment en la fracció de nitrogen amoniacal degut al procés de mineralització de la matèria orgànica. Així doncs, és necessari algun procés complementari per tal de recuperar-lo o en tot cas eliminar-lo, en aquelles situacions en què hi ha un excedent de nitrogen.

- Contingut d'aigua

El contingut d'aigua dels purins de porc tampoc es modifica de forma apreciable en el procés de digestió anaeròbia i en tot cas hi ha un increment relatiu per la descomposició dels sòlids. Això fa, que en aquelles situacions en què hi ha un excedent estructural, calgui aplicar algun procés complementari amb l'objectiu d'obtenir un producte sec i així facilitar la seva redistribució geogràfica.

- Ús de l'energia tèrmica excedentària

Finalment l'ús de l'energia tèrmica excedentària a baixa temperatura (< 90°C), de difícil aplicació en zones càlides, també és un limitant en la seva implantació, però al mateix temps és un potencial que cal aprofitar ja que possibilita l'aplicació de processos tèrmics que poden millorar la gestió global dels residus orgànics i en especial dels purins de porc.

2.5. Ús de l'energia tèrmica en el tractament de purins

Tenint en compte les limitacions que presenta el procés de digestió anaeròbia de purins de porc (limitacions en base a substrat), que per si mateix no és capaç d'acomplir els diferents objectius que es poden plantejar en funció de les condicions de l'entorn (limitacions externes) i que de manera genèrica es pot considerar que el procés és excedentari en energia tèrmica, el processos tèrmics que tinguin com objectiu superar aquestes limitacions, es presenten com una alternativa molt interessant. Així mateix, cal considerar que l'actual context legal (Real Decret 2818/98) també afavoreix aquest tipus de tractaments.

D'entre els possibles processos tèrmics que presenten requeriments tèrmics a temperatures inferiors a 90°C, i que puguin complementar el procés de digestió anaeròbia, s'han considerat els següents: Hidròlisi Tèrmica, *Stripping*/Absorció amb increment de temperatura, i Evaporació/Condensació sota condicions de baixa pressió.

En aquest apartat, s'analitzen breument els objectius dels processos considerats, així com les possibles limitacions en el cas dels purins de porcs. Una revisió més extensa es troba a les introduccions dels capítols següents.

2.5.1. Hidròlisi Tèrmica a baixa temperatura (80°C)

L'estudi de processos previs a la digestió anaeròbia amb l'objectiu d'augmentar la degradació de substrats complexes, mitjançant la millora de la fase de hidròlisi inicial està àmpliament citada a la bibliografia. Un interessant recull dels diferents processos es pot trobar a Mata-Alvarez *et al.* (2000) i Palmowski i Müller (2000).

Aquests processos permeten augmentar les produccions de biogàs del procés de digestió anaeròbia posterior, amb unes taxes de conversió a metà més elevades, i una degradació de la matèria orgànica més completa. Les millores observades en la digestió anaeròbia depenen del procés emprat (maceració mecànica, ultrasons, oxidació amb O₃, processos biològics, tèrmics o termo-químics, etc.), i del tipus de substrat, ja que determinarà en

gran mesura la possibilitat d'obtenir millores o no. Per aquests motius no és possible generalitzar.

L'ús d'energia tèrmica amb l'objectiu de millorar la digestió anaeròbia ja es troba citada a finals dels anys setanta. Haug *et al.* (1978) va observar que la hidròlisi tèrmica de fangs d'estacions depuradores d'aigües residuals, a una temperatura de 150°C, comportava un increment en les produccions de biogàs. Estudis més recents han determinat que el binomi temperatura/temps de contacte òptim no és generalitzable. Pinnekamp (1989) defineix diferents òptims en funció del tipus de fangs tractats (fangs primaris, secundaris o mescla d'ambdós). La solubilització o generació de substàncies recalcitrants o tòxiques (reaccions de Maillard), afavorit per les altes temperatures utilitzades (>100°C), poden explicar aquestes diferències. L'ús de baixes temperatures (<100°C), te l'avantatge d'una operació més fàcil, pot limitar la generació de substàncies tòxiques o recalcitrants, i també mostra millores en la digestió anaeròbia (Li i Noike, 1992; Wang *et al.*, 1997).

La majoria d'estudis de processos previs a la digestió anaeròbia, que la puguin millorar, es refereixen a substrats amb un alt contingut de biomassa (p.e. fangs de depuradora). S'han trobat poques referències que utilitzin com a substrat residus ramaders (Angelidaki i Ahring, 2000; Hartmann *et al.*, 2000) i no s'ha trobat cap referència en relació a la hidròlisi tèrmica a baixa temperatura (<90°C) de purins de porc.

Així doncs l'estudi de la hidròlisi de purins de porc a baixa temperatura es presenta com una línia d'investigació interessant amb l'objectiu de caracteritzar-lo, veure si pot millorar el procés de digestió anaeròbia i determinar si pot tenir implicacions en altres processos tèrmics. Els interrogants que es poden plantejar podrien ser els següents:

- es produeix un grau de hidròlisi de la matèria orgànica apreciable en aquest rang de temperatures?;
- quin temps de contacte és necessari i quin tipus de fenomen es produeix, tèrmic o enzimàtic?;
- millora el procés de digestió anaeròbia?, es generen substàncies que puguin ser tòxiques o inhibidores?;
- tenint en compte la gran variabilitat dels purins de porc, el procés de degradació tèrmica i l'efecte sobre la digestió anaeròbia es pot generalitzar?, o la tipologia del purí (edat, concentració de nitrogen amoniacal, etc.) és un factor que cal tenir en compte?.

2.5.2. *Stripping*/Absorció d'amoniac a 80°C

Tenint en compte que entre el 60% i el 90% del nitrogen dels purins es troba en forma amoniacal (veieu Taula 2.1), el procés d'*stripping*/absorció es presenta com un possible mètode per extreure i recuperar part d'aquest nitrogen.

El procés pel qual l'amoniac gas es dissol a l'aigua és l'absorció. El procés contrari, pel qual l'amoniac dissolt passa a la fase gas és la desorció (Sawistowski i Smith, 1967). Quan la desorció es provoca mitjançant un corrent d'aire sobre la fase líquida per arrossegar el gas, es parla d'*stripping*. Aquest procés es realitza en columnes on un corrent d'aigua-amoniac descendent, fase líquida, està en contacte amb un corrent d'aire ascendent, fase gas, que arrossega l'amoniac. Se solen utilitzar dos tipus de columnes: columnes de plats i columnes de rebliment. Les columnes de paret mullada resulten interessant a l'hora d'estudiar el procés a escala laboratori (Coulson i Richardson, 1988).

La transferència de massa (amoniac) de la fase líquida a la gasosa i a l'invers ve determinada per dos aspectes fonamentals:

- l'equilibri entre fases, depenent de la concentració en la fase líquida i la pressió parcial a la fase gasosa, expressable mitjançant la llei de Henry;
- l'equilibri amoni/amoniac a la fase líquida, el qual està influenciat pel pH i la temperatura.

Només es pot eliminar per desorció el nitrogen amoniacal que es troba en forma d'amoniac lliure. L'equilibri entre les dos formes de nitrogen amoniacal es pot desplaçar cap a l'amoniac incrementant el pH i/o la temperatura. Quan el procés es realitza a temperatura ambient és necessari un pH mínim de 11 per tenir un 90% d'amoniac lliure, a mesura que s'incrementa la temperatura el valor de pH mínim necessari disminueix (veure Figura 4.1 en el capítol 4). La recuperació de l'amoniac es realitza per absorció de la fase gas, resultant de la desorció, mitjançant una segona columna en la que l'aigua a contracorrent, normalment acidulada, actua com absorbent.

El procés combinat de desorció de l'amoniac, i posterior recuperació per absorció per l'obtenció de sals d'amoni, s'ha comprovat tècnicament viable i econòmicament millor que altres processos, pel tractament del sobrenedant de la línia de fangs d'estacions depuradores urbanes (Janus i van der Roest, 1997), pel tractament d'aigües residuals de la indústria sucraera (Schiweck i Nähle, 1990; González i García, 1996), i lixiviats d'abocador (Cheung *et al.*, 1997), entre d'altres. En aquestes instal·lacions el procés està basat en el

control del pH, el qual limita, a priori, la seva extrapolació directa a l'aplicació de purins de porc, degut a la seva alta alcalinitat i l'alta concentració de matèria orgànica (Coillard, 1997; Viel, 1996).

Kühn (1996) i Markos *et al.* (1997) han comprovat que la composició de l'influent a tractar té una marcada incidència en el rendiment del procés. La caiguda del pH al llarg de la columna, degut a fenòmens de precipitació, solubilització, evaporació d'aigua, etc., s'han determinat com les causes d'aquest diferent comportament.

La inclusió del procés d'*stripping* dins de l'estratègia de tractament de purins de porc pot tenir diferents objectius: aconseguir un producte amb un alt valor afegit que pugui entrar al mercat dels fertilitzants minerals (sals d'amoni), disminuir el contingut de nitrogen dels purins i així possibilitar l'aplicació de dosis més elevades i, finalment, si aquest es realitza prèviament al procés de digestió anaeròbia, millorar el procés per l'eliminació de part d'un tòxic com és l'amoníac. Tot i així cal fer algunes consideracions:

- L'alta alcalinitat que presenten els purins de porc, veure Taula 2.1, implica la necessitat d'addicionar grans quantitats d'additius químics, normalment hidròxid de calci, amb la consegüent despesa econòmica. L'addició de grans quantitats d'hidròxid de calci genera fenòmens de precipitació que disminueixen l'eficiència del procés (Liao *et al.*, 1995). Així mateix, pot limitar la posterior aplicació al sol del purí tractat. És necessari estudiar el procés amb increment de temperatura amb l'objectiu de reduir la necessitat d'additius químics.
- La gran quantitat de matèria orgànica dels purins pot limitar la transferència d'amoníac, així com la volatilització simultània de compostos orgànics i inorgànics volàtils. És necessari, per tant, investigar quins són els nivells en què apareix en el producte final i com es veu afectat el procés.
- L'alta concentració d'àcids grassos volàtils dels purins pot limitar el procés d'*stripping* per caigudes del pH. És necessari estudiar la influència d'un procés previ de digestió anaeròbia, en el qual es consumeixen la major part dels àcids.

Aquestes consideracions porten als següents interrogants:

- una temperatura d'operació de 80°C, pot ser suficient per realitzar el procés d'*stripping* i eliminar així la necessitat d'additius químics?;
- el procés de digestió anaeròbia previ al procés d'*stripping*, a part de subministrar l'energia tèrmica necessària, pot millorar el procés en sí

mateix?, les sals amoniacals obtingudes tindran un menor contingut de matèria orgànica?;

- l'eliminació de part de l'amoníac dels purins pot comportar millores en un procés de digestió anaeròbia posterior?, o pel contrari pot empitjorar-lo?.

2.5.3. Evaporació/Condensació a baixa pressió

L'obtenció d'un producte sec, de fàcil maneig i amb un alt valor fertilitzant a partir d'un residu líquid, ofereix una sèrie d'avantatges en la gestió (Beck i Burton, 1998):

- reducció de volum, que permet reduir costos en el transport i facilita el maneig;
- higienització del producte, eliminació de larves, llavors i patògens;
- competitiu davant dels fertilitzants inorgànics;
- reducció de les emissions d'amoníac i altres compostos volàtils.

Aquests dos darrer punts són certs si, previ al procés d'assecat s'ha estabilitzat la matèria orgànica i s'ha fixat l'amoníac en el producte.

El procés d'assecat, però, és clarament més atractiu per aquells productes que tinguin un baix contingut d'humitat. En el cas contrari (p.e. purins de porc), l'alt contingut d'aigua fa que sigui necessari un procés previ de concentració, com podria ser l'evaporació, per evitar alts costos d'operació (Burton, 1997).

El procés d'evaporació permet eliminar part de l'aigua que conté un producte i recuperar-la mitjançant la condensació. L'objectiu d'aquest procés no només és el d'obtenir un producte amb un menor volum i amb una alta concentració de nutrients, sinó també el d'obtenir aigua que es pugui reutilitzar en el propi procés o externament, o en última instància, si la seva composició ho permet, ser abocada.

Mitjançant el procés d'evaporació es separen els compostos no volàtils (sòlids, metalls,...) dels volàtils (aigua, amoníac, AGV...). Així doncs, si es vol evitar emissions en el procés, cal que es condensin les substàncies volàtils eliminades, i si es vol obtenir un condensat que estigui lliure de compostos volàtils, cal modificar el pH amb l'objectiu de convertir-los en no volàtils i així fixar-los en el producte sec (Marks *et al.*, 1994).

Si es vol fixar l'amoníac i així conservar el nitrogen en el producte sec, i evitar la seva volatilització cal acidificar el medi. Pel contrari si es vol evitar la volatilització de substàncies àcides, com són els àcids grassos volàtils, calen

pH alcalins (veieu Figura 5.1 en el capítol 5). Les substàncies volàtils no iòniques no es poden fixar modificant el pH. L'evaporació a baixa pressió (depressió), també pot limitar l'emissió de substàncies volàtils, ja que en funció de la pressió de treball, la temperatura necessària per evaporar l'aigua serà menor.

L'alt requeriment d'energia tèrmica d'aquest procés és un dels principals limitants en la seva implantació. Birchler *et al.* (1994) van estudiar les necessitats energètiques del procés d'evaporació dels llixiviats d'abocador, arribant a la conclusió que el procés era autosuficient en energia tèrmica, excepte pels dos primers anys d'explotació, si s'utilitzava el biogàs generat a l'abocador com a font d'energia primària.

En el cas dels purins de porc, considerant uns purins amb un 6% de ST i que mitjançant el procés d'evaporació es vol concentrar fins un 25% de ST, el biogàs generat en el seu tractament anaerobi, aportaria un màxim del 25% del total dels requeriments tèrmics amb les següents consideracions: una producció de biogàs de 24m³/ton amb una riquesa en CH₄ del 65%, un rendiment de la caldera de biogàs del 87% i no es considera destrucció de sòlids totals ni pèrdues de calor.

S'han trobat poques referències a la bibliografia sobre el procés d'evaporació de residus líquids, i no s'ha trobat cap estudi referent a l'evaporació/condensació de purins de porc a baixa pressió i temperatura, malgrat que hi ha diverses plantes de tractament de purins en construcció i en operació que inclouen aquest procés (Sabater i Lobo, 2000). Així doncs, l'estudi de l'evaporació/condensació quan s'aplica als purins de porc es presenta com una línia d'estudi necessària. Entre d'altres, les consideracions que cal tenir present quan es tracten purins de porc són:

- l'alt contingut de nitrogen amoniacal implica la necessitat de treballar a pH àcids per tal de fixar-lo;
- l'alt poder tampó dels purins dificulta la modificació de pH i és necessari l'addició de grans quantitats d'àcid;
- l'alt contingut de MO, AGV i compostos volàtils no iònics, implica que si es treballa a pH àcids no s'aconsegueix evitar la seva volatilització.

Aquestes consideracions porten als següents interrogants:

- quins fenòmens es produeixen a l'addicionar grans quantitats d'àcids?, es produeixen fenòmens de hidròlisi de la matèria orgànica?;
- quines qualitats de condensat i concentrat s'obtenen quan el procés es realitza a baixa pressió?;

- si el procés de digestió anaeròbia consumeix la major part dels AGV i altres compostos orgànics volàtils, s'aconsegueixen qualitats de condensats millors si s'aplica l'evaporació després d'un procés de digestió anaeròbia?;
- quins altres paràmetres són importants en relació a la qualitat del condensat?, grau de concentració?, temperatura del procés? ...

Els experiments duts a terme, i que es presenten en els següents capítols, intenten respondre als interrogants plantejats.

2.6. Referències

- Ahring, B. K. (1995). Methanogenesis in thermophilic biogas reactors. *Antonie van Leeuwenhoek*, **67**, 91-102.
- Ahring, B.K., Angelidaki, I. i Johansen, K. (1992). Anaerobic treatment of manure together with organic industrial waste. *Wat. Sci. Tech.*, **25** (7), 311-318.
- Angelidaki, I. i Ahring, B.K. (1993). Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **38** (3), 560-564.
- Angelidaki, I. i Ahring, B.K. (1994). Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads: effect of temperature. *Water Research*, **28** (3), 727-731.
- Angelidaki, I. i Ahring, B.K. (1997). Anaerobic digestion in Denmark. Past, present and future. En: *3r Curs d'Enginyeria Ambiental. Aprofitament energètic de residus orgànics*. Flotats, X. (ed.), Paperkite edn., Lleida. 336-342.
- Angelidaki, I. i Ahring, B.K. (2000). Methods for increasing the biogas potential from the recalcitrant organic matter contained in manure. *Wat. Sci. Tech.*, **41** (3), 189-194.
- Aguilar, A., Casas, C. i Lema, J.M. (1995). Degradation of volatile fatty acids by differently enriched methanogenic cultures: kinetics and inhibition. *Water Research*, **29** (2), 505-509.
- Aran, M (2001). Análisis del suelo y de las plantas como herramienta de gestión agronómica y medioambiental. En: *Aplicación agrícola de residuos orgánicos*. Boixadera, J. i Teira, M.R. (eds). Edicions Universitat de Lleida. 175-187.
- Beck, J. i Burton, C.H. (1998). Manure techniques in Europe- Results of an EU-Concerted Action-. *AgEng Oslo. International conference on agricultural engineering*. 11 pp.
- Birchler, D.R., Milke, M.W., Marks, A.L., i Luthy, R.G. (1994). Landfill leachate treatment by evaporation. *Journal of Environmental Engineering*, **120** (5), 1109-1131.
- Bonmatí, A. (1998). *Digestió anaeròbia de purins amb altres residus orgànics*. Pagès Editors. 158 pp.
- Burton, C.H. (1997). *Manure management. Treatment strategies for sustainable agriculture*. Silsoe Research Institute. Bedford, UK. 181 pp.
- Burton, C.H. (2001). The measurement and control of offensive odours. En: *Aplicación agrícola de residuos orgánicos*. Boixadera, J. i Teira, M.R. (eds). Edicions Universitat de Lleida. 189-194.

- Campos, E., Palatsi, J. i Flotats, X. (1999). Codigestion of pig slurry and organic waste from food industry En: *Proc. II International symposium on anaerobic digestion of solid waste*, Barcelona, **2**, 192-195.
- Campos, E., Flotats, X., Casañé, A., Palatsi, J. i Bonmatí, A. (2000). Anaerobic codigestion of pig slurry with olive bleaching earth. En: *Proc. VI Latin-American workshop and seminar on anaerobic digestion*. Rezife, Brasil. **2**, 57- 60.
- Carrasco, I i Villar J.M. (2001). Uso de inhibidores de la nitrificación en suelos fertilizados con purines de cerdo. En: *Aplicación agrícola de residuos orgánicos*. Boixadera, J. i Teira, M.R. (eds). Edicions Universitat de Lleida. 245-260.
- Chen, Y.R. i Hashimoto, A.G. (1978). Kinetics of methane fermentation. *Biotechnology and Bioengineering Symp.*, **8**, 269-282.
- Cheung, K.C., Chu, L.M. i Wong, M.H. (1997). Ammonia stripping as a pretreatment for landfill leachate. *Water, Air, and Soil Pollution*, **94**, 209-221.
- Cintoli, R.; Di Sabatino, B; Galeotti, L. i Bruno, G. (1995). Ammonium uptake by zeolite and treatment in UASB reactor of piggery wastewater. *Wat. Sci. Tech.*, **32** (12), 73-81
- Claramunt, J. (1997). Sistemes de cogeneració. En: *3r Curs d'Enginyeria Ambiental. Aprofitament energètic de residus orgànics*. Flotats, X. (ed.), Paperkite edn., Lleida. 313-318
- Coillard J. (1997). La gestion des lisiers de porc associant le traitement en zones d'excédent structurel. Les principaux procédés de traitement adaptés étudiés en France. *Procc. La gestión del estiércol en el sector ganader*. Segovia, 12-13 February. 1-33.
- Coulson, J.M. i Richardson, J.F. (1988). Ingeniería química. Operaciones basicas. Vol. II. 3ra edició. Ed. Reverté, S.A., Barcelona.
- Danès, R., Molina, V., Prats, I.L., Álamos, M., Boixadera, J. i Torres, E. (1995). Manual de gestió dels purins i de la seva reutilització agrícola. DARP. Generalitat de Catalunya, Barcelona. 128 pp.
- DEA, Danish Energy Agency, (1995). Progress report on the economy of centralized biogas plants. BioPress, Copenhagen. 34 pp.
- Flotats, X. (1993). *Tractament de la fracció líquida de purins de porc mitjançant un filtre anaerobi amb rebliment orientat*. Tesi Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya. 330 pp.
- Flotats, X., Bonmatí, A. i Seró, M. (1997). Clasificación de tecnologías de digestión anaerobia. Aplicación al aprovechamiento energético de residuos ganaderos. En: *3r Curs d'Enginyeria Ambiental. Aprofitament energètic de residus orgànics*. Flotats, X. (ed.), Paperkite edn., Lleida. 247-267.
- Flotats, X., Campos, E., Palatsi, J. i Bonmatí, A. (2001). Tratamiento de residuos orgánicos y valorización agrícola. En: *Aplicación agrícola de residuos orgánicos*. Boixadera, J. i Teira, M.R. (eds). Edicions Universitat de Lleida. 17-36.
- Gil, F. (2001). Aplicación de residuos orgánicos, fósforo y calidad del suelo En: *Aplicación agrícola de residuos orgánicos*. Boixadera, J. i Teira, M.R. (eds). Edicions Universitat de Lleida. 143-158.

- González Benito, G. i García Cubero, M.T. (1996). Ammonia elimination from beet sugar factory condensate streams by a stripping-reabsorption system. *Zuckerindustrie*, **121** (9), 721-726.
- Hansen, K.H., Angelidaki, I. i Ahring, B.K. (1998). Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia. *Water Research*, **32** (1), 5-12.
- Hartmann, H., Angelidaki, I. i Ahring, B.K. (2000). Increase of anaerobic degradation of particulate organic matter in full-scale biogas plants by mechanical maceration. *Wat. Sci. Tech.*, **41** (3), 145-153.
- Haug, R.T.; Stuckey, D.C. Gosset, J.M. i McCarty, P.L. (1978). Effect of thermal pretreatment on digestibility and dewaterability of organic sludges. *Journal of WPCF*, **50** (1), 73-85.
- Hayes T. D. i Theis T.L. (1978). The distribution of heavy metals in anaerobic digestion. *Journal water pollution control federation*, **50** (1), 31-72.
- Henze, M., Harremoës, P. i Arvin, E. (1995). *Wastewater treatment. Biological and chemical processes*. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg.
- Hills, D.J. i Nakano, K. (1984). Effects of particle size on anaerobic digestion of tomato solid waste. *Agricultural Wastes*, **10**, 285-295.
- Hilpert, R., Winter, J. i Kandler, O. (1983). Feed additives and disinfectants as inhibitory factor in anaerobic digestion of agricultural wastes. *Energy from biomass. 2nd E.C. Conference*. Berlin. 552-558.
- Iza, J. (1995). Control del proceso anaerobio. En: *1r Curs d'Enginyeria Ambiental. Tractament anaerobi d'aigües residuals i residus de forta càrrega: paràmetres de disseny i tecnologies en ús*. Flotats, X. (ed.), Paperkite edn., Lleida. 175-202.
- Janus, H.M. i van der Roest, H.F. (1997). Don't reject the idea of treating reject water. *Wat. Sci. Tech.*, **35** (10), 27-34.
- Kühn, W. (1996). *Erte Untersuchungen zur Ammoniaksoption aus Verschiedenen Abwässern in Deutschland*. Fachbeitrag 31. Vom Stricks toffrückbelas tung. TKVerlag.
- LAF (1999). *Avaluació i aprofitament dels residus orgànics d'origen ramader en agricultura*. Quaderns de divulgació, núm. 5. Laboratori d'Anàlisi i Fertilitat de sols, Sidamon, Lleida. 24 pp.
- Lema, J.M. i Méndez, R. (1994). Tratamientos biológicos anaerobios En: *Contaminación e ingeniería ambiental*. Fundación para el fomento en Asturias de la investigación científica aplicada y la tecnología. Oviedo.
- Li, Y.Y. i Noike, T. (1992). Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by thermal pretreatment. *Wat. Sci. Tech.*, **26** (3-4), 857-866.
- Liao, P.H., Chen, A. i Lo, K.V. (1995). Removal of nitrogen from swine manure wastewaters by ammonia stripping. *Bioresource Technology*, **54**, 17-20.
- Markos, J., Pisu, M. i Morbidelli, M. (1997). Stripping of ammonia from aqueous solutions of amino acids and inorganic ions. *Chem. Eng. Comm.*, **159**, 191-207.
- Marks, A.L., Luthy, R.G., i Diweker, U.M. (1994). Semi-continuous evaporation model for leachate treatment process evaluation. *Environmental Progress*, **13** (4), 278-289.

- Mata-Alvarez, J., Macé, S. i Llabrés, P. (2000). Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technology*, **74**, 3-16.
- McCartney, D.M. i Oleszkiewicz, J.A. (1991). Sulphide inhibition of anaerobic degradation of lactate and acetate. *Water Research*, **25** (2), 203-209.
- Navés, J. i Torres, M.C. (1995). Problemàtica generada pels purins de porc a la comarca del Pla d'Urgell. En: *Jornades Agràries. Fira de Sant Miquel*. Mollerussa. 66-94.
- Nyns, E. (1986). Biomethanation Processes. En: *Biotechnology*. Verlagsgesellschaft mbH. 207-267.
- Palmowski, L.M. i Müller, J.A. (2000). Influence of the size reduction of organic waste on their anaerobic digestion. *Wat. Sci. Tech.*, **41** (3), 155-162.
- Pavlostathis, S.G. i Giraldo-Gomez, E. (1991). Kinetics of anaerobic treatment: a critical review. *Critical Reviews in Environmental Control*, **21** (5-6), 411-490.
- Pinnekamp, J. (1989). Effects of thermal pretreatment of sewage sludge on anaerobic digestion. *Wat. Sci. Tech.*, **21**, 97-108.
- Pinto, M., Del Prado, A., Castellón, A. i Merino, P. (2001). Dinámica del nitrógeno en relación a los residuos y cálculo de dosis a aplicar. En: *Aplicación agrícola de residuos orgánicos*. Boixadera, J. i Teira, M.R. (eds). Edicions Universitat de Lleida. 105-122.
- Sabater, J. i Lobo, J. (2000). Tratamiento, reducción y valorización de purines de cerdo. Proceso Valpuren de SENER/SGT. *Residuos*, **53**, 48-50.
- Sawistowski, H. i Smith, W. (1967). *Métodos de cálculo en los procesos de transferencia de materia*. 1ra edició. Ed. Alhambra, S.A., Madrid
- Schiweck, H. i Nähle, C. (1990). Removal of ammonia from condensates and surplus condenser water by stripping with air. *Zuckerindustrie*, **115** (8), 639-647.
- Teira, M.R. (1998). *Emission of NH₃ and N₂O from irrigated semi-arid calcareous Spanish soils*. Tesi Doctoral, Universitat de Gent. 221 pp.
- Vicent, M.T. (1995). El procés de digestió anaeròbia. En: *1r Curs d'Enginyeria Ambiental. Tractament anaerobi d'aigües residuals i residus de forta càrrega: paràmetres de disseny i tecnologies en ús*. Flotats, X. (ed.), Paperkite edn., Lleida. 1-14.
- Viel, L. (1996). Avec Amolis Chaux devant, l'ammoniac piège a l'atmosphère. *Porc Magazine*, **292**, 116-121.
- Wang, Q., Noguchi, C., Sharon, C., Hara, Y., Kakimoto, K. i Kato, Y. (1997). Studies on anaerobic digestion mechanism: influence of pretreatment temperature on biodegradation of waste activated sludge. *Environmental Technology*, **18**, 999-1008.

Capítol 3 / Chapter 3
Thermal hydrolysis of pig slurry
at low temperature (80°C):
characterisation and feasibility
as a pre-treatment to
mesophilic anaerobic digestion

Abstract

The feasibility of anaerobic digestion of pig slurry depends, among other factors, on the biogas production rate, which is low compared with other organic wastes, and on the possibility of finding profitable use for the surplus thermal energy produced, a limiting factor in warm geographical areas. The objectives of this work were to characterise organic matter degradation when pig slurry was treated at low temperature (80°C), and to determine whether organic matter degradation during the thermal treatment was due to thermal (80°C) or to enzymatic (60°C) phenomena. The effect of low temperature thermal treatment on further anaerobic digestion was also studied. Thermal degradation tests showed that hydrolysis occurring during thermal treatment reached a maximum after 3h and that degradation was mainly due to thermal phenomena. The increase in soluble substances was significantly greater at 80°C than at 60°C (both after 3 h). Two types of slurry were used in discontinuous anaerobic digestion tests. The effect of the thermal pre-treatment varied according to the type of slurry involved: it was positive with almost non degraded slurries with a low ammonia nitrogen concentration, and negative (inhibition of the anaerobic digestion process) when involving degraded slurries with a high ammonia nitrogen concentration.

3.1. Introduction and objectives

A treatment strategy for a given type of waste is a combination of processes with the objective of obtaining profitable products, minimising emissions and recovering energy and raw materials. For pig slurry, the inclusion of anaerobic digestion in the treatment strategy offers several advantages: preventing volatile organic compound emissions, controlling odours, mineralising nutrients and recovering energy through methane production. However, its low hydrolysis and biogas production rates can limit its economical feasibility.

When energy cogeneration is applied, the feasibility of the process is also dependent on profitable uses of the recovered heat. The main form in which the energy is recovered (<50%) is as water at or below 90°C. Profitable uses of this energy fraction are a limiting factor in warm countries. The use of surplus thermal energy for pre- and post-treatments, in order to improve anaerobic digestion, could be a good way of promoting the economic and energetic advantages of anaerobic digestion implementation and operation.

3.1.1. Anaerobic digestion of pig slurry

The anaerobic digestion process consists of three stages: hydrolysis, acidogenesis and methanogenesis (Pavlostathis and Giraldo-Gomez, 1991). Traditionally methanogenesis has been considered the rate-limiting stage of the overall process, mainly because of the low growth rate of methanogenic bacteria. However, it is now considered that the rate-limiting stage depends on the kind of substrates involved.

Ammonia nitrogen is normally described as the main inhibitor during pig slurry anaerobic digestion (Van Velsen, 1979; Angelidaki and Ahring, 1993; Bonmatí, 1998; Hansen *et al.*, 1998; Flotats *et al.*, 1999). Many investigations have dealt with the ammonia inhibition threshold, but results are conflicting and have been obtained under different conditions, and so it has been difficult to arrive at any generally accepted conclusions. As free ammonia concentration has been suggested as the active component responsible for ammonia inhibition (Hashimoto, 1983), pH and temperature should also be taken into account when describing this inhibition. The higher the pH and temperature, the higher the free ammonia concentration. Free-ammonia concentration is calculated by the following equation:

$$[NH_3] = \frac{[NH_3 + NH_4^+]}{1 + \frac{[H^+]}{K_a}}, \quad (1)$$

where: $[NH_3]$ is the free ammonia concentration, $[NH_3 + NH_4^+]$ is the total ammonia concentration, $[H^+]$ is the hydrogen ion concentration, and K_a is the acid ionisation constant for ammonia.

Anaerobic digestion of complex substrates such as slurry is also limited by its initial hydrolysis. There is a loss of energetic potential as a large percentage of the organic matter is not degraded (Figure 3.1). Comparing the normally achieved yield from manure (200-250 L CH₄/kgVS) with the theoretical yield (450-550 L CH₄/kgVS), an unused potential of up to 25% can be associated with the particulate organic matter (Hartmann *et al.*, 2000).

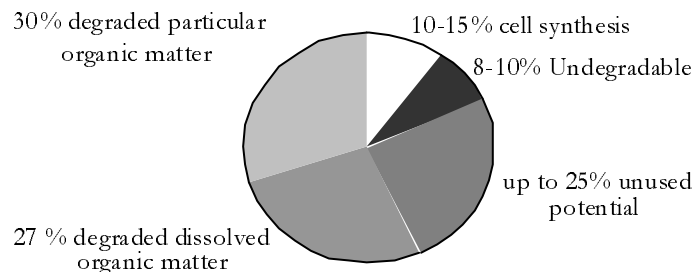


Figure 3.1. Contribution of organic matter fractions to the biogas potential in manure (Hartmann *et al.*, 2000)

3.1.2. Anaerobic digestion enhancement

There is much literature on pre-treatments with the objective of improving complex substrate biodegradation by enhancing the hydrolysis step. The main reported advantages of pre-treatments are greater biogas production and methane specific yields, and more complete (larger reductions in organic matter) and higher digestion rates, depending on the pre-treatment applied and kind of substrate involved (Palmowski and Müller, 2000; Mata-Alvarez *et al.*, 2000).

Several disintegration methods have been investigated to date: mechanical processes using mills (Hills and Nakano, 1984; Sharma *et al.*, 1988), jet and smash under pressure (Choi *et al.*, 1997; Hwang *et al.*, 1997; Nah *et al.*, 2000), high pressure homogenizer (Engelhart, *et al.*, 2000) and ultrasounds (Shimizu *et al.*, 1993; Chiu *et al.*, 1997; Clark and Nujjoo, 2000; Neis *et al.*, 2000); oxidation processes using ozone (Benitez *et al.*, 1997; Wang *et al.*, 1999; Weemaes *et al.*, 2000); biological processes with enzymes (Angelidaki and Ahring, 2000) or with aerobic microorganisms (Brummeler and Koster, 1990; Ward, *et al.*, 1998; Borja *et al.*, 1998; Hasegawa *et al.*, 2000), and thermal or thermochemical treatments (Li and Noike, 1992; Penaud *et al.*, 1999), among others.

However, most studies refer to microbial waste (i.e. sewage sludge). Few investigations have been conducted with feedstock waste. Hartmann *et al.* (2000) found an increase of up to 25% in biogas production from fibre in manure feedstock, after pre-treatment of the feed in a macerator before anaerobic digestion. Angelidaki and Ahring (2000) studied various pre-treatments with different results: chemical treatment with NaOH, NH₄OH or a combination of both showed a positive effect; addition of enzymes

(hemicellulolytic and cellulolytic) did not produce any improvement; and pre-treating manure with hemicellulose-degrading bacteria B4, resulted in a 30% increase in biogas production.

3.1.3. Thermal hydrolysis pre-treatments

The use of thermal energy to promote the hydrolysis step has long been studied. Early studies (Haug *et al.*, 1978), reported the use of thermal energy to increase the soluble organic matter available from sewage sludge previous to its anaerobic digestion. They concluded that at temperatures above 150°C, this process could lead to an increase in methane yield and biodegradability and that the optimum temperature was around 175°C, beyond which gas production decreased. Recent studies have reported similar results. Delgenès *et al.* (2000) studied a thermo-chemical pre-treatment for an industrial biomass. A COD solubilization of 70% was observed when temperature was set at 140°C; however, anaerobic biodegradability did not improve. Pinnekamp (1989) defined different optimal temperatures (135-180°C) depending on the kind of sewage sludge involved, and stated that there was a clear reduction in biogas yield at temperatures above 200°C. This decrease could be explained by the solubilization and/or formation of recalcitrant or toxic compounds by Maillard reactions, which act as inhibitors of anaerobic digestion (Müller, 2000).

Schieder *et al.* (2000) stated that, with increasing temperature (160°C-200°C) and at high pressure (40 bar), the anaerobic digestion of food scraps run significantly faster and higher biogas production was obtained.

The use of low temperature pre-treatments (<100°C) offers the advantage of low energy requirement and easy operation, and can be a good way of avoiding the generation of Maillard compounds (lower reaction rates). However, a larger contact time is required. Li and Noike (1992) and Wang *et al.* (1997) reported an increase in biogas yield and biodegradability when thermally pre-treating sewage sludge at low temperature. No references have been found using heat sources at the available temperatures in cogeneration (<90°C), and pre-treating pig slurry.

3.1.4. Objectives

The aim of this work was to characterise the nature of organic matter degradation when pig slurry is treated at low temperature (80°C), and to determine whether organic matter degradation during the thermal treatment is due to thermal (80°C) or enzymatic (60°C) phenomena. The effect of low

temperature thermal treatment on further anaerobic digestion was also studied.

3.2. Materials and methods

The tests performed and the methods followed are described below.

3.2.1. Thermal hydrolysis tests

A tightly closed five litres useful volume reactor, containing 4-L substrate, was used. A thermostatic water bath was used as heating system. The reactor temperature was controlled with a temperature probe. Two different sets of experiments were performed, to study the effect of thermal hydrolysis time and the effect of thermal hydrolysis temperature.

3.2.1.1. Effect of thermal hydrolysis time

The aim of this experiment was to characterise organic matter degradation when pig slurry is treated at low temperature (80°C). The effect of thermal treatment time on different types of pig slurries was studied. Ammonia nitrogen, total organic nitrogen, and pH evolution were monitored. Thermal treatment lasted until no further ammonia generation was observed (5 – 8 h); time needed to reach 80°C was 60 minutes.

The slurry being thermally hydrolysed was periodically sampled. At each sampling time, the sample was cooled in a freezer to assure that no further hydrolysis occurred. When the sample reached room temperature (25°C), pH, ammonia nitrogen and total Kjeldhal nitrogen (TKN) were analysed. Total organic nitrogen was calculated by subtracting ammonia nitrogen from TKN. In treatments T3, T4 and T5, pH was also measured before cooling the sample (T = 60°C).

Ammonia evolution was analysed by applying an empirical model (Equation 2) derived from first order kinetics.

$$[NH_4^+ - N](t) = [NH_4^+ - N]_i + C \times (1 - e^{-kt}), \quad (2)$$

where: $[NH_4^+ - N](t)$ is the ammonia nitrogen concentration at time t (g/kg), $[NH_4^+ - N]_i$ is the ammonia nitrogen concentration at time $t=0$ (g/kg), C is the thermally hydrolysed organic nitrogen (g/kg), k is the kinetic parameter (min^{-1}), and t is time (min).

Organic matter solubilization was evaluated through the orgN hydrolysed ratio (equation 3):

$$\text{orgN}_{\text{hydrolysed}} \text{ ratio} = \frac{C}{\text{orgN}_0} \times 100, \quad (3)$$

where: $\text{orgN}_{\text{hydrolysed}} \text{ ratio}$ is the organic nitrogen hydrolysed ratio (%), C is the thermally hydrolysed organic nitrogen (g/kg), and orgN_0 is the initial organic nitrogen (g/kg).

3.2.1.2. Effect of thermal hydrolysis temperature

Two temperatures (60 and 80°C) were tested in order to determine whether the degradation observed when thermally treating pig slurry was due to enzymatic or thermal processes. The test is based on the hypothesis that most enzymes are denatured at 80°C and that their activity is not hindered at 60°C.

Hydrolysis was evaluated with the following parameters: ammonia nitrogen, soluble chemical oxygen demand (SCOD), soluble TKN (STKN), soluble total solids (STS) and total volatile fatty acids (TVFA). The pre-treatment lasted for 3 h. This duration was based on the results of the previous experiments performed to study the effect of thermal hydrolysis time. Three replications were done.

3.2.2. Batch anaerobic test

Batch anaerobic digestion tests were performed, as described below, in order to determine whether thermal pre-treatment has a positive effect on further slurry anaerobic digestion.

The batch reactors were 120 mL glass vials filled with 54 g of substrate and 6 g of inoculum, flushed with N₂/CO₂ (80:20) for 3 minutes, tightly closed with rubber stoppers and aluminium crimps, and placed in an incubator at 35°C for 80 days. The inoculum used came from a steady state sewage sludge anaerobic reactor. Every 3-4 days the headspace gas composition was analysed. Volatile fatty acids (VFA) were analysed every week. At both the beginning and the end of the experiment a complete analytical characterisation (see below) was carried out.

Four treatments were done (Table 3.1): treatment *P1*, fresh pig slurry (low NH₄⁺-N/TKN ratio) and low ammonia content; treatment *P3*, old pig slurry (high NH₄⁺-N/TKN ratio) and high ammonia content; treatment *P2*, the same pig slurry as in treatment *P1* but thermally pre-treated at 80°C for 3 h; and treatment *P4*, the same pig slurry as in treatment *P3* but also thermally

pre-treated at 80°C for 3 h. Furthermore, a treatment with water and inoculum was used as control. Four replications per treatment were used.

Table 3.1. Treatments characteristics in batch anaerobic test

Treatment identification	Slurry characteristics	Thermal pre-treatment	Replications
P1	Fresh pig slurry, low ammonia content	NO	4
P2	Fresh pig slurry, low ammonia content	YES	4
P3	Old pig slurry, high ammonia content	NO	4
P4	Old pig slurry, high ammonia content	YES	4

Volumetric methane production rates referred to the initial substrate (L CH₄/kg substrate), to the initial VS (L CH₄/kgVS_i) and COD (L CH₄/ kg COD_i) concentrations, as well as the substrate conversion rates to methane (M%), VFA (VFA%), and acidification (A%), were used for the comparative analysis. Substrate conversion rates (Field *et al.*, 1988) were calculated applying the following equations:

$$M\% = \frac{COD_{CH_4}}{COD_i} \times 100, \quad (4)$$

where: $M\%$ is the substrate conversion rate to methane (%), COD_{CH_4} is the COD associated to the methane produced (kg), and COD_i is the initial COD concentration (kg);

$$VFA\% = \frac{COD_{VFA}}{COD_i} \times 100, \quad (5)$$

where: $VFA\%$ is the substrate conversion rate to volatile fatty acids (VFA) (%), COD_{VFA} is the COD associated to the final concentration of VFA (acetate, propionate, butyrate and valerate) (%), and COD_i is the initial COD concentration (kg); and,

$$A\% = \frac{COD_{CH_4} + COD_{VFA}}{COD_i} \times 100, \quad (6)$$

where: $A\%$ is the acidification rate (%), COD_{VFA} is the COD associated to the final concentration of VFA (kg), COD_{CH_4} is the COD associated to the methane produced (kg), and COD_i is the initial COD concentration (kg).

3.2.3. Analytical methods

The complete analytical characterisation consisted of: pH, total Kjeldhal nitrogen (TKN), ammonia nitrogen, total solids (TS), volatile solids (VS), and chemical oxygen demand (COD). These parameters were all analysed by standard methods (APHA, 1995). Volatile fatty acids (VFA) were analysed by capillary gas chromatography with a FID detector. Biogas composition was determined with a packed column gas chromatography with a TCD detector. For the analysis of SCOD (S stands for soluble), STKN and STS, the sample was previously filtered through a 0.45 μ m membrane.

3.2.4. Statistical analysis

Statistical analysis was performed using the SAS software (SAS Institute, 1989). A one way ANOVA test with a significance level of $\alpha=0,05$ was done. When this analysis indicated significant differences, a means separation test was used applying the Student-Newman-Keuls method. Non-linear regression analysis was performed using Statgraphics Plus software, and applying the Levenberg-Marquardt algorithm.

3.3. Results and discussion

Results and discussion are presented separately for each of the experiments.

3.3.1. Thermal hydrolysis tests

Thermal solubilization is mainly affected by two operational parameters: treatment time and temperature. Moreover, the high variability in composition and degree of degradation of pig slurry are both important factors to be taken into account.

3.3.1.1. Effect of thermal hydrolysis time

Ammonia nitrogen was chosen as the key parameter because it is usually described as the end product of protein breakdown to aminoacids and of the deamination process (Penaud *et al.*, 1999). Furthermore, its non-ionised form has been reported to inhibit the anaerobic process. Five different pig

slurries were used in order to test the hypothesis that the thermal treatment has different effects depending on pig slurry composition (Table 3.2).

Table 3.2. Characteristics of the pig slurries used in the first set of thermal hydrolysis tests (average of three samples)

	pH	COD (g/kg)	TKN (g/kg)	NH ₄ ⁺ -N (g/kg)	orgN (g/kg)	%(NH ₄ ⁺ -N/ TKN)
T1	7.6	67.29	5.72	4.30	1.42	75
T2	7.1	87.10	8.14	3.57	4.57	44
T3	7.7	22.46	3.37	1.43	1.94	42
T4	7.6	18.55	3.12	1.29	1.83	41
T5	7.5	82.14	5.82	3.52	2.30	61

Ammonia evolution

As shown in Figure 3.2, ammonia nitrogen concentration increased with thermal treatment time in all slurries until a constant value was reached. After 3 hours at 80°C, most of the organic nitrogen had been degraded, and only a slight increase in ammonia concentration was observed.

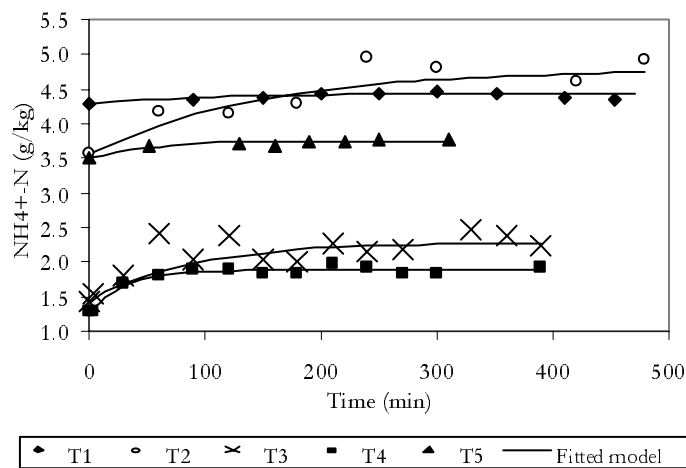


Figure 3.2. Ammonia nitrogen evolution through time and the fitted model

Wang *et al.* (1997) reported a similar evolution pattern when thermally treating sewage sludge at low temperatures. However, maximum degradation was reached after one hour. This difference can be explained by the different nature of the wastes involved.

The values of the parameters resulting from fitting the obtained data to the non-linear regression model (equation 2) are shown in Table 3.3.

The high R-square value statistically showed that the proposed model explains ammonia evolution pattern with satisfactory results, but no dependency was found between the k parameter and the initial slurry characterisation.

Table 3.3. Kinetic parameters obtained by fitting the experimental results to the non-linear regression model

	C (g/kg)	k (min ⁻¹)	R ²	% Ammonia generation after 3h of thermal treatment
T1	0.076	0.0155	95.3	98.8
T2	1.228	0.0067	62.2	70.0
T3	0.846	0.0120	88.9	88.5
T4	0.600	0.0330	95.3	99.7
T5	0.234	1.0349	90.7	100

Solubilization evaluation

Organic matter solubilization was evaluated through $\text{orgN}_{\text{hydrolysed}}$ ratio (equation 3). Its value ranged from 5% to 45%. This showed that thermal hydrolysis has different effects depending on pig slurry composition. As shown in Figure 3.3 there was a strong relationship between the solubilization ratio and the initial $\text{NH}_4^+\text{-N/TKN}$ ratio, parameter used to define the pig slurry degree of degradation. As expected, the lower the $\text{NH}_4^+\text{-N/TKN}$ ratio, the higher the solubilization ratio.

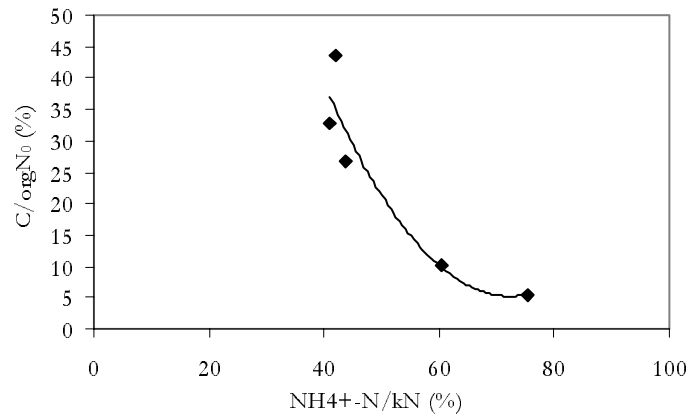


Figure 3.3. Solubilization ratio $C/orgN_0$ as a function of the NH_4^+-N/TKN ratio

pH evolution

Figure 3.4 shows pH evolution through time. As seen, pH increased with time. This was not in accordance with previous studies by Zhang and Zhang (1999), who reported a pH decrease due to VFA generation, even when thermal treatment temperature was below 90°C. These results suggest that thermal hydrolysis of pig slurry at low temperature degraded macromolecules to smaller ones, but did not result in a great generation of VFA.

pH measured at 60°C (treatments T3, T4 and T5 in) was lower than at 25°C. This can be explained by the following facts: 1) temperature affected the chemical equilibrium between substances leading to a pH decrease, and 2) the thermal degradation process generates substances that increase pH. As the behaviour of most volatile compounds depends on pH, those differences in pH, which are a function of temperature, constitute an important factor to take into account when pig slurry is thermally treated with other aims (i.e. ammonia stripping, evaporation, thermal drying,...).

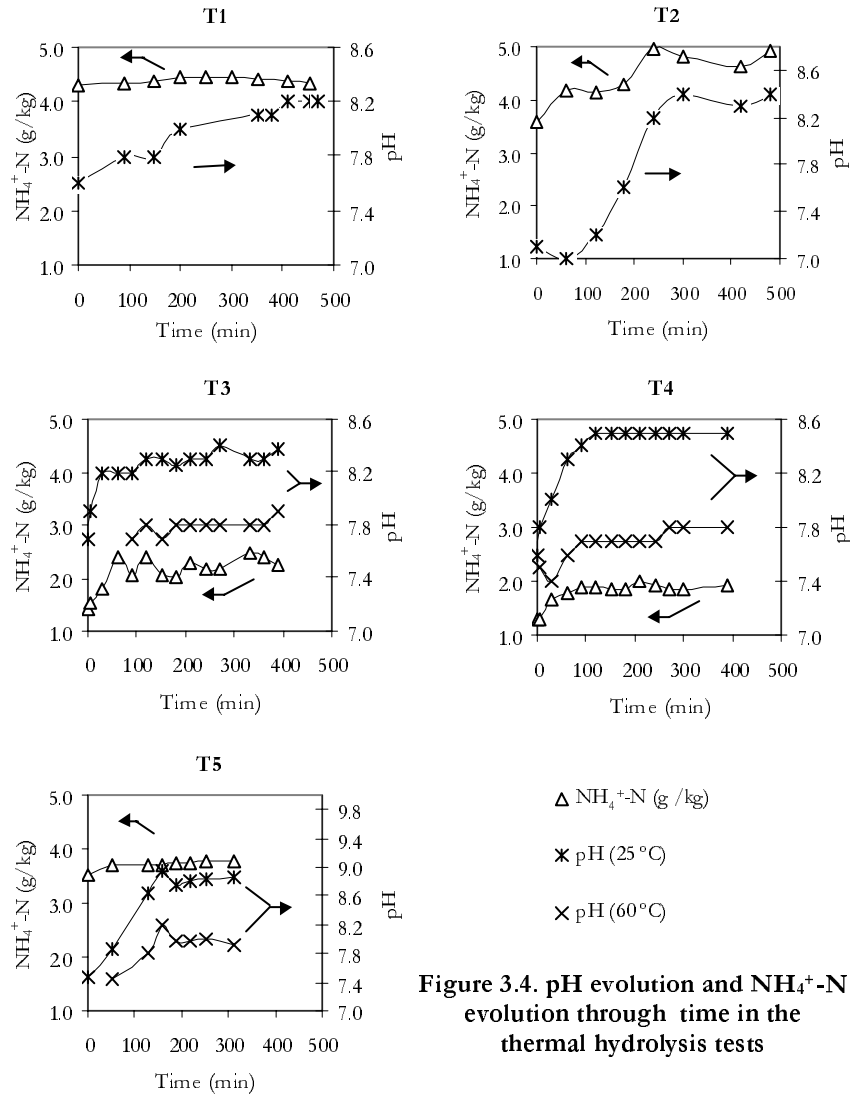


Figure 3.4. pH evolution and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ evolution through time in the thermal hydrolysis tests

Thermal hydrolysis at low temperature showed a non-linear dependence on time (see Figure 3.2). Only a slight ammonia increase occurred after 3 hours of thermal treatment; except in treatment T5 (an ammonia increase of 30% was reported after 3 h). Experiments to evaluate whether the observed degradation was due to enzymatic or thermal processes and whether thermal

treatment had an effect on other compounds were therefore performed with a retention time of 3 hours.

3.3.1.2. Effect of thermal hydrolysis temperature

A summary of the initial and final soluble compound concentrations of pig slurry thermally treated at 60 and 80°C for 3 h, is shown in Table 3.4. All parameters increased significantly (means separation test, 5% significance) except STS. This could be explained by the high dispersion of the results, due to the heterogeneous nature of pig slurry, and supports the need of statistical significance tests in all experiments involving this kind of substrates.

Table 3.4. Initial and final soluble compound concentrations of pig slurry thermally treated at 60°C and 80°C for 3 h (average of 3 replications)

	NH ₄ ⁺ -N (g/kg)		STKN (g/kg)		STS (g/kg)		SCOD (g/kg)		TVFA (g/kg)	
	60°C	80°C	60°C	80°C	60°C	80°C	60°C	80°C	60°C	80°C
Initial	1.24 b	1.21 b	1.41 b	1.35 b	4.9 a	4.9 a	5.34 b	7.07 b	1.11 b	1.15 b
Final	1.30 a	1.35 a	1.67 a	1.69 a	5.2 a	5.5 a	6.93 a	11.1 2 a	1.24 a	1.30 a

Note: The different letters, in column, show statistically significant differences between means (5% significance). The statistical analysis was carried out for every variable and by pairs.

The concentration of soluble compounds after the pre-treatment was larger than before it, both at 60°C and 80°C, indicating that degradation occurred at both temperatures. However, the increase in soluble compounds was significantly larger at 80°C than at 60°C (Table 3.5).

Table 3.5. Increase (%) in soluble compound concentrations through the thermal hydrolysis tests (average of 3 replications)

	NH ₄ ⁺ -N (% Increase)	STKN (% Increase)	STS (% Increase)	SCOD (% Increase)	TVFA (% Increase)
Thermal Treatment 60°C	4.0 b	18.2 b	5.9 a	29.7 b	12.2 a
Thermal Treatment 80°C	12.1 a	24.7 a	12.6 a	57.7 a	13.4 a

Note: The different letters, in column, show statistically significant differences between means (5% significance). The statistical analysis was carried out for every variable and by pairs.

In spite of the observed VFA generation, as in previous experiments, there was a pH increase during the thermal hydrolysis treatment. This increase was larger when the treatment temperature was 80°C than 60°C. When treating at 60°C, pH increased by 0.2 (from 7.1 to 7.3). When pre-treating at 80°C pH increased by 0.7 (from 7 to 7.7). This confirmed that thermal hydrolysis of pig slurry resulted in a solubilization and/or generation of basic substances leading to a pH increase. A high final pH may cause problems during anaerobic digestion either because free ammonia concentration will increase or because of the pH itself (when higher than 8; Clark and Speece, 1989).

The thermal pre-treatment primes the hydrolysis of organic matter mainly due to thermal phenomena. Anaerobic tests were carried out with the slurry pre-treated at 80°C for 3h because this was the treatment in which the greatest degree of hydrolysis was observed.

3.3.2. Batch anaerobic test

Two types of slurry were used to test whether the thermal pre-treatment (80°C for 3h) improved anaerobic digestion (Table 3.6). The slurries were characterised according to their $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration (possibility of anaerobic digestion inhibition) and the $\text{NH}_4^+\text{-N}/\text{TKN}$ ratio (degree of degradation).

Table 3.6. Characterisation of the different treatments for batch anaerobic tests

Treatment	Thermal pre-treatment	pH	TS (g/kg)	VS (g/kg)	COD (g/kg)	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ (g/kg)	% ($\text{NH}_4^+\text{-N}/\text{TKN}$)
P1: Low $\text{NH}_4^+\text{-N}$ content	NO	7.19	45.3	33.9	56.23	1.23	43.7
P2: Low $\text{NH}_4^+\text{-N}$ content	YES	7.76	23.6	16.9	31.05	1.31	55.9
P3: High $\text{NH}_4^+\text{-N}$ content	NO	8.15	49.8	31.1	47.87	3.72	69.4
P4: High $\text{NH}_4^+\text{-N}$ content	YES	9.05	47.1	28.6	48.30	3.63	69.9

The slurry used in the P1 and P2 treatments (Table 3.6) has a low $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration and its $\text{NH}_4^+\text{-N}/\text{TKN}$ ratio was close to 50%. This slurry was called *low $\text{NH}_4^+\text{-N}$ content slurry - slightly degraded*. Differences in organic matter content between P1 and P2 can be explained by its degradation to methane through the thermal hydrolysis treatment (small amounts of CH_4 were

detected in the headspace). However, the significant decrease in organic matter observed suggested that, in addition to this degradation, there may have also been some form of organic volatilisation, perhaps due to the fact that the experimental set-up was probably not completely air-tight.

The concentration of ammonia nitrogen of the slurry in treatments P3 and P4 was much higher than that of P1 and P2, and their $\text{NH}_4^+\text{-N}/\text{TKN}$ ratio was close to 70%. This slurry was called *high $\text{NH}_4^+\text{-N}$ content slurry - very degraded*. Another remarkable difference between the two slurry types was that the pH of the slurry used in treatments P3 and P4 was higher than this of the slurry used for the other two treatments.

3.3.2.1. Methane production

The results of treatment P1 were statistically compared with the results of P2, and those of treatment P3 with those of P4.

P1 vs P2 treatments

The evolution of methane production and VFA is shown in Figure 3.5. In both treatments, there was an initial VFA accumulation, which was rapidly consumed (Figure 3.5.b). In treatment P2, VFA accumulation was larger and it is delayed for a few days. This delay was consistent with a longer *lag phase* in treatment P2 (Figure 3.5.a).

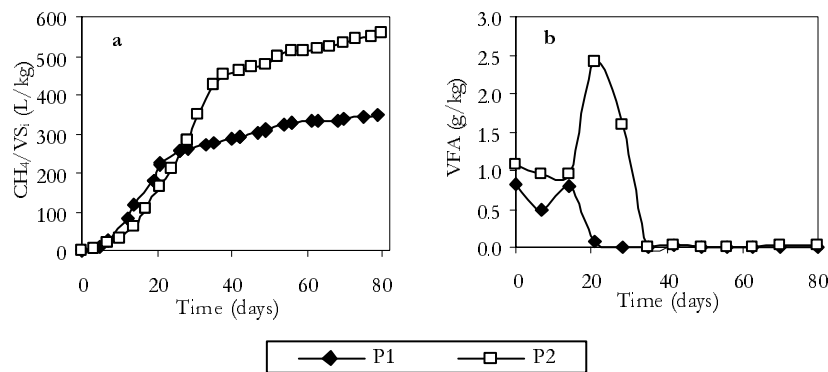


Figure 3.5. Evolution of methane production (a) and VFA concentration (b) in treatments P1 and P2 (average of 4 replications)

The volumetric methane production rates are shown on Table 3.7. There were significant differences in the indexes between the treatments. The

production rates were higher in treatment P2 than in P1. On the contrary, the volumetric methane production is higher with the non pre-treated slurries. This could be explained by the organic matter volatilisation during the pre-treatment.

Table 3.7. Methane production and substrate conversion rates for treatments P1 and P2

Treatment	Methane production rates			Substrate conversion rates		
	CH ₄ /Substrate (L/kg)	CH ₄ /VS _i (L/kg)	CH ₄ /COD _i (L/kg)	%M (COD _{CH₄} /COD _i)	%VFA (COD _{VFA} /COD _i)	%A (COD _{CH₄+VFA} /COD _i)
P1	13.1 a	347.5 b	209.7 b	54.89	0.01	54.90
P2	10.4 b	557.5 a	304.1 a	79.60	0.08	79.69
% Increase	-19.9	60.4	45.0	39.5	-	45.1

Note: The different letters, in columns, indicate statistically significant differences between means (5% significance)

Substrate biodegradability was good since the methanisation rates obtained were high and the VFA index was practically null in both treatments (Table 3.7).

The methane conversion rate (M%) of treatment P2 was considerably higher than that of P1. This could be explained by the solubilization of organic matter during the pre-treatment, rendering it more available to microorganisms. This was also shown in the greater VFA increase (Figure 3.5.b) and in a final organic matter conversion rate to methane, superior to that observed for treatment P2 (Table 3.7).

Total removal of organic matter (measured as volatile solids concentration) in treatment P1 was 40%, as against 46% in treatment P2. An increase in organic matter reduction of 18% was reported when pig slurry was thermally pre-treated. The overall performance of the pre-treatment combined with anaerobic digestion led to a total organic matter removal of 74%. However, the loss of volatile organic matter through the thermal pre-treatment resulted in a loss of methane potential that is possible to prevent in a full-scale plant.

These results indicated that the thermal pre-treatment had an important positive effect on the initial hydrolytic phase of anaerobic digestion. Li and Noike (1992) and Wang *et al.* (1997) obtained similar results when pre-treating waste activated sludge at low temperature. Zhang and Zhang (1999)

also obtained an increase in biogas yield with a very different substrate, rice straw.

P3 vs P4 treatments

The evolution in methane production and VFA accumulation (Figure 3.6) in treatments P3 and P4 was very different from that of treatments P1 and P2.

In treatment P3, the almost linear (absence of exponential phase) methane production (Figure 3.6.a), and the low methane production rates and substrate conversion rates (Table 3.8), indicate that the substrate was already degraded. In the same way, the high ammonia nitrogen concentration (3.72 g/kg) together with a slight VFA accumulation throughout the process (Figure 3.6.b) indicated that it could also be partly inhibited by ammonia nitrogen (see below).

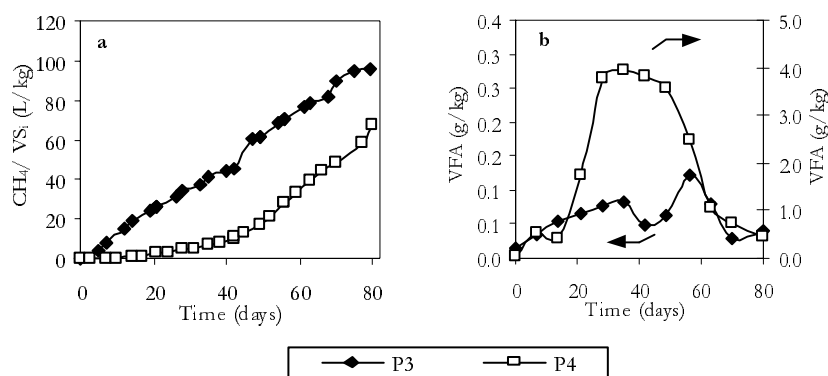


Figure 3.6. Evolution of methane production (a) and VFA concentration (b) in treatments P3 and P4 (average of 4 replications)

However, treatment P4 was largely inhibited. The VFA accumulation, throughout the process was between 10 and 15 times greater than in treatment P3. Furthermore, methane production rates and substrate conversion rates in P4 are significantly lower than those in treatment P3 (Table 3.8)

Even though, the removal of organic matter is slightly higher in treatment P4 (8,8% volatile solids reduction) than in treatment P3 (7,2% volatile solids reduction). This can be explained by the accumulation of VFA observed in treatment P4 that was not converted to methane. The overall performance of the treatment (thermal hydrolysis and anaerobic digestion) led to a total organic matter removal of 16%.

Table 3.8. Methane production and substrate conversion rates for treatments P3 and P4

Treatment	Methane production rates			Substrate conversion rates		
	CH ₄ /Substrate (L/kg)	CH ₄ /VS _i (L/kg)	CH ₄ /COD _i (L/kg)	%M (COD _{CH₄} /COD _i)	%VFA (COD _{VFA} /COD _i)	%A (COD _{CH₄+VFA} /COD _i)
P3	3.32 a	96.1 a	62.3 a	25.16	0.14	25.30
P4	2.15 b	67.7 a	40.1 b	16.32	2.46	18.78
% Increase	-35.2	-29.5	-35.6	-35.1	-	-25.8

Note: The different letters, in column, indicate statistically significant differences between means (5% significance)

3.3.2.2. Ammonia inhibition

Initial and final values for total ammonia nitrogen, pH and the free ammonia calculated using equation 1, are shown in Table 3.9.

The free ammonia concentration described in the literature as inhibiting anaerobic digestion is between 0.1 g NH₃/kg (Henze *et al.*, 1995) and 0.7 g NH₃/kg when inoculum has been previously adapted to high ammonia nitrogen concentrations (Angelidaki and Ahring, 1994). With regard to treatments P1 and P2, despite the slight increase in pH and total ammonia nitrogen throughout the process, free ammonia concentration remained below the inhibition concentration in both treatments. The high methane yield and substrate conversion rates observed, confirmed that no inhibitory process had occurred.

In treatments P3 and P4, the high ammonia concentration together with the high pH resulted in a free ammonia concentration above that reported as inhibitory. Process instability due to ammonia resulted in VFA accumulation (Angelidaki and Ahring, 1993), which led to a decrease in pH and, subsequently to a reduction in free ammonia concentration. This reduction in free ammonia explains the observed ability of the process to stabilise at a lower but stable methane production, even with a high ammonia concentration. This was in accordance with the low but continuous methane production in treatment P3, and showed that the process was partially inhibited by ammonia nitrogen.

Table 3.9. Initial and final concentration of total ammonia nitrogen, pH and free ammonia in batch anaerobic test

Treatment	Initial			Final		
	[NH ₃ -N + NH ₄ ⁺ -N] (g/kg)	pH	[NH ₃ -N] (g/kg)	[NH ₃ -N + NH ₄ ⁺ -N] (g/kg)	pH	[NH ₃ -N] (g/kg)
P1	1.23	7.19	0.022	1.32	7.95	0.103
P2	1.31	7.76	0.082	1.44	8.03	0.144
P3	3.72	8.15	0.521	3.84	8.25	0.633
P4	3.63	9.05	2.047	3.86	8.49	0.970

Treatment P4 showed a similar but more extreme pattern. The initial pH (9,05) together with the initial free-ammonia concentration (2,05 NH₃-N g/kg) explained the almost total absence of methane production in the first 40 days of digestion. The VFA accumulation throughout the process (Figure 3.6.b) slightly decreased pH. There was, consequently, a lower degree of inhibition, due to the reduction in free ammonia concentration and the decrease in pH itself, which led to the start of methane production and the large VFA consumption observed from day 50 (Figure 3.6.b). However, the final VFA% shows that the system could not consume all the VFA generated (Table 3.8).

It can be concluded that thermal pre-treatment of degraded slurry with a high ammonia concentration increases anaerobic digestion inhibition phenomena that can be explained by the pH increase of the slurry during the pre-treatment, with the corresponding increase in free ammonia and its inhibitory effect.

3.3.2.3. Energy considerations

Although thermal hydrolysis at low temperature of pig slurry requires energy, the need for thermal energy is very low. Energy consumption can be optimised in such a way that the overall energy balance is positive. Considering a combined heat and power engine (CHP) with a 50% conversion to thermal energy and a thermal energy recovery throughout the whole treatment process of 80%, the methane yield increase obtained in the treatment P2 was higher than the surplus energy needed for the thermal pre-treatment. Taking into account previous figures, the minimum concentration of organic matter needed for an energy surplus is 10 g VS/kg. Pig slurry volatile solids concentration is normally higher than this value.

3.4. Conclusions

Thermal hydrolysis of pig slurry at low temperature, measured as organic nitrogen mineralization, shows a non-linear dependence on time. After 3 hours of thermal treatment, only slight ammonia increases occur. This organic matter degradation is mainly due to a thermal process; the increase in soluble compounds is significantly larger at 80°C than at 60°C. Thermal pre-treatment (80°C) has different effects depending on the concerned pig slurry. With type P1, fresh pig slurry (low $\text{NH}_4^+\text{-N}/\text{TKN}$ ratio) with low ammonia content, the methane production rates increased significantly, 60% increase in the CH_4/SV_i ratio, and a positive energy balance was obtained. The thermal pre-treatment does not seem appropriate for type P3, old pig slurry (high $\text{NH}_4^+\text{-N}/\text{TKN}$ ratio) with high ammonia content, as the pH increase leads to greater inhibition by free ammonia.

3.5. References

- Angelidaki, I. and Ahring, B.K. (1993). Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **38** (3), 560-564.
- Angelidaki, I. and Ahring, B.K. (1994). Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads: effect of temperature. *Water Research*, **28** (3), 727-731.
- Angelidaki, I. and Ahring, B.K. (2000). Methods for increasing the biogas potential from the recalcitrant organic matter contained in manure. *Wat. Sci. Tech.*, **41** (3), 189-194.
- Benitez, F.J., Beltran-Heredia, J., Torregrosa, J. and Acero, J.L. (1997). Improvement of the anaerobic biodegradation of olive mill wastewaters by prior ozonation pretreatment. *Bioprocess Engineering*, **17**, 169-175.
- Bonmatí, A. (1998). *Digestió anaeròbia de purins amb altres residus orgànics*. Pagès Editors, Lleida. 158 pp.
- Borja, R., Alba, J., Mancha, A., Martín, A., Alonso, V. and Sánchez, E. (1998). Comparative effect of different aerobic pretreatments on the kinetics and macroenergetic parameters of anaerobic digestion of olive mill wastewater in continuous mode. *Bioprocess Engineering*, **18**, 127-134.
- Brummeler, E. and Koster, I.W. (1990). Enhancement of dry anaerobic batch digestion of the organic fraction of municipal solid waste by an aerobic pretreatment step. *Biological Wastes*, **31**, 199-210.
- Clark, P.B. and Nujjoo, I. (2000). Ultrasonic sludge pretreatment for enhanced sludge digestion. *J. CIWEM*, **14**, 66-71.
- Clark, R.H. and Speece, R.E. (1989). The pH tolerance of anaerobic digestion. *Advan. Water Pollut. Res. Proc. 5th Int. Conf.*, **II**, 27/1-27/14.
- Chiu, Y.-C., Chang, C.-N., Lin, J.-G. and Huang, S.-J. (1997). Alkaline and ultrasonic pretreatment of sludge before anaerobic digestion. *Wat. Sci. Tech.*, **36** (11), 155-162.

- Choi, H. B., Hwang, K. Y., and Shin, E. B. (1997). Effects on anaerobic digestion of sewage sludge pretreatment. *Wat. Sci. Tech.*, **35** (10), 207-211.
- Delgenès, J.P., Penaud, V., Tornijos, M. and Moletta, R. (2000). Investigations on the changes in anaerobic biodegradability and biotoxicity of an industrial microbial biomass induced by a thermochemical pretreatment. *Wat. Sci. Tech.*, **41** (3), 137-144.
- Engelhart, M., Krüger, M., Kopp, J. and Dichtl, N. (2000). Effects of disintegration on anaerobic degradation of sewage excess sludge in downflow stationary fixed film digesters. *Wat. Sci. Tech.*, **41** (3), 171-179.
- Field, J., Sierra Alvarez, R. and Lettinga, G. (1988). Ensayos anaerobios. *Proc.4th Symposium of Wastewater Anaerobic Treatment, Valladolid*. 52-81.
- Flotats, X., Bonmatí, A., Campos, E. and Antunez, M. (1999). Ensayos en discontinuo de codigestion anaerobia termofilica de purines de cerdo y lodos residuales. Efecto del amonio. *Información Tecnológica*, **10** (1), 79-85.
- Hansen, K.H., Angelidaki, I. and Ahring, B.K. (1998). Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia. *Water Research*, **32** (1), 5-12.
- Hartmann, H., Angelidaki, I. and Ahring, B.K. (2000). Increase of anaerobic degradation of particulate organic matter in full-scale biogas plants by mechanical maceration *Wat. Sci. Tech.*, **41** (3), 145-153.
- Hasegawa, S., Shiota, N., Katsura, K. and Akashi, A. (2000). Solubilization of organic sludge by thermophilic aerobic bacteria as a pretreatment for anaerobic digestion. *Wat. Sci. Tech.*, **41** (3), 163-169.
- Hashimoto, A.G. (1983) Conversion of straw-manure mixtures to methane at mesophilic and thermophilic temperatures. *Biotechnology and Bioengineering*, **25**, 185-200.
- Haug, R.T.; Stuckey, D.C. Gosset, J.M. and McCarty, P.L. (1978). Effect of thermal pretreatment on digestibility and dewaterability of organic sludges. *Journal of WPCF*, **50** (1), 73-85.
- Henze, M., Harremoës, P., Jansen, J.C. and Arvin, E. (1995). *Wastewater treatment. Biological and chemical processes*. Springer-Verlag, Berlin. 383 pp.
- Hills, D. J. and Nakano, K. (1984). Effects of particle size on anaerobic digestion of tomato solid waste. *Agricultural Wastes*, **10**, 285-295.
- Hwang, K-Y., Shin, E-S. and Choi, H-B. (1997). A mechanical pretreatment of waste activated sludge for improvement of anaerobic digestion system. *Wat. Sci. Tech.*, **36** (12), 111-116.
- Li, Y.Y. and Noike, T. (1992). Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by thermal pretreatment *Wat. Sci. Tech.*, **26** (3-4), 857-866.
- Mata-Alvarez, J., Macé, S. and Llabrés, P. (2000). Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technology*, **74**, 3-16.
- Müller, J.A. (2000). Pretreatment processes for the recycling and reuse of sewage sludge. *Wat. Sci. Tech.*, **42** (9), 167-174.

- Nah, I. W., Kang, Y. W., Hwang K.Y. and Song, K. (2000) Mechanical pretreatment of waste activated sludge for anaerobic digestion process. *Water Research*, **34** (8), 2362-2368.
- Neis, U, Nickel, K. and Tiehm, A. (2000). Enhancement of anaerobic sludge digestion by ultrasonic disintegration. *Wat. Sci. Tech.*, **42** (9), 73-80.
- Palmowski, L.M. and Müller, J.A. (2000). Influence of the size reduction of organic waste on their anaerobic digestion. *Wat. Sci. Tech.*, **41** (3), 155-162.
- Pavlostathis, S.G. and Giraldo-Gomez, E. (1991). Kinetics of anaerobic treatment a critical review. *Critical Reviews in Environmental Control*, **21** (5-6), 411-490.
- Penaud, V., Delgenès, J.P. and Moletta, R. (1999). Thermo-chemical pretreatment of a microbial biomass: influence of sodium hydroxide addition on solubilization and anaerobic biodegradability. *Enzyme and Microbial Technology*, **25**, 258-263.
- Pinnekamp, J. (1989). Effects of thermal pretreatment of sewage sludge on anaerobic digestion. *Wat. Sci. Tech.*, **21**, 97-108.
- SAS Institute (1989). SAS/STAT User's guide. Version 6. 4th ed. SAS Institute, Cary, USA.
- Schieder, D., Schneider, R. and Bischof, F. (2000). Thermal hydrolysis (TDH) as a pretreatment method for the digestion of organic waste. *Wat. Sci. Tech.*, **41** (3), 181-187.
- Sharma, S. K., Mishra, I.M., Sharma, M. P. and Saini, J.S. (1988). Effect of particle size on biogas generation from biomass residues. *Biomass*, **17**, 251-263.
- Shimizu, T., Kudo, K. and Nasu, Y. (1993). Anaerobic waste-activated sludge digestion. A bioconversion mechanism and kinetic model. *Biotechnology and Bioengineering*, **41**, 1082-1091.
- Standard methods for the examination of water and waste water. (1995). 19th edn, American Public Health Association / American Water Works Association/ Water Environment Federation. Washington DC, USA.
- Van Velsen, A.F.M. (1979). Adaptation of methanogenic sludge to high ammonia-nitrogen concentrations. *Water Research*, **13**, 995-999.
- Wang, Q., Kuninobu, M., Kakimoto, K., Ogawa, H.I. and Kato, Y. (1999). Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by ultrasonic pretreatment. *Bioresource Technology*, **68**, 309-313.
- Wang, Q., Noguchi, C., Hara, Y., Sharon, C., Kakimoto, K. and Kato, Y. (1997). Studies on anaerobic digestion mechanism: influence of pretreatment temperature on biodegradation of waste activated sludge. *Environmental Technology*, **18**, 999-1008.
- Ward, A., Stensel, H.D., Ferguson, J.F., Ma, G. and Hummel, S. (1998). Effect of autothermal treatment on anaerobic digestion in the dual digestion process. *Wat. Sci. Tech.*, **38** (8-9), 435-442.
- Weemaes, M., Grootaerd, H., Simoens, F. and Verstraete, W. (2000). Anaerobic digestion of ozonized biosolids. *Water Research*, **34** (8), 2330-2336.
- Zhang, R. and Zhang, Z. (1999). Biogasification of rice straw with an anaerobic-phased solids digester system. *Bioresource Technology*, **68**, 235-245.

Capítol 4 / Chapter 4
**Ammonia air stripping from pig
slurry: characterisation and
feasibility as a pre- or post-
treatment to mesophilic
anaerobic digestion**

Abstract

The solution to environmental problems associated with livestock waste requires a broad integrated approach. The recovery of valuable products, such as nitrogen, has become a necessity in geographical areas with high animal farming density. Ammonia air stripping, combined with absorption, could remove and recover ammonia from liquid wastes. The objective of the present paper was to study the pH effect on ammonia air stripping from pig slurry and its performance as a pre- or post-treatment to anaerobic digestion. Treatment performances differ according to pig slurry type. In any case, ammonia removal rates are pH dependent: the higher the pH, the higher the removal rates are. When fresh pig slurry is used, a high initial pH is required (a large addition of alkali is needed). For digested pig slurry, pH adjustment is still necessary but not critical for achieving high removal efficiencies. A complete ammonia removal without pH modification is possible. Batch anaerobic tests showed that ammonia air stripping is not an advisable pre-treatment to pig slurry anaerobic digestion.

4.1. Introduction and objectives

The huge growth of livestock farming in recent years has resulted in a vast production of animal liquid waste. This waste can cause serious environmental problems such as phosphate supersaturation of soil, surface water eutrophication, soil acidification, and odour nuisance.

The environmental problems associated with livestock waste require a broad integrated solution. This would include: improving animal feeds, with the aim of reducing volumes and concentrations of limiting components such as nitrogen, phosphorous and heavy metals in the waste; controlling emissions from livestock buildings; establishing soil-crop application programmes and treatments when required (Teira *et al.*, 1999).

A treatment strategy is a combination of processes aiming at obtaining profitable products, minimising emissions and recovering energy and raw materials.

4.1.1. Pig slurry treatment

Processing pig slurry, whether on a single-farm or regional scale, involves several basic treatment steps. The nature of these basic treatment steps depends on the composition of the raw slurry, on local circumstances, and on the required end products and their quality.

The inclusion of anaerobic digestion in pig slurry treatment strategy offers several advantages. It reduces emissions of volatile organic compounds, controls odours, mineralises nutrients and recovers energy through methane production. However, its low hydrolysis and biogas production rates may limit its economic feasibility. The high ammonia nitrogen content of pig slurry has been reported as the main reason for this low biogas production (Angelidaki and Ahring, 1993 and 1994; Bonmatí, 1998; Hansen *et al.*, 1998).

When energy cogeneration is applied, the feasibility of the process also depends on possible profitable uses for the recovered heat. The main form in which energy is recovered (<50%) is as water, at or below 90°C. Profitable uses of this energy fraction constitute a limiting factor in warm countries.

The recovery of valuable products for applications outside the agricultural sector or for improving crop nutrient management efficiency has become a necessity in geographical areas with high animal farming density.

Since nitrogen is the nutrient that generally limits the amount of manure that can be applied to soil, in fact it is the only regulated nutrient, nitrogen removal and/or recovery is relevant for improving waste management in areas with a structural nitrogen surplus. Ammonia removal as a pre-treatment of anaerobic digestion could also enhance its performance, decreasing its concentration in the feeding substrate.

4.1.2. Removal versus recovery of nitrogen

Many studies have focussed on the biological removal of nitrogen by a combined nitrification-denitrification process. The use of a sequential batch reactor (SBR) has been reported as a good tool for helping to overcome the toxicity of the high ammonia nitrogen concentration present in pig slurry and its low C/N ratio (Bortone *et al.*, 1992; Lee *et al.*, 1997; Magrí and Flotats, 2000). However, the high energy consumption associated with this treatment has created a quite paradoxical situation. Slurry nitrogen elimination consumes energy, while intensive cropping consumes large amounts of mineral fertilisers. The energy cost of producing this fertiliser ranges from 37 to 130 MJ (depending on the production method) per kg of N fixed from the atmosphere into the fertiliser (Lowrison, 1989).

Treatments that recover nitrogen from feedstock waste are more appropriate since they tend to close the nitrogen cycle (allowing the recovered product to be reintroduced into the agricultural production system) and thereby save energy.

Much technological research has been carried out to recover nitrogenous compounds from livestock waste. Biological conversion techniques such as enzyme synthesis or algae production, chemical processes such as salt precipitation, and separation techniques such as air stripping, partial condensation and membrane chemo-sorption, are among others reported by Coillard (1997) and Rulkens *et al.* (1998).

However, for various technical and/or economic reasons, most of this research did not result in applicable technology (Rulkens *et al.*, 1998). As nitrogen recovery is just one step in an integrated solution, it is difficult to assess the economic, technical, and environmental consequences of this specific recovery step. As well as investment and operational costs, the total costs of a treatment strategy are determined by the profits that can be made from the recovered products.

4.1.3. Ammonia air stripping in combination with absorption

Depending on the type and age of the pig slurry, between 50% and 75% of the total nitrogen is present in the form of ammonia (Coillard, 1997).

Air stripping in combination with absorption, can be used to remove and recover ammonia from pig slurry. Ammonia is transferred from the waste stream into the air, then absorbed from the air into a strong acid solution (typically sulphuric acid), thereby generating an ammonium-salt, which can be crystallised.

The amount of ammonia that can be stripped from a liquid waste, or absorbed in the acidic solution, is to a great extent, dependent on two thermodynamic equilibria:

- ammonia liquid/gas equilibrium: $\text{NH}_3 (\text{l}) \Leftrightarrow \text{NH}_3 (\text{g})$,
- ammonia dissociation equilibrium in the liquid: $\text{NH}_4^+ \Leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$

In the case of a diluted ammonia solution, Henry's Law can be applied to represent the equilibrium between phases (equation 1):

$$y = \frac{He}{P} \cdot x, \quad (1)$$

where: y is the ammonia concentration in the gas (molar fraction), x is the ammonia concentration in the liquid (molar fraction), P is the total pressure in the system (bar) and He is Henry's constant (bar).

Like all equilibrium constants, Henry's constant is strongly influenced by temperature. The temperature dependency of He can be expressed according to equation 2 (Dasgupta and Dong, 1986),

$$LnHe_{NH_3} = 14.48 - \frac{4341}{T}. \quad (2)$$

In Figure 4.1.a Henry's constant is represented as a function of temperature, and as can be seen, its value increases with temperature. High temperatures favour ammonia transfer to the gas phase.

Ammonia equilibrium in aqueous solution is pH and temperature dependent (equation 3),

$$[NH_3] = \frac{[NH_3 + NH_4^+]}{1 + \frac{[H^+]}{Ka}}, \quad (3)$$

where: $[NH_3]$ is the free-ammonia concentration, $[NH_3 + NH_4^+]$ is the total ammonia concentration, $[H^+]$ is the hydrogen ion concentration, and Ka is the acid ionisation constant for ammonia. The higher the pH and temperature, the higher the free ammonia fraction.

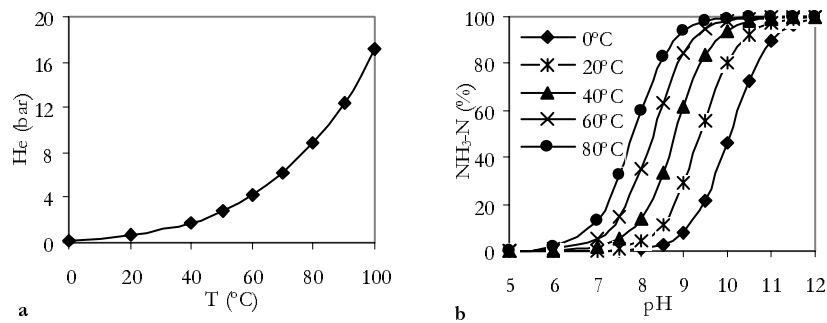


Figure 4.1. (a) Henry's constant (He) as a function of temperature (Dasgupta and Dong, 1986) and (b) free ammonia fraction as a function of pH at different temperature levels (data from Perry, 1992).

As seen in Figure 4.1.b, if ammonia air stripping is performed at room temperature, a high pH is required to move the ammonia equilibrium towards free ammonia. However, with an increase in temperature a lower pH

is required. On the other hand, ammonia absorption is clearly favoured when operating at pH values below 5, with almost no temperature effect.

The technical and economical feasibility of ammonia air stripping in combination with absorption has been considered a good option when treating different types of waste: liquid fraction of dewatered sewage sludge (Janus and van der Roest, 1997; Thorndahl, 1992 and Watergroup, 1990), urea fertiliser plant wastes (Minocha and Prabhakar, 1988 and Kabdasli *et al.*, 2000), and landfill leachate (Cheung *et al.*, 1997). In all these cases, the process was performed at high pH values.

Liao *et al.* (1995) and Viel (1996) studied ammonia air stripping from pig slurry at room temperature (22°C). At this temperature, a high pH (10.5-11.5) was required to obtain high ammonia removal efficiencies. Otherwise, the excess lime caused problems of calcium carbonate scaling and, as a result, the efficiency of the system decreased and severe maintenance problems arose (Liao *et al.*, 1995).

Schiweck and Nähle (1990) and González and García (1996) studied ammonia air stripping from sugar beet factory condensates at various temperatures (30-70°C). Both studies reported that the optimum temperature for treating this kind of waste was 70°C. The high temperature of the treated waste determined the feasibility of the process. Saracco and Genon (1994) stated that ammonia stripping and recovery from high temperature waste waters was competitive compared with alternative technologies, especially for high ammonia inlet concentrations. Katehis *et al.* (1998) studied high temperature air stripping from the liquid fraction of dewatering sewage sludge and determined that the process was more effective at high temperatures and became pH insensitive beyond a critical pH.

The main limiting factor for ammonia air stripping at high temperature is the availability of a cheap thermal energy source. When combining anaerobic digestion with a stripping/ absorption process, the biogas produced during anaerobic digestion can partially or totally provide the heat needed for stripping at high temperature.

Due to the high buffering capacity of the slurry, large amounts of alkali are needed if pH modification is required. However, if air stripping is performed at high temperature, its high buffering capacity could probably maintain pH at the needed value.

4.1.4. Objectives

The aim of the present investigation was to evaluate the effect of pH on ammonia air stripping from pig slurry at high temperatures (80°C), and to

study the feasibility of the process as a pre- or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion

4.2. Materials and methods

4.2.1. Raw material

Two types of pig slurry were used: fresh slurry from a pig farm, and effluent from a lab scale mesophilic anaerobic CSTR, fed with similar pig slurry. The main averaged characteristics of the slurries had been determined following the standard methods (see below in point 4.2.4), and are shown in Table 4.1. Before the stripping process, the slurries were filtered through a 200 μm sieve and pH was adjusted to the required value.

Table 4.1. Characterisation of the pig slurries used in the stripping experiments (average of 3 samples)

	Fresh Slurry	Anaerobically Digested Slurry
pH	7.5	8.4
TS (g/kg)	52.97	31.72
VS (g/kg)	35.18	17.17
COD (g/kg)	70.59	41.23
NH ₄ ⁺ -N (g/kg)	3.39	3.68
TKN (g/kg)	5.63	4.73
orgN (g/kg)	2.24	1.05
Total alkalinity (TALK) (g/kg) as CaCO ₃	13.42	14.51
Partial alkalinity (PALK) (g/kg) as CaCO ₃	5.92	11.76
Alkalinity ratio (RALK)	0.55	0.19
TVFA (g/kg) as acetic acid	10.84	0.24

4.2.2. Air stripping/absorption experiment

4.2.2.1. Air stripping/absorption system

An isothermal wet wall glass column was used for air stripping tests (97.5 cm height x 5 cm internal diameter) in semi-batch conditions, batch for the

liquid phase and continuous flow for the gaseous phase (Figure 4.2). Four litres of pig slurry were used in each experiment. The effluent was collected at the bottom of the column and recycled to the top using a peristaltic pump. Air was supplied by an air blower. Temperature was set at 80°C. The pig slurry stream and air were preheated in a thermostatic bath. The column was insulated to maintain the desired temperature. Air and liquid flows were set at 20 mL/min and 0.266 mL/min respectively.

Air charged with ammonia was bubbled through a strong acid solution. Two serial ammonia traps were used to ensure that all the ammonia was recovered. The absorption process was performed at room temperature.

Slurry was sampled every hour at the slurry sample port (8 in Figure 4.2). Ammonia recovered in the two ammonia traps was sampled and analysed at the end of the experiment (3 and 4 in Figure 4.2).

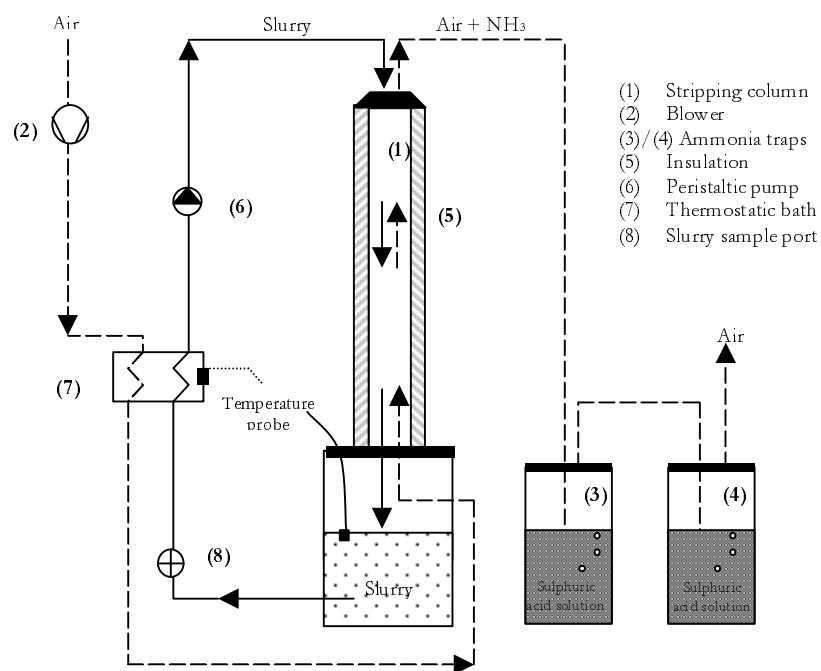


Figure 4.2. Schematic representation of the laboratory set up of the semibatch stripper/absorber system

4.2.2.2. Experimental design

Six treatments were carried out (three replications of each) in order to study the pH effect on ammonia air stripping, and how its performance varied depending on the kind of slurry used. Two types of pig slurry, previously described, were used (fresh slurry, and anaerobically digested slurry), and three different initial waste stream pHs were tested (non-modified pH, 9.5 and 11.5). pH adjustment was made with calcium hydroxide. After 12h of sedimentation, the pH of the clarified stream was re-adjusted to the desired value.

In order to study the effect of the organic matter content of the slurry on the air stripping performance, three more treatments (3 replications each) were carried out with a reference ammonia solution. The composition of the reference ammonia solution (RAS) was as follows: 3.5 gNH₄⁺-N/kg and 15 gCaCO₃/kg. Calcium hydroxide or hydrochloric acid was used for pH modification. The main characteristics of the treatments are shown in Table 4.2.

Table 4.2. Treatment characteristics of the air stripping experiments

Treatment identification	Raw material	Initial pH	Duration of experiment (h)	Replications
T1	RAS	7.5	3	3
T2	RAS	9.5	4	3
T3	RAS	11.5	5	3
T4	Filtered Fresh Slurry	Non mod. (7.7)	4	3
T5	Filtered Fresh Slurry	9.5	4	3
T6	Filtered Fresh Slurry	11.5	4	3
T7	Filtered Ana. Dig. Slurry	Non mod. (8.5)	5	3
T8	Filtered Ana. Dig. Slurry	9.5	4	3
T9	Filtered Ana. Dig. Slurry	11.5	4	3

Ammonia removal efficiencies were calculated by performing a mass balance, according to equation 4,

$$\% \text{NH}_4^+ - \text{N removal} = \frac{(C_i \times M_i) - (C_f \times M_f)}{C_1 \times M_i} \times 100, \quad (4)$$

where: C_i is the initial total ammonia nitrogen concentration (g/kg), M_i is the initial mass of slurry (kg), C_f is the final total ammonia concentration (g/kg), and M_f is the final mass of the slurry (kg).

In order to compare the ammonia removal rate of the different treatments, ammonia nitrogen evolutions through time (percent removal) were fitted to a non-linear model (equation 5),

$$E(t) = E_m \cdot (1 - e^{-kt}), \quad (5)$$

where: $E(t)$ is the ammonia removal efficiency (%) as a function of time, t is time (h), k is the ammonia removal rates (h^{-1}), and E_m is the maximum ammonia removal efficiency (=100%).

4.2.3. Batch anaerobic test

A batch anaerobic test was performed, as described below, in order to determine whether ammonia air stripping had a positive effect on further slurry anaerobic digestion.

The batch reactors were 120 mL glass vials filled with 54 g of substrate and 6 g of starter, and flushed with N_2/CO_2 (80:20) for 3 minutes. These were tightly closed with rubber stoppers and aluminium crimps and placed in an incubator for 80 days at 35°C. The inoculum used came from a steady state sewage sludge anaerobic reactor. The headspace gas composition was analysed every 3-4 days. Volatile fatty acids (VFA) were analysed each week. At the beginning and at the end of the experiment the following parameters were analysed: total Kjeldhal nitrogen (TKN), ammonia nitrogen ($\text{NH}_4^+\text{-N}$), total and partial alkalinity (TALK, PALK), alkalinity ratio (RALK), and COD. Additionally, calcium (Ca), copper (Cu) and zinc (Zn) were analysed at the beginning of the experiment.

Four treatments were carried out as can be seen in Table 4.3 and a further treatment with water and inoculum was used as a control. Three replications per treatment were made.

Table 4.3. Treatment characteristics in batch anaerobic test

	Treatment Identification			
	P1	P2	P3	P4
Stripping pre-treatment	NO	YES	YES	YES
Initial pH in the stripping process	-	Non modified pH	Initial pH = 9.5	Initial pH = 11.5

Volumetric methane production rates referred to the initial substrate, to the initial VS and to the initial COD, as well as the substrate conversion rates to methane (M%), VFA (VFA%), and acidification (A%), according to Field *et al.* (1988), were used for the comparative analysis (see section 3.2.2 in chapter 3).

4.2.4. Analytical methods

Total Kjeldhal nitrogen (TKN), ammonia nitrogen, pH, total solids (TS), volatile solids (VS), and chemical oxygen demand (COD) were all analysed by standard methods (APHA, 1995). Partial and total alkalinity (PALK, TALK) were analysed by titration with HCl to pHs 5.75 and 4.3 respectively. Alkalinity ratio (RALK) was calculated according to Iza (1995). Total phosphorous (P) was analysed by the colourimetric method (colouring reaction with ammonia molybdate vanadate); Ca, Cu and Zn were analysed with a flame atomic absorption spectrometer (FAAS). Volatile fatty acids (VFA) were analysed by capillary gas chromatography with a FID detector. Biogas composition was determined with a packed column gas chromatography with a TCD detector.

4.2.5. Statistical analysis

Statistical analysis was performed using the SAS software (SAS Institute, 1989). A one way ANOVA test was carried out. When this analysis indicated significant differences and interaction was significant, Least Square Means test was performed, with a significance level of $\alpha=0.05$. Non-linear regression analysis was performed using Statgraphics Plus software and using the Levenberg-Marquardt algorithm.

4.3. Results and discussion

Results and discussion are presented separately for each of the experiments

4.3.1. Air stripping/absorption experiment

4.3.1.1. Filtration and pH adjustment of the raw material

The effect of filtration and pH adjustment with calcium hydroxide (9.5 and 11.5) on pig slurry characteristics are shown in Figure 4.3.

Filtration

When fresh pig slurry was filtered, a decrease in COD and total P was observed in the liquid fraction. However, as expected, since ammonia nitrogen is a soluble substance, its concentration in the liquid fraction increased (Figure 4.3). Similar results were reported by Møller *et al.* (2000).

The behaviour of the digested pig slurry was very different. The observed decrease in COD and total P was much larger than that with the fresh slurry. Moreover, ammonia nitrogen concentration in the liquid fraction also decreased. This could be explained by the high biomass content of the digested slurry, which could lead to ammonia becoming trapped or adsorbed in the matrix of the suspended solids removed by the sieve. Experiments performed by the authors (results not shown) with a pilot plant centrifuge also resulted in a decrease in the ammonia concentration in the liquid fraction when treating anaerobically digested slurry.

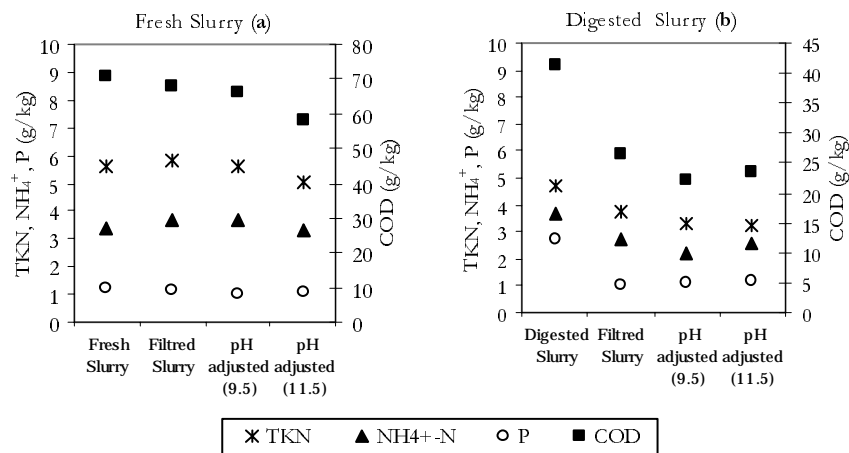


Figure 4.3. Effect of filtration and pH adjustment on fresh pig slurry (a) and digested pig slurry (b) Note: Average of 3 replications

pH adjustment

pH adjustment of the fresh slurry led to a decrease in TKN, COD and total P. This decrease was larger when pH was adjusted to 11.5 than when it was adjusted to 9.5. This was in accordance with experiments performed with landfill leachate (Cheung *et al.*, 1997). pH adjustment with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ led to a reduction in total P (85-93%) and COD (20-48%) in the liquid fraction. However, these values were much higher than those reported with fresh slurry (total P removal = 7.4-12 % and COD removal = 2.8-15%). The large amount of organic matter and the observed poor settleability of the precipitates and formed flocs, could explain this difference.

The effect of pH adjustment on the digested slurry also differed from that on the fresh slurry. When pH was adjusted to 11.5 no further TKN, COD and total P decrease was reported. The different nature of the organic matter in the digested slurry could explain this different behaviour.

pH adjustment led to a slight decrease in ammonia nitrogen content, in both kinds of slurry. This decrease could be attributable to its volatilisation during the settling process (Watergroup, 1990).

4.3.1.2. Ammonia removal

Results obtained in the performed experiments are presented separately for each substrate. Ammonia nitrogen, pH and alkalinity evolutions are discussed in this section.

Reference ammonia solution

The evolution of ammonia concentration and ammonia removal in the experiments with the reference ammonia solution is shown in Figure 4.4. In spite of the different initial pHs, ammonia was totally removed in all treatments. However, the initial pH greatly affected ammonia removal rates. On increasing the initial pH from 7.5 to 11.5, the time needed for complete ammonia removal diminished from 5 h to 3 h.

pH evolution in experiments with the reference ammonia solution is shown in Figure 4.5. On increasing temperature (pre-heating step) there was a change in pH. In treatment T1, pH increased to 8.2, in treatment T2 and T3 pH decreased to 8.8 and 10.5 respectively. Changes in pH could be expected as temperature affects the chemical equilibria between substances leading to a new chemical equilibrium that modifies the pH.

In spite of the observed ammonia removal, the pH increased slightly throughout the process in treatment T1 and T2, but did not change in treatment T3. This could possibly be explained by the simultaneous

evaporation of water that was also observed. Water evaporation led to an increase in the concentration of the inorganic ion Ca^{2+} , thereby causing an increase in pH. The fact that pH did not increase in treatment T3, could be explained by the formation of CaCO_3 precipitates, leading to a stable equilibrium and therefore a stable pH.

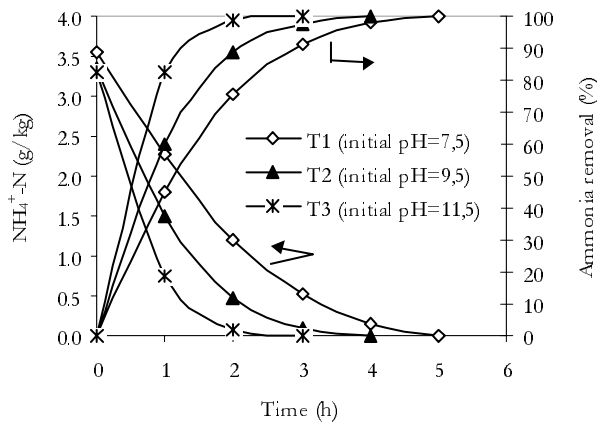


Figure 4.4. Ammonia nitrogen concentration and ammonia removal in experiments with the reference ammonia solution ($T = 80^\circ\text{C}$).

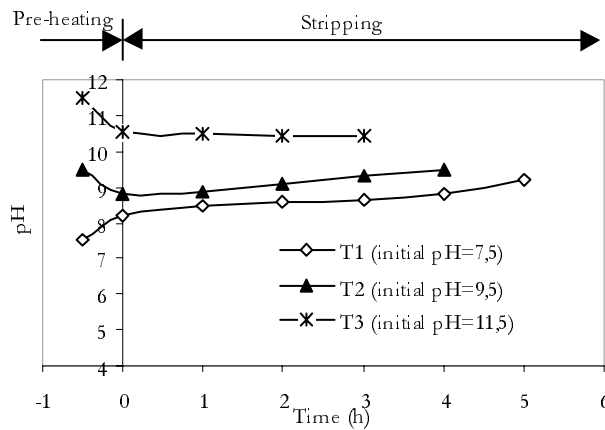


Figure 4.5. pH evolution in experiments with the reference ammonia solution

These results showed that when ammonia stripping is performed at high temperature (80°C) and there is no organic matter present, an initial pH of 7.5 is enough for total ammonia removal. The observed slight pH increase through the process can explain this fact.

Fresh pig slurry

Results of the experiments with fresh pig slurry are shown in Figure 4.6. Ammonia nitrogen concentration decreased with time. After 3h, a slight increase in ammonia concentration was observed in treatment T4 and T5 (Figure 4.6.a). This could be explained by the evaporation of water, throughout the stripping process, and by the low ammonia removal rate due to the fall in pH (Figure 4.6.c) which reduced the ammonia volatility by shifting its dissociation reaction towards the ionic form.

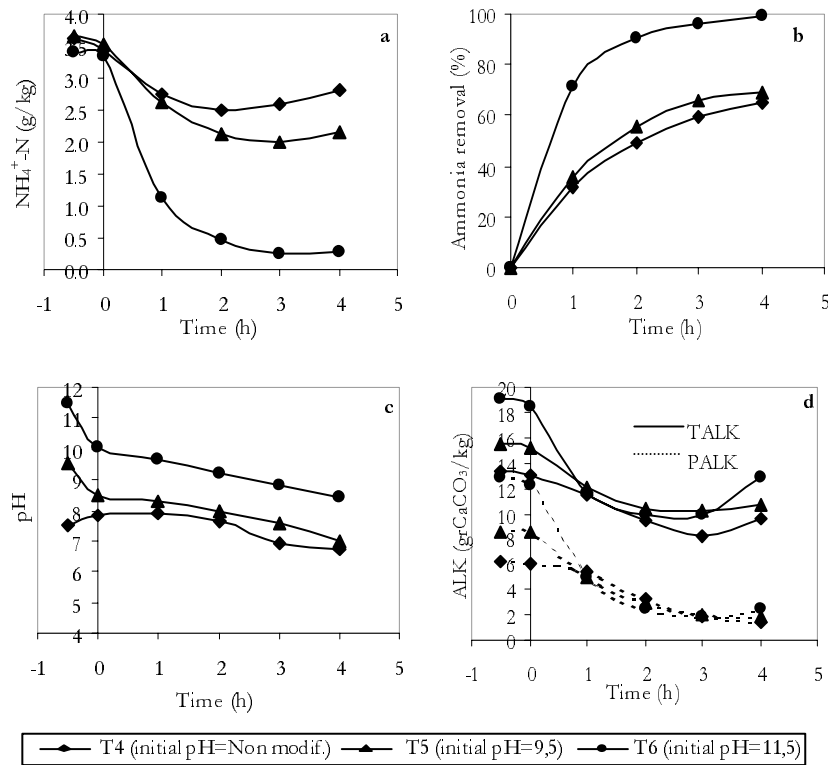


Figure 4.6. Ammonia nitrogen concentration, percent ammonia removal, pH, TALK and PALK evolutions in fresh pig slurry experiments.

This was in accordance with the different ammonia removal efficiencies observed depending on the initial pH (Figure 4.6.b). A final (after 4h) removal efficiency of 65 %, 69 % and 98.8% was recorded for treatments T4 (non-modified pH), T5 (initial pH=9.5) and T6 (initial pH=11.5), respectively.

Alkalinity also decreased in all treatments (Figure 4.6.d). The formation and precipitation of salts (Cheung *et al.*, 1997) and/or CO₂ stripping (Collivignarelli, *et al.*, 1998) may explain this reduction. This loss of buffering capacity during the stripping process together with the high VFA concentration (see Table 4.1) resulted in the observed fall in pH. Moreover, the low VFA volatility at these pHs together with water evaporation, led to a slight increase in its concentration.

Digested pig slurry

Results from the experiments performed with anaerobically digested slurry are shown in Figure 4.7. Ammonia nitrogen concentration greatly decreased with time (Figure 4.7.a). Final ammonia concentrations below 0.12 g/kg, and ammonia removal efficiencies above 96%, were reported in all treatments. This was in accordance with Collivignarelli *et al.* (1998). Experiments performed with landfill leachate, showed that it was possible to achieve high ammonia removal efficiencies even without base dosage, if temperature was maintained at between 60 and 70°C.

pH evolution (Figure 4.7.c) showed a similar pattern to that reported in the reference ammonia solution experiments. pH slightly increased in treatment T7 (non modified pH) and T8 (initial pH=9.5), and remained practically constant in treatment T9 (initial pH=11.5).

However, alkalinity decreased with time (Figure 4.7.d), as reported with fresh slurry, but this did not lead to a fall in pH. The low concentration of VFA (see Table 4.1) could explain this fact, and also the differences in behaviour between the two slurry types.

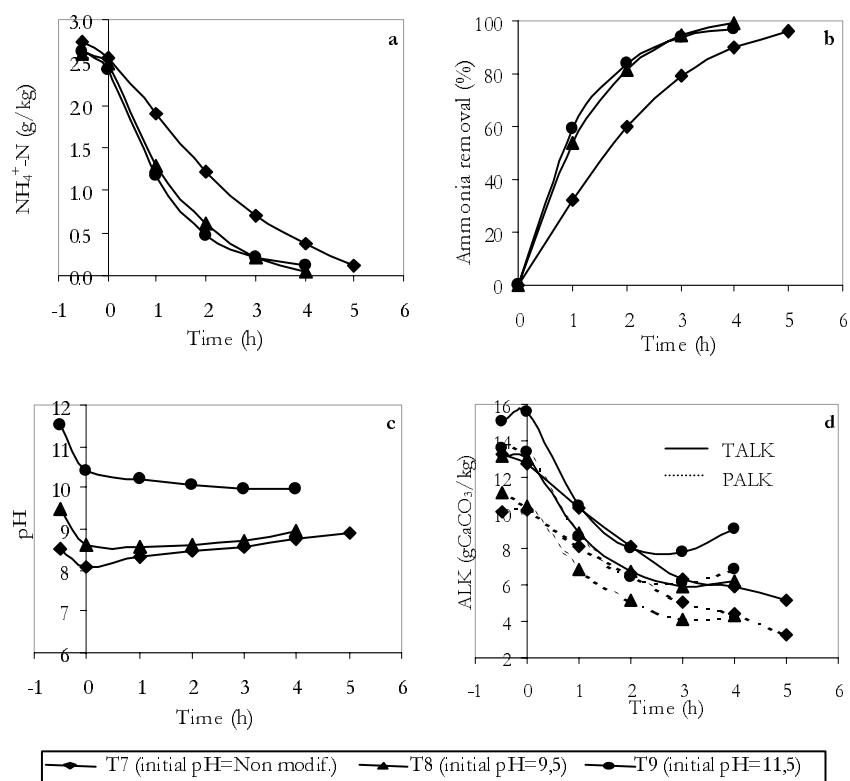


Figure 4.7. Ammonia nitrogen concentration, percent ammonia removal, pH, TALK and PALK evolutions in anaerobically digested pig slurry experiments

4.3.1.3. pH effect on ammonia removal rates

Results from ammonia air stripping were fitted to a non-linear model (equation 5), in order to compare the ammonia removal rates of the different treatments performed. The suitability of the model is also discussed in this section.

Cheung *et al.* (1997) stated that the ammonia removal rate (k) was a function of, among others, free NH_3 fraction in the liquid, air flow rate and Henry's constant. In the experiments performed, airflow rate and temperature were fixed. As seen in Figure 4.5, Figure 4.6.c and Figure 4.7.c, pH was not constant, and as a consequence changes in free NH_3 concentration throughout the process could be expected. This implied that k could not be considered as a constant.

Markos *et al.* (1997), reported that the importance of including the NH_3 dissociation equilibrium in the model depends on the nature of the treated stream. When acids are present in the aqueous solution, the NH_3 dissociation equilibrium should be included in the model. The presence of acid substances (i.e. VFA, in the case of pig slurry), together with alkalinity and water removal during air stripping, lead to a fall in pH and, therefore, a decrease in free NH_3 . If pH evolution and its effect on free NH_3 concentration are to be considered, a structural model is needed. This was not within the scope of the present work.

In the experiments with the reference ammonia solution and with anaerobically digested slurry, the high temperature (80°C) together with the slight change in pH during the process did not lead to a large change in free ammonia (Figure 4.8.a and 4.8.c). The high R-square obtained in the statistical analysis (see Table 4.4) showed that k could be considered constant for these treatments. This consideration could be also applicable to treatment T6 (fresh pig slurry and initial pH = 11.5). Despite the observed fall in pH, free ammonia remained above 98% throughout the process.

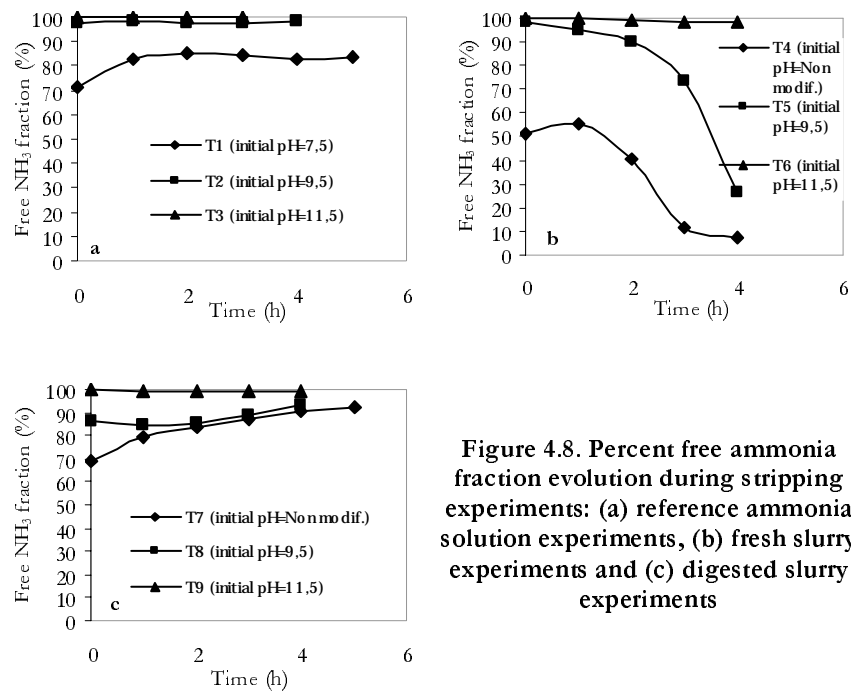


Figure 4.8. Percent free ammonia fraction evolution during stripping experiments: (a) reference ammonia solution experiments, (b) fresh slurry experiments and (c) digested slurry experiments

In treatment T4 (non modified pH) and T5 (initial pH = 9.5) with fresh pig slurry, the fall in pH led to a slight decrease in free NH₃ during the first hours, which was followed by a sharp fall in the last 2 h of the experiment (Figure 4.8.b). Despite failing to consider the NH₃ dissociation equilibrium, the R-square obtained in the statistical analysis was above 0.98 in all the treatments (Table 4.4). The short stripping time could explain the great accuracy of this simple model. When free ammonia fraction dropped significantly stripping was stopped. It can be, therefore, concluded that, with these experimental conditions, the model used was adequate for comparing the global ammonia removal rates.

Table 4.4 shows the results of fitting the empirical model to the experimental data. The removal rates (k) obtained were statically analysed with double factorial design (initial pH and stream type) and three levels for each. The results from the statistical analysis are shown graphically in Figure 4.9.

Table 4.4. Results of fitting experimental data to the non-linear model

Initial pH	Reference ammonia solution		Fresh pig slurry		Digested pig slurry	
	k (h ⁻¹)	R ²	k (h ⁻¹)	R ²	k (h ⁻¹)	R ²
Non-modified *	0.71	0.991	0.29	0.989	0.49	0.986
9.5	1.00	0.997	0.38	0.988	0.84	0.997
11.5	1.84	0.999	1.21	0.997	0.88	0.999

* In experiments with the reference ammonia solution, non-modified means initial pH = 7.5

As seen in Figure 4.9, the different pH levels had different effects on ammonia removal rates, according to the substrate. When the reference ammonia solution was used, an increase in the initial pH led to an increase in ammonia removal rates. This was in accordance with experiments performed by other authors with similar reference ammonia solution (Katehis *et al.*, 1998). When ammonia air stripping was performed at 75°C, the process became pH insensitive with a pH of between 10 and 10.5. The on-line pH measured in treatment T3 was 10.5 (Figure 4.5).

In the experiments performed with fresh pig slurry, although the initial pH was set at 9.5, ammonia removal rates did not increase significantly (letters a-c in Figure 4.9). A high initial pH (11.5) was necessary to obtain a significant increase in the ammonia removal rate. The anaerobically digested slurry

showed a different behaviour. On setting the initial pH at 9.5 the ammonia removal rate increased significantly, but no further increase was reported when initial pH was set at 11.5. It can be therefore concluded that air stripping of digested pig slurry at 80°C, became independent of pH with a pH of around 9.5 under these experimental conditions.

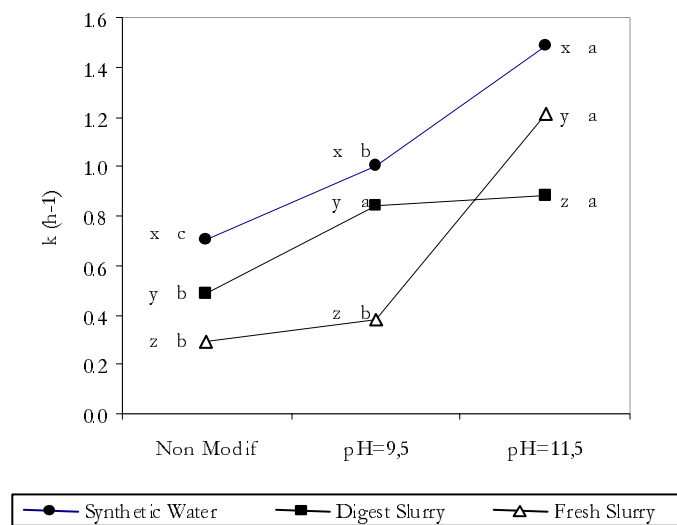


Figure 4.9. Ammonia removal rates for the different pHs and substrate types. Values with the same letter are not statistically different using the Least Squares Means Test (5% significance), letters “a to c” are used to compare initial pHs for the same substrate, letters “x to z” are used to compare substrates with the same initial pH

As it can be seen in Figure 4.9 (letters x to z), at a certain pH ammonia removal rates for reference ammonia solution were significantly higher than those reported for pig slurry. This difference can be explained by interference from the large amount of organic matter present in the slurry. Digested pig slurry showed faster removal rates than fresh pig slurry, except at the initial pH of 11.5. This could possibly be explained by the different nature of the organic matter and pH behaviour of the two types of slurry.

A final hypothesis could be made from the results obtained in the experiments with fresh pig slurry. In treatment T4 (initial pH = non-modified) and T5 (initial pH = 9.5), the observed fall in pH and the subsequent decrease in free ammonia (Figure 4.8.b), could not allow a complete ammonia removal. In such a case the assumption that the

maximum ammonia removal efficiency (Em) is 100% would not be valid. In order to test this hypothesis, experimental data were fitted to the same model (equation 5) but taking Em as a parameter.

Results from the non-linear regression analysis showed that in all the treatments, except T4 and T5, the predicted parameters did not significantly differ with respect to the predicted parameters previously reported. The predicted Em in treatments T4 and T5 were 79% and 87%, respectively. This shows that if air stripping is performed with fresh pig slurry, a high initial pH is necessary in order to achieve a complete ammonia removal. Markos *et al.* (1997), reported similar results: when a stream with a high content of acidic substances was air-stripped an increase in ammonia concentration was reported.

4.3.1.4. Organic matter removal

Organic matter removal was also observed during the ammonia air stripping process. The initial and final COD are shown in Table 4.5. Water evaporation led to an increase in COD. Even so, the mass balance showed that 26%-30% of the COD was removed by air stripping in experiments with fresh pig slurry and 20%-21% in experiments with digested pig slurry. This is worth of comment, because this organic matter should, in theory, have been transferred to the ammonia-salt water obtained in the absorption process.

Table 4.5. Initial and final COD and percent COD removal in air stripping experiments

Initial pH	Fresh pig slurry			Digested pig slurry		
	Initial COD (g/kg)	Final COD (g/kg)	% Removal	Initial COD (g/kg)	Final COD (g/kg)	% Removal
Non- modified	68.03	78.58	29%	26.46	32.82	21%
9.5	66.10	85.29	26%	22.30	30.10	20%
11.5	57.84	86.25	30%	23.39	29.19	21%

4.3.1.5. Characteristics of the ammonia-salt water

Air charged with ammonia and volatile organic matter was bubbled into a strong acid solution (H_2SO_4). Two serial ammonia traps were used (see Figure 4.2).

The ammonia mass balance showed that between 6% and 16% of the ammonia was not recovered. This could have been attributable to experimental error since ammonia was not detected in the second ammonia trap in any of the experiments.

On the other hand, only 1.8%-5% of the COD removed in the air stripping process was recovered in the absorption process. This showed that the majority of the COD could not be fixed in the strong acid solution used. A supplementary treatment (i.e. biofilter) would therefore be necessary to control volatile organic matter emissions.

Water containing ammonia-salt was crystallised (see photo in Figure 4.10). As can be seen, in spite of the low COD recovery, the crystallised ammonia salt, coming from slurry experiments, had a different colour than that from reference ammonia solution. Moreover, the higher COD of the water-ammonia salt proceeding from the fresh pig slurry resulted in a darker colour than that from digested slurry.



Ammonia salt from RAS (a)

Ammonia salt from fresh pig slurry (b)



Ammonia salt from digested pig slurry (c)

Figure 4.10. Crystallised ammonia salt obtained in the absorption process and further crystallisation from the following experiments: (a) reference ammonia solution (RAS), (b) fresh pig slurry and (c) digested pig slurry

4.3.2. Batch anaerobic test

A batch anaerobic test was performed in order to determine whether ammonia air stripping had a positive effect on further anaerobic digestion of the slurry. The initial characteristics of the treatments are reported in Table 4.6.

Table 4.6. Characterisation of the different treatments in batch anaerobic tests

Treatment identification	P1	P2	P3	P4
Air stripping Pre-treatment	NO	YES (Initial pH=non-modified)	YES (Initial pH=9.5)	YES (Initial pH=11.5)
pH	7.7	8.5	8.8	9.9
TS (g/kg)	50.73	44.27	62.92	79.13
VS (g/kg)	33.11	27.43	38.36	44.88
COD (g/kg)	70.59	64.69	83.12	77.30
TKN (g/kg)	5.31	4.32	4.48	3.42
NH ₄ ⁺ -N (g/kg)	3.24	2.40	2.15	1.18
TALK (g/kg) *	8.90	7.88	6.50	5.48
PALK (g/kg) *	4.30	2.95	2.18	2.10
RALK	0.52	0.62	0.67	0.62
TVFA (g/kg) **	10.84	11.57	13.65	15.06

(* expressed as CaCO₃; **) expressed as acetic acid

As shown Table 4.6, P2, P3 and P4 treatments (air-stripped slurry) had a lower concentration of ammonia nitrogen and alkalinity than P1 (non pre-treated slurry). Moreover, the observed water evaporation during the air stripping process led to a higher COD and TVFA in the treatments involving air stripped slurry than in the one with non pre-treated slurry.

The initial pH in treatments P2, P3, and P4 were also interesting. In spite of the observed fall in pH (on-line measurement at high temperature), during the air stripping process (Figure 4.6.c), pH measurement at room temperature showed a higher value than the fresh slurry (P1 treatment). The generation of basic substances due to thermal organic matter degradation

during air stripping and the different chemical equilibria depending on temperature, could explain these pH values (Bonmatí *et al.*, 2000).

4.3.2.1. Methane production

The volumetric methane production rates referred to the initial substrate and to the initial VS and COD, as well as the substrate conversion rates to methane (M%), VFA (VFA%), and acidification (A%), are shown in Table 4.7.

There were significant differences in the volumetric methane production rates for the different treatments. The production rates were higher in the treatment with non-pretreated slurry (P1) than in those with pretreated slurry (P2, P3 and P4). This suggests that air stripping is not advisable as a pre-treatment to pig slurry anaerobic digestion.

However, the low methane production rates of treatment P1, together with the low substrate conversion rates to methane, suggested that the process could be inhibited by the presence of inhibitor or toxic substances. Furthermore, the high VFA%, showed that the system could not consume all the VFA generated, thus confirming the hypothesis that the process was inhibited.

Table 4.7. Methane production and substrate conversion rates in batch anaerobic tests

Treatment	Methane production rates			Substrate conversion rates		
	CH ₄ / Substrate (L/kg)	CH ₄ / VSi (L/kg)	CH ₄ / CODi (L/kg)	%M (COD _{CH₄} / CODi)	%VFA (COD _{VFA} / CODi)	%A (COD _{CH₄+VFA} / CODi)
P1	2.9 a	88.8 a	38.4 a	10.0	22.1	32.1
P2	1.5 b	47.7 b	20.5 b	5.4	22.2	27.6
P3	0.9 b	22.0 b	10.5 b	2.8	24.2	26.9
P4	1.5 b	30.6 b	17.6 b	4.6	23.6	28.2

Note: The different letters, in columns, show statistically significant differences between means (5% significance)

4.3.2.1. Inhibition phenomena

As free ammonia has been suggested as the active compound responsible of ammonia inhibition (Hashimoto, 1983), the initial and final free ammonia concentrations were calculated applying equation 3 (Table 4.8).

In treatments P2, P3 and P4, despite a lower initial ammonia nitrogen concentration than in treatment P1, their high initial pHs led to a higher free ammonia concentration. The VFA accumulation during anaerobic digestion led to a decrease of pH in those treatments, and therefore to lesser final free ammonia concentration. Treatment P1 showed the contrary, the final ammonia concentration was higher than the initial one.

The free ammonia concentration described in the literature as inhibiting anaerobic digestion is between 0.1 g NH₃/kg (Henze *et al.*, 1995) and 0.7 g NH₃/kg when inoculum has been previously adapted to high ammonia nitrogen concentrations (Angelidaki and Ahring, 1994). As can be seen in Table 4.8, free ammonia concentration was above the inhibitory threshold in all treatments. However, this did not completely explain the observed differences between the treatments nor the extremely low methane yields reported in all cases, which suggests that another inhibitory phenomena was at work.

Table 4.8. Initial and final concentration of total ammonia nitrogen, free ammonia and pH in batch anaerobic test

Treatment	Initial			Final		
	[NH ₃ -N + NH ₄ ⁺ -N] (g/kg)	pH	[NH ₃ -N] (g/kg)	[NH ₃ -N + NH ₄ ⁺ -N] (g/kg)	pH	[NH ₃ -N] (g/kg)
P1	3.24	7.7	0.16	3.93	8.3	0.75
P2	2.40	8.5	0.68	3.11	8.0	0.30
P3	2.15	8.8	0.89	2.99	7.7	0.18
P4	1.18	9.9	1.06	2.13	7.9	0.17

Other inhibitory compounds usually present in pig slurry are Cu and Zn (normally used as additives in pig feed). Since these are non-volatile compounds, water evaporation observed during air stripping may increase their concentrations and thereby their inhibitory or toxic effect. Calcium could also be the cause of inhibition, since high amounts of Ca(OH)₂ were added in the stripping pre-treatment.

As all the inhibitory compounds, their inhibitory thresholds are in question. Synergetic and antagonistic phenomena, and also compound precipitation or solubilization depending on the pH and on the presence of other substances such as sulphites, difficult these kinds of studies.

Kugelman and Chin (1971) studied inhibitory concentrations of light metals, which depend on the presence or absence of synergetic and antagonistic substances, and stated that Ca concentrations above 6 g/kg cause inhibition. Similarly, Hayes and Theis (1978) studied inhibitory and toxic concentrations of heavy metals. The inhibition thresholds reported for Zn and Cu were 0.40 g/kg and 0.04 g/kg respectively, and concentrations above 0.60 g Zn/kg and 0.07 g Cu/kg were reported as toxic.

The concentration of Cu, Zn and Ca are shown in Table 4.9. With respect to Ca concentration, P4 was the only treatment with a higher concentration than that reported as inhibitory. Treatments P1 and P2 were close to the Cu inhibitory threshold and those in treatments P3 and P4 were above it. In all these treatments, Zn concentration was above the reported inhibitory concentration.

Table 4.9. Cu, Zn and Ca concentration in batch anaerobic test

	P1	P2	P3	P4	Inhibition threshold
Ca (g/kg)	1.47	1.34	2.73	10.32	4 - 6 ⁽¹⁾
Zn (g/kg)	0.81	0.70	1.02	0.91	0.40 – 0.60 ⁽²⁾
Cu (g/kg)	0.035	0.037	0.050	0.047	0.04 – 0.07 ⁽²⁾

Note: (1) Kugelman and Chin (1971), (2) Hayes and Theis (1978)

The observed anaerobic digestion inhibition, could not only be explained by ammonia concentration, but also by the large amounts of Zn, Cu and Ca also present, which led to a more complex inhibitory or toxic phenomenon. It was clear, however, that the air stripping pre-treatment did not lead to any improvement in further anaerobic digestion with the pig slurry used.

4.3.3. Air stripping evaluation as a pre- or post-treatment to anaerobic digestion

The results obtained in the present experiment showed that ammonia air stripping has many advantages if it is performed as a post-treatment to pig slurry anaerobic digestion. It is possible to achieve high ammonia removal efficiencies without pH modification and the ammonia-salt water obtained in the absorption process has a low COD.

On the other hand, when air stripping is performed before anaerobic digestion, a high initial pH is required for complete ammonia removal and the ammonia-salt water obtained has a higher COD. Furthermore, the

effluent obtained (stripped slurry) did not lead to any improvement in anaerobic digestion. Even so, it must be emphasised that, the pig slurry used did not allow a clear evaluation of the negative effects on air stripping: further studies are therefore required.

4.4. Conclusions

Air stripping is a very efficient process for removing ammonia. Treatment performances vary depending on the pig slurry type. In all cases, ammonia removal rates are pH dependent: the higher the pH, the higher the removal rates. When fresh pig slurry is used, a high initial pH is required (a large addition of alkali is needed) for complete ammonia removal. For digested pig slurry, pH adjustment is still necessary but not so critical for achieving high ammonia removal efficiencies. With digested slurry it was possible to completely remove ammonia without pH modification. Under the present experimental conditions, ammonia removal rate became pH insensitive when initial pH was set at 9.5.

Ammonia air stripping is not advisable as a pre-treatment to pig slurry anaerobic digestion. In spite of the ammonia removal during the air stripping pre-treatment, the observed pH increase did not lead to a decrease in free ammonia nitrogen concentration. Consequently there was no reduction in its inhibitory effect. It should be noted that the initial high concentration of heavy metals (Cu and Zn) in the pig slurry used did not allow a clear evaluation of the negative effect of the air stripping pre-treatment.

4.5. References

- Angelidaki, I. and Ahring, B.K. (1993). Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **38** (3), 560-564.
- Angelidaki, I. and Ahring, B.K. (1994). Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads: effect of temperature. *Water Research*, **28** (3), 727-731.
- Bonmatí, A., Flotats, X., Mateu, L., and Campos, E. (2000). Study of thermal hydrolysis as a pre-treatment to mesophilic anaerobic digestion of pig slurry. *Proc. VI Latin American workshop and seminar on anaerobic digestion*. Recife, Brasil. **1**, 181-187
- Bonmatí, A. (1998). *Digestió anaeròbia de purins amb altres residus orgànics*. Pagès Editors, Lleida. 158 pp.
- Bortone, G., Gemelli, S., Rambaldi, A., and Tilche, A. (1992). Nitrification, denitrification and biological phosphate removal in sequencing batch reactors treating piggery wastewater. *Wat. Sci. Tech.*, **26** (5-6), 977-985.
- Cheung, K.C., Chu, L.M. and Wong, M.H. (1997). Ammonia stripping as a pre-treatment for landfill leachate. *Water, Air, and Soil Pollution*, **94**, 209-221.

- Coillard J. (1997). La gestion des lisiers de porc associant le traitement en zones d'excédent structurel. Les principaux procédés de traitement adaptés étudiés en France. *Proc. La gestión del estiércol en el sector ganader.* Segovia, 12-13 February. 1- 33.
- Collivignarelli, C., Bertanza, G., Baldi, M. and Avezzi, F. (1998). Ammonia stripping from MSW landfill leachate in bubble reactors: process modelling and optimization. *Waste Manage. Res.*, **16** (5), 455-466.
- Dasgupta, P.K. and Dong, S. (1986). Solubility of ammonia in liquid water and generation of trace levels of standard gaseous ammonia. *Atmospheric Environment*, **20** (3), 565-570.
- Field, J., Sierra Alvarez, R. and Lettinga, G. (1988). Ensayos anaerobios. *Proc. 4th Symposium of Wastewater Anaerobic Treatment, Valladolid.* 52-81.
- González Benito, G. and García Cubero, M.T. (1996). Ammonia elimination from beet sugar factory condensate streams by a stripping-reabsorption system. *Zuckerindustrie*, **121** (9), 721-726.
- Hansen, K.H., Angelidaki, I. and Ahring, B.K. (1998). Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia. *Water Research*, **32** (1), 5-12.
- Hashimoto, A.G. (1983) Conversion of straw-manure mixtures to methane at mesophilic and thermophilic temperatures. *Biotechnology and Bioengineering*, **25**, 185-200.
- Hayes T.D. and Theis T.L. (1978). The distribution of heavy metals in anaerobic digestion. *Journal water pollution control federation*, **50** (1), 31-72.
- Henze, M., Harremoës, P., Jansen, J.C. and Arvin, E. (1995). *Wastewater treatment. Biological and chemical processes.* Springer-Verlag, Berlin. 383 pp.
- Iza, J. (1995). Control del proceso anaerobio. En: *1r Curs d'Enginyeria Ambiental. Tractament anaerobi d'aigües residuals i residus de forta càrrega: paràmetres de disseny i tecnologies en ús.* Flotats, X. (ed.), Paperkite edn., Lleida. 175-202.
- Janus H.M. and van der Roest, H.F. (1997). Don't reject the idea of treating reject water. *Wat. Sci. Tech.*, **35** (10), 27-34.
- Kabdasli, I., Tünay, O., Öztürk, İ., Yilmaz, S. and Arıkan, O. (2000). Ammonia removal from young landfill leachate by magnesium ammonium phosphate precipitation and air stripping. *Wat. Sci. Tech.*, **41** (1), 237-240.
- Katchis, D., Diyamandoglu, V. and Fillos, J. (1998). Stripping and recovery of ammonia from centrate of anaerobically digested biosolids at elevated temperature. *Water Environment Research*, **70** (2), 231-240.
- Kugelman, J.I. and Chin, K.K. (1971). Toxicity, Synergism, and Antagonism in Anaerobic waste treatment processes. In: *Anaerobic biological treatment processes. Advances in chemistry series, 105.* American Chemical Society. Washington. D.C. 55-90.
- Lee, S.I., Park, J.H., Ko, K.B., and Koopman, B. (1997) Effect of fermented swine wastes on biological nutrient removal in sequential batch reactors (SBR). *Water Research*, **31** (7), 1807-1812.
- Liao, P.H., Chen, A. and Lo, K.V. (1995). Removal of nitrogen from swine manure wastewaters by ammonia stripping. *Bioresource Technology*, **54**, 17-20.

- Lowrison, G.C. (1989). *Fertilizer Technology*. Ellis Horwood Series in Applied Science and Industrial Technology. John Wiley & Sons.
- Magrí, A. and Flotats, X. (2000). Biological treatment of the liquid fraction of pig slurry in a sequencing batch reactor. *Proc. 2nd International Symposium on Sequencing Batch Reactors Technology*. Narbonne, 10-12 July, **2**, 132-135.
- Markos, J., Pisu, M. and Morbidelli, M. (1997). Stripping of ammonia from aqueous solutions of amino acids and inorganic ions. *Chem. Eng. Comm.*, **159**, 191-207.
- Minocha V.K. and Prabhakar, A.V.S. (1988). Ammonia removal and recovery from urea fertilizer plant waste. *Environmental Technology Letters*, **9**, 655-664.
- Møller, H.B., Lund, I. and Sommer, S.G. (2000). Solid-liquid separation livestock slurry: efficiency and cost. *Bioresource Technology*, **74**, 223-229.
- Perry R.H. (1992). *Perry. Manual del ingeniero químico*. 6th edn., McGrawHill
- Rulkens, W.H., Klapwijk, A. and Willers, H.C. (1998). Recovery of valuable nitrogen compounds from agricultural liquid wastes: potential possibilities, bottlenecks and future technological challenges. *Environmental Pollution*, **102** (S1), 727-735.
- SAS Institute (1989). SAS/STAT User's guide. Version 6. 4th ed. SAS Institute, Cary, USA.
- Saracco, G. and Genon G. (1994). High temperature ammonia stripping and recovery from process liquid wastes. *Journal of Hazardous Materials*, **37**, 191-206.
- Schiweck, H. and Nähle, C. (1990). Removal of ammonia from condensates and surplus condenser water by stripping with air. *Zuckerindustrie*, **115** (8), 639-647.
- Standard methods for the examination of water and waste water. (1995). 19th edn, American Public Health Association / American Water Works Association / Water Environment Federation. Washington DC, USA.
- Teira, R., Flotats, X., Casañé, A., Magrí, A., Martín, P., Muntané, L., Tarradas, J., Campos, E., Bonmatí, A. (1999). A case study on livestock waste management Juncosa de les Garrigues (Catalonia, Spain). *Proc. International Conference on Environmental Engineering*. Caragena, 9-10 September, 233-234.
- Thorndahl, U. (1992). Nitrogen removal by treatment of reject water. *European conference on nutrient removal from wastewater*. Leeds, 1-4 September. 1-15.
- Viel, L. (1996). Avec Amolis Chaux devant, l'ammoniac piège a l'atmosphère. *Porc Magazine*, **292**, 116-121.
- Watergroup (1990). Purification reject water from sewage treatment plants. Results of test runs with pilot plant at the Saltebakkens sewage treatment plant, Fredenikshavn, Denmark. *Watergroup technical letter*, 1-9.

Capítol 5 / Chapter 5
Pig slurry liquid fraction
(PSLF) treatment by vacuum
evaporation: influence of
previous mesophilic anaerobic
digestion process

Abstract

Nutrient redistribution between areas with a structural pig slurry surplus and those with a shortage is limited by the high cost of transportation and spreading, due to the high water content in slurry (more than 90%) and its relative low nutrient (N, P and K) concentration. Water can be removed from slurry by evaporation, through the application of heat. Apart from obtaining a concentrate with an obviously higher nutrient concentration than the original slurry, another objective should be to obtain a condensate (water) which could be reused. The objective of this work was to study the vacuum evaporation of pig slurry liquid fraction (PSLF), and to evaluate condensate quality as a function of both pH (4, 5 and 6) and pig slurry type (fresh slurry and anaerobically digested slurry). Batch experiments showed that condensate characteristics (ammonia nitrogen, VFA, COD and pH) were strongly dependent on initial slurry pH. Apart from producing part of the required thermal energy, previous anaerobic digestion presented several clear advantages. The consumption of VFA and VOCs, occurred during anaerobic digestion, reduced the volatilisation of organic matter in the evaporation treatment and, consequently, provided a higher quality condensate. In all cases studied ammonia nitrogen, VFA, and COD concentrations in the condensate were lower for digested slurry than for fresh slurry. However, according to the operating temperature and the desired use for the condensate, further treatment may be required.

5.1. Introduction and objectives

Since antiquity, farmers have used animal excrement as a source of minerals and organic matter for crop production. However, in recent years, the huge growth of livestock farming has resulted in a number of negative side effects associated with the use of livestock waste. Several of these have been associated with major increases in meat production in certain areas. The importation of feed ingredients from other countries or regions has resulted in surpluses of animal manure, with soils receiving overdoses of minerals such as phosphorus and nitrogen in certain regions.

Solutions to the environmental problems associated with livestock waste require a global perspective and the development of integrated management plans including: actions to minimise waste generation, the establishment of specific soil and crop application programmes and treatments when required (Teira *et al.*, 1999).

5.1.1. Pig slurry management

Pig slurry is one of the most problematic types of livestock waste. The large volume generated, its high water content and its high polluting potential, often limit its correct management. Furthermore, the high variability in its composition and water content must also be taken into account when handling and processing it.

The mixtures of urine and faeces (slurry) produced by various animal species differ greatly in dry matter content, depending on the type and age of the animals concerned, the feed composition, and the water supply. Extra water added for cleaning purposes or to improve flow properties of waste, reduces dry matter concentration. Evaporation of water either on the farm or in storage tanks can result in a substantial decrease in water content. The combination of these factors is responsible for the wide variation in the dry matter concentration of animal manure (Have and Chiappini, 1993).

In the case of pig slurry, this dry matter content can range from 1-12%. Consequently nutrients also show a wide variation in their concentration: nitrogen concentration varies between 1.9 and 7.8 kg N/m³, phosphorus between 0.4 and 9.3 kg P₂O₅ /m³ and potassium between 1.1 and 5.3 kg K₂O/m³ (Danes *et al.*, 1995).

Nutrient redistribution between areas with surpluses and those with shortages is limited by transportation and spreading costs due to the high water content of the slurries and their relatively low nutrient concentrations. Treatments, which aim to reduce volume, economically favour redistribution and some of these may also generate mineral fertilisers from organic residues.

The production of dried manure for use as a fertiliser has traditionally been a minor activity in terms of total processed volume. More recently, its production has however received great attention due to its potential advantages over untreated manure (Beck and Burton, 1998):

- a large reduction in manure volume, enabling easier and cheaper transport;
- the production of a stable useful product, which is easier to handle;
- reduced ammonia emissions once the dry product has been applied;
- the opportunity to kill pathogens and weeds.

However, the drying process is clearly more attractive with manure with a high dry matter content due to the smaller amounts of water which must to

be removed. With slurry, pre-concentration (i.e. evaporation) is a necessary first step for avoiding very high drying costs (Burton, 1997).

5.1.2. Evaporation process

Water can be removed from slurry by evaporation, through the application of heat. This removed water can be recovered by condensation. Apart of obtaining a concentrate with a lower water content and higher nutrient concentration than the original slurry, another objective should be that of obtaining a purified condensate (water) that could be reused.

One limitation of evaporators is that they only work with fluids. Grüter *et al.* (1990) defined three different zones of sludge consistency in a dryer: a wet zone where the sludge is free-flowing, a sticky zone where the sludge is pasty, and a granular zone where the sludge is crumbly. This constitutes a limit to the final concentration: slurry cannot be converted into a completely dry product. The limit is about 20–25% TS, depending on the corrosion and viscosity of the concentrate (Have and Chiappini, 1993). The previous removal of suspended solids is also necessary. If this is not done, concentration is limited as the particles form a matrix and the concentrate ceases to be a flowing liquid (Have and Chiappini, 1993). A further drying process is necessary to increase the dry matter concentration.

Evaporation treatment of slurry can lead to severe atmospheric pollution. Slurry contains volatile compounds that are emitted when its temperature is raised. In this sense vacuum evaporation offers several advantages: 1) as it occurs in a closed system the exhaust fumes can be easily treated, 2) the low treatment temperatures, resulting from the low treatment pressures, reduce the emission of volatile compounds.

Furthermore, this low temperature process can also reduce the thermal hydrolysis of organic matter. Saba *et al.* (1999) studied the composition of the condensate obtained from the evaporation of landfill leachate and found that non-thermal degradation occurred when operating at 40 mm Hg and at 36°C, without modifying the pH of the leachate. In contrast, when the leachate had been previously acidified, the obtained distillate contained some organic compounds that were not present in the original leachate. This showed that thermal hydrolysis had not been completely avoided.

The main volatile components of slurry are ammonia and volatile fatty acids (VFA). By adjusting the pH, these can be transformed into non-volatile ions. Figure 5.1 shows the un-ionised ammonia (NH₃) and acetic acid (HAc) fraction as a function of pH. As seen, a pH of between 5 and 6 is needed for complete ammonia ionisation. On the other hand, reducing the pH,

increases the un-ionised HAc fraction. Theoretical studies performed by Marks *et al.* (1994) showed that at pH=4, 1% of ammonia and 75% of acetic acid are transferred to the condensate, and that at pH=10, 93% of ammonia and 1% of acetic acid are transferred. This demonstrated that if a liquid has a high ammonia nitrogen and VFA content, it is not possible to prevent the volatilisation of both components by adjusting its pH to a given value. A two-stage evaporation process or a previous treatment is necessary to achieve this. Furthermore, the non-ionised volatile organic compounds (VOCs) cannot be fixed by modifying pH. A previous treatment (i.e. stripping or anaerobic digestion) to remove VOCs is necessary in order to prevent their emission during evaporation.

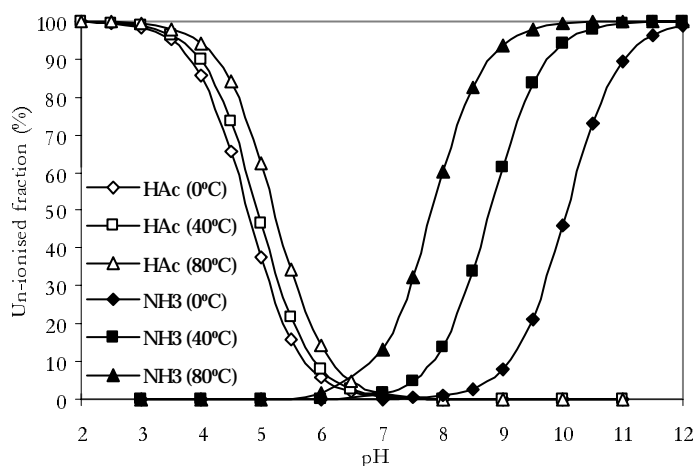


Figure 5.1. Un-ionised ammonia and acetic acid fraction as a function of pH at different temperatures. Data from Perry (1992) and Lide (1993)

Any process involving heat is likely to imply high running costs due to energy input. The existence of a cheap source of thermal energy is probably the main limitation in the case of evaporation. When combining anaerobic digestion with evaporation, the biogas produced during anaerobic digestion can provide part of the energy needed. In this sense, Birchler *et al.* (1994) studied the feasibility of energy-self-sufficient leachate evaporation via landfill methane combustion. They stated that, except during the first two years, enough methane was produced for complete evaporation of the leachate.

Furthermore, evaporation could be improved by the inclusion of anaerobic digestion in the treatment strategy. Since the majority of the volatile organic matter (VFA and VOCs) is converted into CH₄ and CO₂ during anaerobic digestion, the obtained condensate should theoretically be free, or almost free, of organic matter.

As well as these advantages, anaerobic digestion is also indirectly improved. When energy cogeneration is applied, the feasibility of anaerobic digestion is, among other factors, dependent on the potential profitable uses for the recovered heat. The main form in which the energy is recovered (<50%) is as water at, or below, 90°C. Profitable uses of this energy fraction constitute a limiting factor in warm countries.

Limited information has been found on the evaporation of liquid wastes. Vitolo *et al.* (1999) studied the evaporation of waste derived from olive milling (vegetation water) with the aim of overcoming the limited biodegradability of this kind of waste. Nilsson and Strand (1994) studied the combination of evaporation and anaerobic digestion of wastewater from a wood pulp factory. McKeough and Fagemäs (1999) studied the evaporation of paper-mill process wastewater. Landfill leachate is one of the liquid wastes that has received greatest attention. A condensate that can attain acceptable discharge limits with regard to various types of contaminants was the main objective of the studies performed by Marks *et al.* (1994) and Birchler *et al.* (1994). In general, those wastes have a lower organic matter concentration and fewer suspended solids than pig slurry. No information was found about the evaporation of pig slurry liquid fraction.

5.1.3. Objectives

The aim of the present investigation was to study the vacuum evaporation of the liquid fraction of pig slurry and to evaluate the quality of the condensate as a function of pH and pig slurry type (fresh slurry and anaerobically digested slurry). Special attention was paid to the two main volatile components of pig slurry (NH₃ and VFA), to the chemical oxygen demand (COD), and to the final nutrient (N, P and K) composition of the obtained concentrate.

5.2. Materials and methods

5.2.1. Raw material

Two types of pig slurry liquid fraction were used: fresh slurry from a pig farm which had been filtered through a 200 µm sieve, and the liquid fraction

from a centrifuge fed with the effluent of a full-scale pig slurry mesophilic anaerobic reactor. The main averaged characteristics of the filtered slurries were determined following the standard methods (see point 5.2.3), and are shown in Table 5.1.

Table 5.1. Characterisation of the pig slurries liquid fraction (average of three samples)

	Fresh Slurry Liquid Fraction	Anaerobically Digested Slurry Liquid Fraction
pH	7.7	8.5
TS (g/kg)	49.06	15.71
VS (g/kg)	30.94	8.61
TSS (g/kg)	30.81	6.18
VSS (g/kg)	23.52	5.74
COD (g/kg)	68.78	13.11
NH ₄ ⁺ -N (g/kg)	3.51	1.96
TKN (g/kg)	5.80	2.59
orgN (g/kg)	2.29	0.64
TALK (g/kg) as CaCO ₃	9.86	6.03
PALK (g/kg) as CaCO ₃	5.50	5.05
RALK	0.44	0.13
TVFA (g/kg) *	14.85	0.62
P (mg/kg)	1.21	0.41
K (mg/kg)	6.20	4.41

(*) expressed as acetic acid

5.2.2. Experimental design

Two different tests were performed in this study: batch evaporation tests and semi-continuous evaporation tests. The methodology and the experimental set up are described below.

5.2.2.1. Batch evaporation tests

Six treatments (Table 5.2) were carried out (three replications for each one), in order to study the effect of pH on the quality of the obtained condensate,

and the influence of slurry type on evaporation. As previously mentioned, two types of pig slurry, were used (fresh slurry liquid fraction, and digested slurry liquid fraction), and three initial pHs (4, 5 and 6). pH adjustment was made with sulphuric acid.

Table 5.2. Treatments performed in batch evaporation tests

Treatment	Raw material	Initial pH	Replications
T1	Fresh Slurry Liquid Fraction	6	3
T2	Fresh Slurry Liquid Fraction	5	3
T3	Fresh Slurry Liquid Fraction	4	3
T4	Digested Slurry Liquid Fraction	6	3
T5	Digested Slurry Liquid Fraction	5	3
T6	Digested Slurry Liquid Fraction	4	3

The evaporator, a 250 mL glass vial, was filled with 175 mL of slurry. Pressure was set at 50 (± 0.5) mm Hg and temperature was slightly increased to 40 (± 1) $^{\circ}$ C, in order to prevent foaming and contamination of the condensate. Water at/or below 4 $^{\circ}$ C was used as a cooling fluid in the condenser. Figure 5.2 presents a schematic representation of the experimental set up.

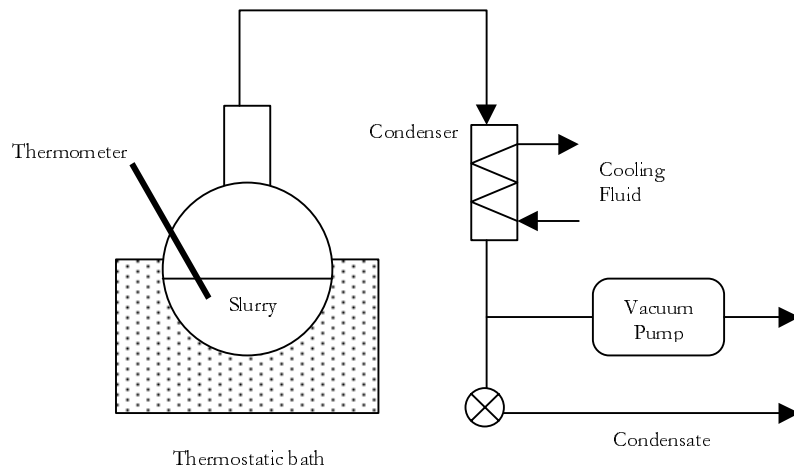


Figure 5.2. Experimental set up for the batch evaporation tests

The condensates were characterised during evaporation following collection of the condensate as a sequence of different volumes (45-50 mL each sample).

The *global concentration* of each one of the components studied was calculated applying equation 1, in order to analyse the effect of pH on condensate characteristics:

$$C_{c_g} = \frac{\sum C_{c_j} \times V_{c_j}}{\sum V_{c_j}}, \quad (1)$$

$$j = 1, 2, 3,$$

where: C_{c_g} (mg/L) is the global concentration of a given component (NH_4^+ -N, VFA, or COD) in the condensate; C_c (mg/L) is the concentration of a given component in the different condensate samples; V_c (L) is the volume of the different condensate samples, and j refers to each specific sample.

The percent ammonia nitrogen, VFA or COD transferred to the condensate were used in order to compare the two slurry types. The percent transferred was calculated by equation 2:

$$\% \text{Transferred} = \frac{V_{c_g} \times C_{c_g}}{Q_i \times C_{s_i}} \times 100, \quad (2)$$

where: Q_i (kg) is the total amount of slurry treated; C_{s_i} (g/kg) is the concentration of a given component (NH_4^+ -N, VFA, or COD) in the original slurry; V_{c_g} (L) is the total volume of the condensate and C_{c_g} (g/L) is the global concentration of the component in the condensate.

The concentrate was analysed at the end of the experiment. The percentages of TKN, P and K fixed in the concentrate were calculated as follows,

$$\% \text{Fixed} = \frac{Q_f \times C_{s_f}}{Q_i \times C_{s_i}} \times 100, \quad (3)$$

where: Q_i (kg) is the total amount of slurry treated; C_{s_i} (g/kg) is the concentration of the component (P, K or TKN) in the slurry; Q_f (kg) is the

weight of concentrate and C_{sf} (g/kg) is the concentration of the component in the concentrate.

5.2.2.2. Semi-continuous evaporation tests

A semi-continuous evaporator system was designed and constructed (Figure 5.3 and Figure 5.4), in order to study the behaviour of the two slurry types. The evaporator used was a tightly closed 2 L glass vessel. The evaporator was heated with hot water from a thermostatic bath, which circulated through a water jacket surrounding the evaporator. Water was pumped with a peristaltic pump, which was controlled by a temperature probe placed inside the evaporator. The content of the evaporator was continuously mixed with a stirring blade. The blade was made of a soft material that slightly scrubbed the evaporator wall in order to prevent scaling. As in the batch experimental set-up, water at below 4°C was used in the condenser.

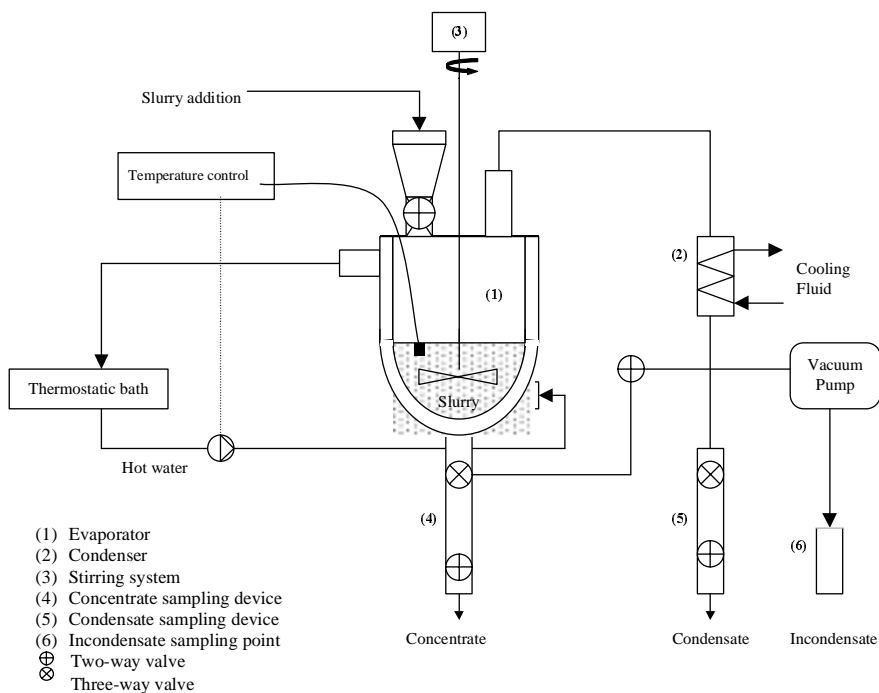


Figure 5.3. Experimental set up for the semi-continuous evaporation tests



(a)



(b)

Figure 5.4. Experimental set up for the semi-continuous evaporation tests: (a) general view, and (b) detail of the evaporator

Samples were taken periodically at three different points. Two sampling devices were designed to extract the condensate and the concentrate (4 and 5 in Figure 5.3). Both sample devices consisted of a glass tube with two valves. A three-way valve placed at the top of the sampling device allowed the sample extraction without disturbing the vacuum evaporation system. Samples of the non-condensed vapours, called “*incondensates*”, were recovered outside the evaporation system by condensing at room temperature and atmospheric pressure. The slurry was manually fed into the test device using a funnel.

Pressure was set at 100 (± 2) mm Hg, temperature at 55 (± 4)°C and the initial pH of the slurry was 5. The total solid (TS) concentration of the concentrate was set at between 200-250 g/kg.

5.2.3. Analytical methods

Total Kjeldhal-N (TKN), ammonia nitrogen ($\text{NH}_4^+\text{-N}$), pH, total solids (TS), volatile solids (VS), total suspended solids (TSS), volatile suspended solids (VSS), soluble total solids (STS) and COD were all analysed by standard methods (APHA, 1995). Partial and total alkalinity (PALK, TALK) were analysed by titration with HCl to pH 5.75 and 4.3 respectively. The alkalinity ratio (RALK) was calculated according to Iza (1995). Total phosphorous (P) was analysed by the colourimetric method (colouring reaction with ammonia molybdate vanadate); total potassium (K) was determined by means of a flame atomic absorption spectrometer (FAAS). Volatile fatty acids (VFA) were analysed by capillary gas chromatography with a FID detector.

5.2.4. Statistical analysis

Statistical analysis was performed using SAS software (SAS Institute, 1989). A one way ANOVA test was carried out. When this analysis indicated significant differences, a means separation test was used, applying the Student-Newman-Keuls method, with a significance level of $\alpha=0.05$.

5.3. Results and discussion

The results and discussion are presented separately for each experiment.

5.3.1. pH adjustment of the raw material

pH was modified with H_2SO_4 (10%). The volume of acid used to reach pH=5 and pH=4 differed widely between the two slurries. The fresh slurry consumed 100 mL $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{L}$ (pH=5) and 137 mL $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{L}$ (pH=4), while the digested slurry needed 64 mL $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{L}$ (pH=5) and 67 mL $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{L}$

(pH=4). This was in accordance with the higher TALK of the fresh slurry (Table 5.1). However, the acid volume required to reach pH=6 was similar for both slurries, 64 mL H₂SO₄/L for fresh slurry and 57 mL H₂SO₄/L for digested slurry (Figure 5.5.a).

Carbonate alkalinity is the major component of the buffer capacity. Other contributors to alkalinity are VFA, phosphates, ammonia, and some other natural components. Eighty percent of the bicarbonate alkalinity, but only approximately 20% of the VFA alkalinity is determined through titration to an endpoint of 5.75 (PALK). While, an endpoint pH of 4.3 (TALK) assures that 99% of the bicarbonate alkalinity is measured, and more than 50% of the VFA alkalinity is also expressed (Hill, 1990; Hill and Jenkins, 1989). The similar PALK of the two slurries, the high amount of VFA in the fresh slurry and the practical absence of VFA in the digested slurry (Table 5.1) all explain the different behaviour of the titration curves of the two slurries (Figure 5.5.a).

However, the larger acid consumption in the fresh slurry than in the digested one, cannot be generalised. Anaerobic digestion generates CO₂, which leads to an increase in TALK and therefore a larger acid consumption is expected for its pH adjustment. The different slurry sources explain the higher TALK in the fresh slurry.

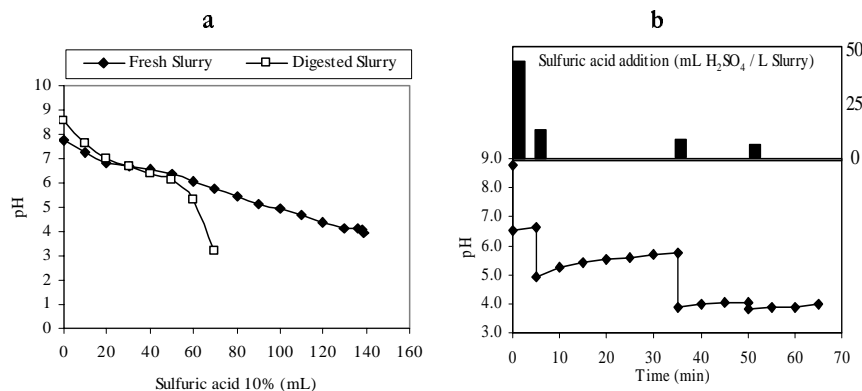


Figure 5.5. Titration curve for fresh pig slurry liquid fraction and digested slurry liquid fraction (a), and pH evolution with time during the neutralisation process (b)

Otherwise, the behaviour of the titration curves can be extrapolated. The alkalinity of an anaerobic effluent is mainly due to carbonates, as VFA have been consumed through anaerobic digestion. Since the pK_a of bicarbonate is

6.24 (Hill and Jenkins, 1989) a large amount of acid will be necessary to modify its pH to 6, but further decrease in pH can be achieved with smaller acid additions. This fact is worthy of note since the control system in a continuous treatment plant might be set in different ways depending on the type of slurry involved and the pH desired.

pH evolution with time during the neutralisation process is also interesting (Figure 5.5.b). After an addition of sulphuric acid, pH dropped sharply, but a slight increase in pH was later showed. This can be explained by the solubilization of solids that occurred during neutralisation showed by the increase in STS after pH modification, and the volatilisation of VFA and the consequent overall decrease in COD (Figure 5.6).

This pH behaviour showed that a sensitive pH control system is needed for a correct control of pH without oscillations. Huercio *et al.* (1994) developed a Self Tuning/Adaptive Control Algorithm for pH control. They compared it with other conventional controllers showing that it was better able to maintain a stable pH.

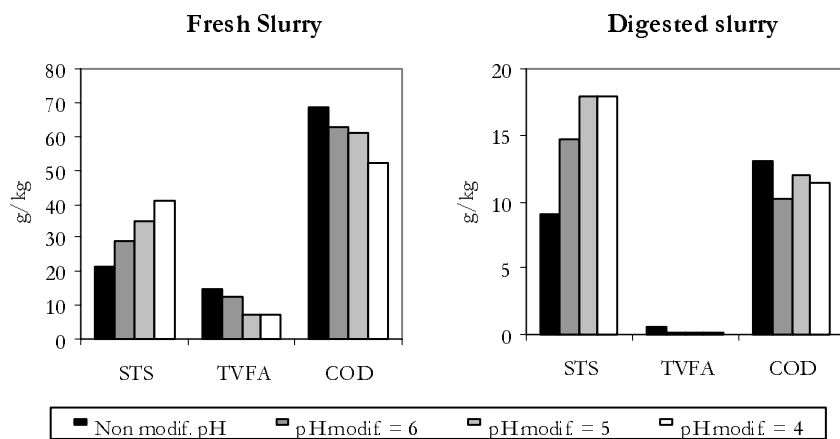


Figure 5.6. Effect of pH adjustment on STS, TVFA and COD on fresh slurry and digested slurry liquid fraction

5.3.2. Batch evaporation tests

5.3.2.1. Condensate characterisation

This section examines the evolution of the condensate characteristics throughout evaporation, and also discusses the effect of pH and slurry type.

Concentration units of the condensate are presented in mg/L in order to have more precision.

Evolution throughout the evaporation process

A sequence of 3 samples (each of 40-50 mL) was collected during evaporation for the condensate characterisation. Ammonia nitrogen, VFA, COD and pH evolution were followed in the condensate.

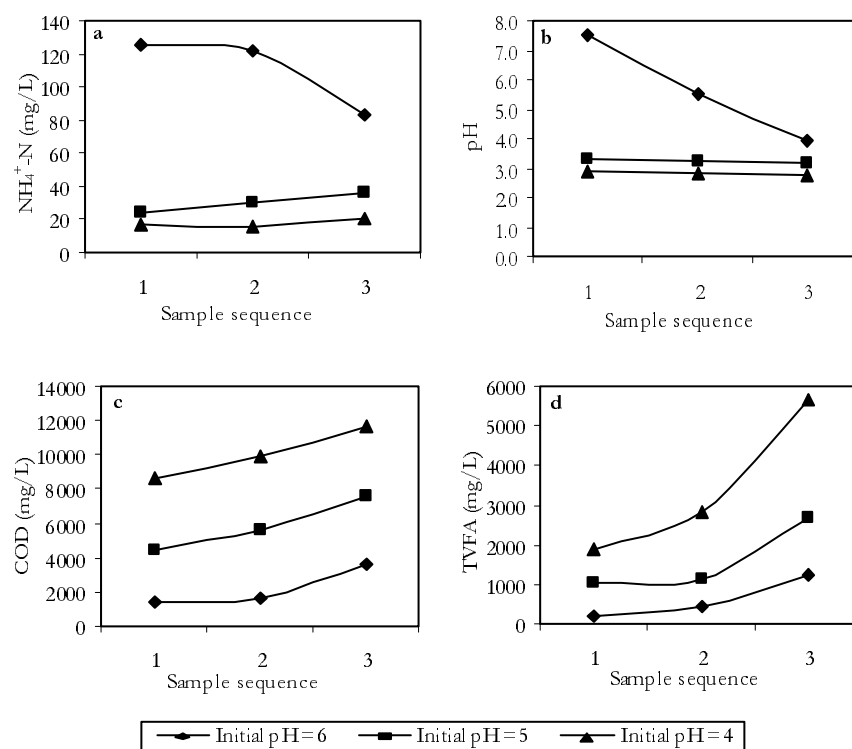


Figure 5.7. Evolution of condensate characteristics throughout the fresh slurry batch evaporation tests. Note: On the x axis 1 stands for the first 40-50 mL of condensate, 2 for the second sample volume, and 3 for the third one.

Ammonia nitrogen evolution during the fresh slurry batch evaporation experiment showed a different behaviour according to the initial pH of the slurry (Figure 5.7.a). When initial pH was set at 6 (T1), the small fraction of un-ionised ammonia was rapidly transferred to the condensate. The first two condensate samples had a higher ammonia concentration than the last. On

the other hand, when the initial pH was set at 5 (T2) and 4 (T3), ammonia nitrogen concentration slightly increased throughout evaporation. Water evaporation lead to an increase in ammonia nitrogen concentration in the slurry and consequently a slight increase in ammonia nitrogen in the condensate was detected.

The chemical oxygen demand and VFA evolution of the condensate followed the same pattern in all the treatments (Figure 5.7.c and 5.7.d). Concentrations increased throughout the evaporation process, showing that the degree of slurry concentration had a major effect on COD and VFA condensate concentration. This was in accordance with previous studies by McKeough and Fagemäs (1999) with wastewater from paper mills.

The pH of the condensates from treatment T2 and T3 did not vary during evaporation and the values concerned were extremely low, 3.3 in treatment T2 and 2.8 in treatment T3 (Figure 5.7.b). The low ammonia nitrogen and high TVFA concentration in the condensate were responsible for these low pHs. On the other hand, the condensate from treatment T1 had behaved differently. The first sample had a pH close to neutrality whereas in subsequent samples it decreased to a final pH of 3.9. This was in accordance with the different ammonia nitrogen and TVFA concentrations of the different condensate samples and showed that the condensate had no buffer capacity. Birchler *et al.* (1994) reported similar results in experiments with landfill leachate; different condensate pHs were obtained according to the working pH in the evaporator.

In the experiments performed with digested slurry, the ammonia nitrogen concentration and pH of the condensate (Figure 5.8.a and 5.8.b) showed similar patterns to those observed in the experiments with fresh slurry.

The TVFA concentration also showed a similar pattern; a slight increase throughout the sample sequence (Figure 5.8.d). But the effect of slurry concentration was not as marked as that observed in the fresh slurry treatments. The COD of the different samples did not display a clear pattern and had similar values in all the treatments (Figure 5.8.c), probably due to the low concentrations reported, close to the detection threshold for the analytical procedure used.

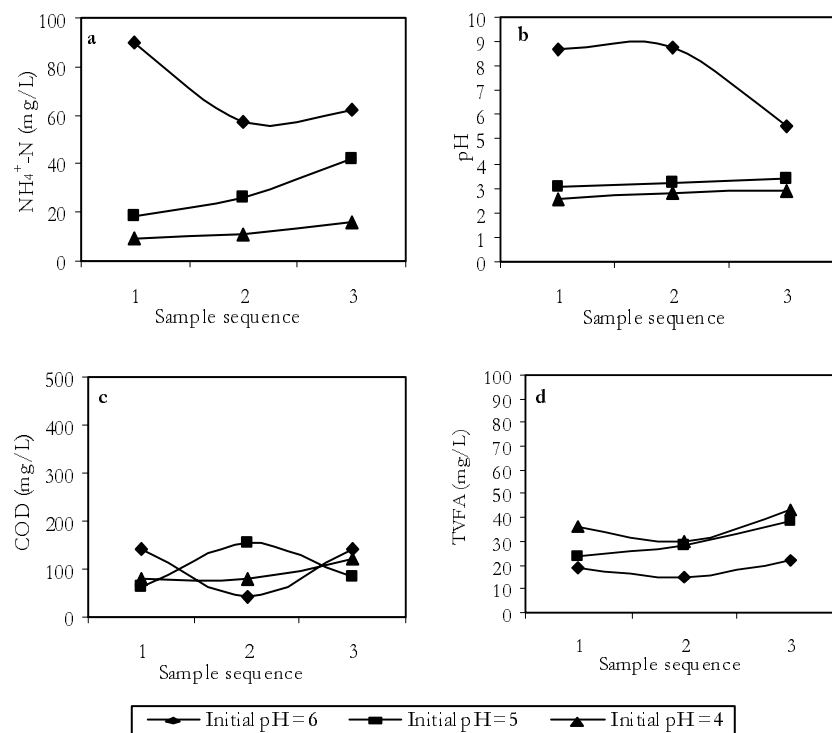


Figure 5.8. Evolution of condensate characteristics throughout the digested slurry batch evaporation tests. Note: On the x axis 1 stands for the first 40-50 mL of condensate, 2 for the second sample volume, and 3 for the third one

Effect of the initial slurry pH

The global concentration of the condensate, calculated by applying equation 1, was used to study the effect of the initial pH on condensate characteristics.

In the experiment with fresh slurry (Figure 5.9.a), as expected, the higher the initial slurry pH, the higher the global ammonia concentration in the condensate. Even so, low ammonia nitrogen concentrations were reported in all treatments: 14 mg/L (initial slurry pH=4), 51 mg/L (initial slurry pH=5) and 112 mg/L (initial slurry pH=6). This showed that under this operational conditions ($T=40^\circ\text{C}$ and $P=50$ mm Hg) and at the given pH values tested, ammonia was almost completely fixed.

The global TVFA concentration in the condensate showed the opposite tendency: the lower the initial slurry pH, the higher VFA concentration in

the condensate. Concentrations of TVFA of between 500 and 2000 mg/L were reported, showing that pH had a strong effect on the VFA concentration in the condensate. The un-ionised VFA fraction sharply increased within this range of pH values (Figure 5.1). Similarly, the global COD in the condensate increased when pH decreased. The COD associated with TVFA represented 27% of the total COD in the fresh slurry.

As in experiments with fresh slurry, the global ammonia nitrogen and TVFA condensate concentration in the experiments with digested slurry presented the same pattern (Figure 5.9.b). On the other hand, no-relationship was found between COD and the initial pH of the slurry. This suggests that the volatile organic matter of the digested slurry was mainly composed of non-ionised compounds (VOCs). pH did not affect its volatilisation. The TVFA concentration of the slurry only represented 1.5% of the total COD.

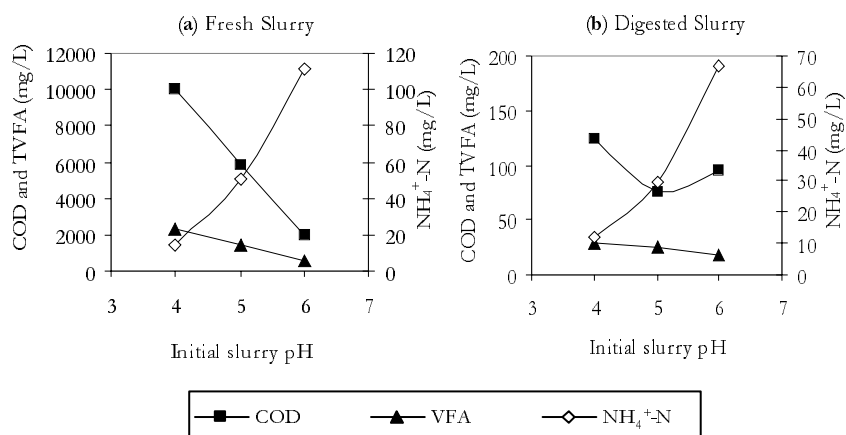


Figure 5.9. Ammonia nitrogen, COD and TVFA concentration on the condensate as a function of the initial slurry pH: (a) experiments with fresh slurry, (b) experiments with digested slurry

It should also be noted that, at a given pH, the global ammonia nitrogen, COD and VFA concentrations in the condensates from fresh slurry were higher than those from digested slurry. This was in accordance with the higher ammonia nitrogen, COD and VFA concentration of the fresh than the digested slurry (Table 5.1). The percent mass transferred to the

condensate (equation 2) is used in order to compare the behaviour of the two slurry types.

Effect of pig slurry type

The percent ammonia nitrogen transferred in the experiments with digested slurry was larger than that reported in those with fresh slurry for all the initial slurry pHs tested (Figure 5.10.a). In contrast, VFA % transferred to the condensate was higher in experiments with fresh slurry than those with digested slurry (Figure 5.10.b).

A pH increase of between 0.3 and 1.9 was observed depending on the initial pH and the type of slurry involved (Table 5.3). This was in accordance with the pH increase observed by Birchler *et al.* (1994), which reported a pH increase in batch evaporation experiments with landfill leachate; continuous additions of acid were needed to maintain the desired pH.

Comparing treatments with the same initial slurry pH, the final pH of the concentrate in the experiments performed with digested slurry was higher than that reported in experiments with fresh slurry (see Table 5.3). This showed that when using a fixed initial slurry pH, the un-ionised NH_4^+ and VFA fraction of the two slurry types were different, and explained the differences observed in the percentages of the compounds transferred.

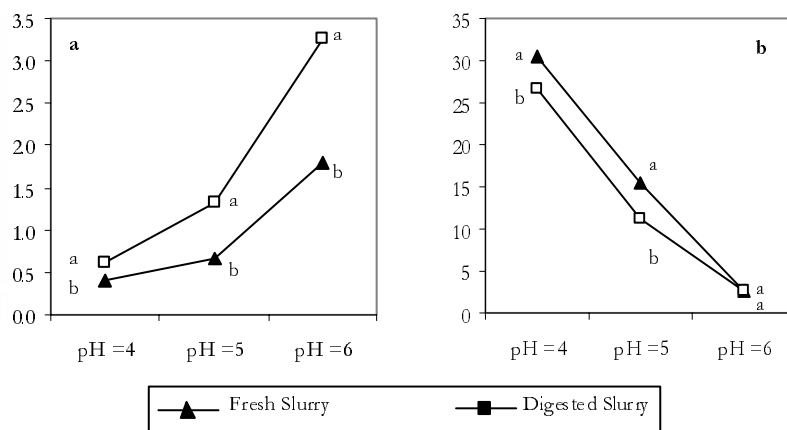


Figure 5.10. Ammonia nitrogen (a) and VFA (b) transferred (%) to the condensate in the batch evaporation experiments. With the same initial slurry pH, different letters, show significant differences between means (5% significance).

In all cases, COD % transferred to the condensate in experiments with fresh slurry was larger than that reported in those with digested slurry (Figure 5.11). The different nature of the organic matter of the slurries may explain this fact. Since most of the volatile organic matter (VFA and VOCs) is consumed during anaerobic digestion, the COD of the digested slurry should be mainly composed of low biodegradable or non-volatile organic matter.

The lack of significant differences between the two slurries in treatments T1 and T4 (initial slurry pH=6), with respect to their COD% and VFA% transferred, and the large difference in NH_4^+ % transferred, can all be explained by the higher final TS concentration in the digested slurry concentrate than in that of the fresh slurry. The final TS concentration in treatment T1 (fresh slurry) was 210 g/kg and that of treatment T6 (digested slurry) was 310 g/kg (Table 5.3).

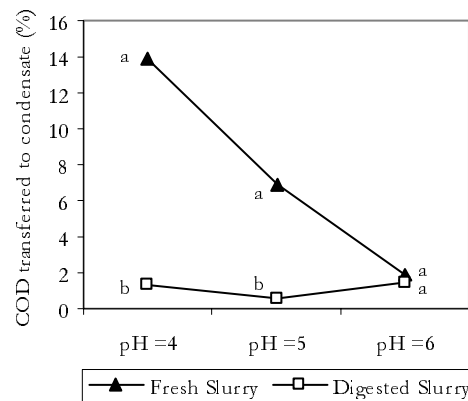


Figure 5.11. COD transferred (%) to the condensate in the batch evaporation experiments. With the same initial slurry pH, different letters, show significant differences between means (5% significance)

5.3.2.2. Concentrate characterisation

One of the objectives of the evaporation treatment is to obtain a concentrate with a higher nutrient concentration than in the original slurry. The main characteristics of the concentrate are shown in Table 5.3. As phosphorous (P) and potassium (K) are non-volatile compounds, the resulting concentrate will contain all the initial P and K present in the non-treated slurry. The mass balance performed by applying equation 3, showed that between 84 and 95%

of the initial P and between 90 and 97% of the initial K were fixed in the concentrate. The missing P and K could be attributed to experimental error.

Table 5.3. Characteristics of the concentrate in batch evaporation tests (average of 3 repetitions)

	Fresh Slurry Concentrate			Digested Slurry Concentrate		
	Initial pH =6	Initial pH =5	Initial pH =4	Initial pH =6	Initial pH =5	Initial pH =4
pH	6.3	5.3	4.6	6.5	6.2	5.9
TS (g/kg)	230	214	309	311	214	262
TKN (g/kg)	22.3	21.0	30.9	41.2	28.6	36.6
P (g/kg)	4.8	4.5	6.9	6.8	5.3	6.3
K (g/kg)	27.5	24.3	37.4	78.5	53.8	66.9

Between 83 and 84% of the initial TKN was fixed in the concentrate in experiments with fresh slurry and between 80 and 84% in those with digested slurry experiments. No relationship was found between the initial slurry pH and the percent of TKN fixed, and no differences were found between the two slurry types. This could be explained by both the small final volume of the concentrate and the observed scaling phenomena in the evaporator wall. The incomplete ammonia condensation should also be taken into account as another possible source of error.

5.3.3. Semi-continuous evaporation tests

The semi-continuous experiments were divided into two periods: an initial transitory period followed by a steady state period. During the transitory period, large volumes of slurry were added discontinuously until a volume of concentrate (120-130 mL) with a TS concentration between 200 g/kg and 250 g/kg was obtained. Total slurry addition was 1.85 L in the fresh slurry experiment (Figure 5.12.a) and 3.75 L in the digested slurry experiment (Figure 5.13.a). This relatively large difference was due to the lower initial TS concentration of the digested slurry with respect to the fresh slurry. A longer treatment time was therefore required for the digested slurry. During the steady state period, volumes of 50 mL of slurry were added every 30 min. (Figure 5.12.b and Figure 5.13.b). Before extracting the concentrate, slurry

addition was stopped until the mass balance indicated that the concentrate had reached the desired TS concentration.

The evaporation rate, the characteristics of the condensate and concentrate are discussed below.

5.3.3.1. Evaporation rates

Water exists in four states in a complex water matrix: free water, capillary held water, surface water and chemically bound water (Lowe, 1995). Free water is defined as the water removed during the constant drying-rate period. The final TS concentration achieved by removing this water fraction varies from waste to waste. The estimated final TS concentration is between 200 g/kg and 250 g/kg for livestock wastes (Have and Chiappini, 1993).

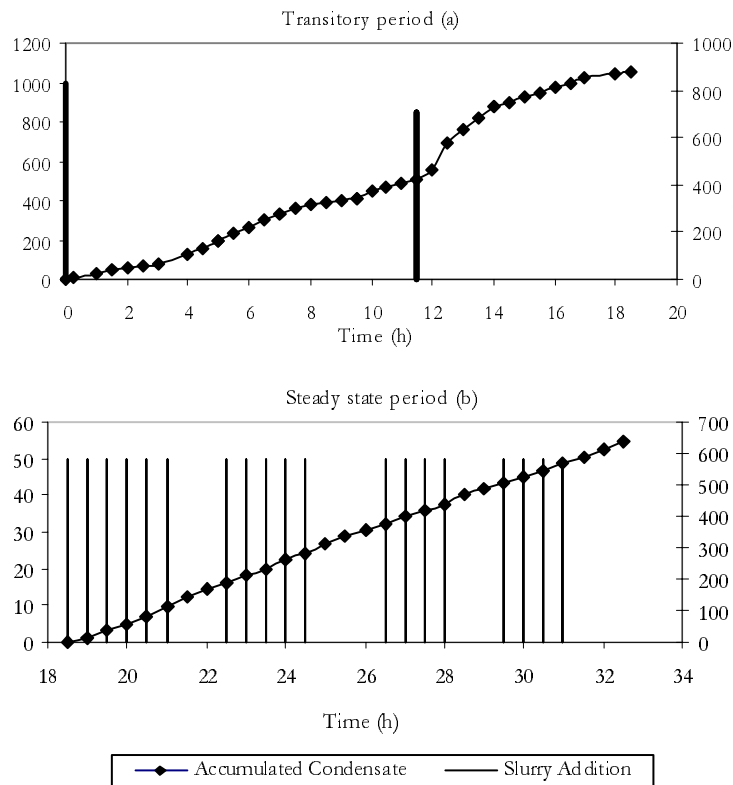


Figure 5.12. Slurry addition and accumulated condensate during fresh slurry semi-continuous experiments, for the transitory (a) and steady state (b) period

Since the final TS concentration in the semi-continuous evaporation experiments was between 200 and 250 g/kg, it can be assumed that the water removed was the free water fraction, and a constant evaporation rate could therefore be expected. However, during the transitory period slight changes in the slope of the condensate accumulation curve were observed (Figure 5.12.a and Figure 5.13.a). These changes in the accumulated condensate curve can be explained by slight changes in pressure and temperature and limitations on heat transfer due to the increase in viscosity and some scaling on the evaporator wall (heat is provided with a water jacket surrounding the evaporator).

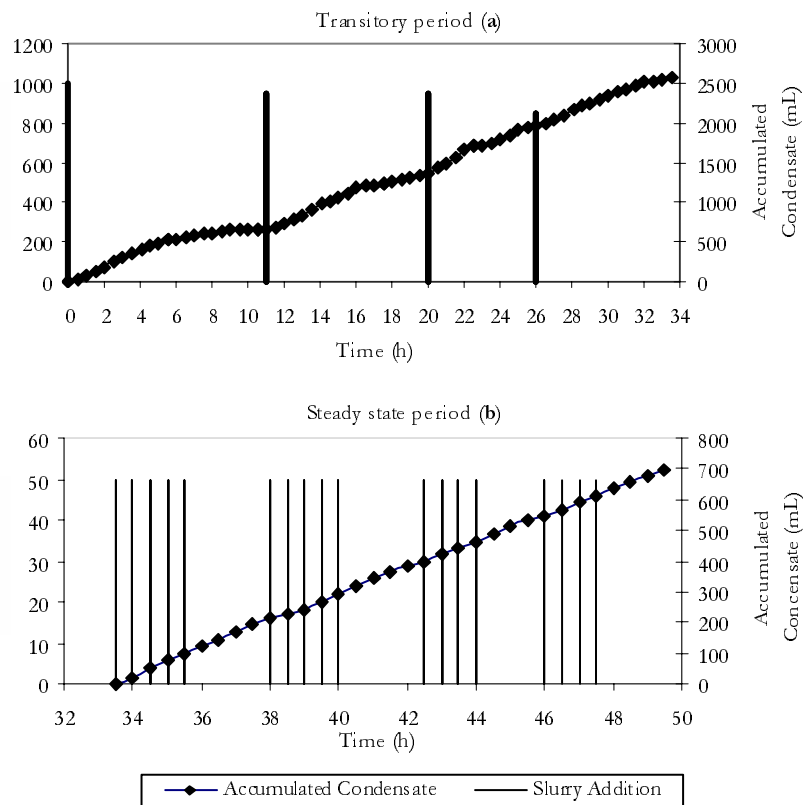


Figure 5.13. Slurry addition and accumulated condensate during the digested slurry semi-continuous experiments for the transitory (a) and steady state (b) period

The different characteristics of the slurries tested did not have an important effect on evaporation rates. In the steady state period, the evaporation rates reported in the fresh slurry experiments were 45.9 mL condensate/h (Figure 5.12.b), while in the digested slurry experiments it was 43.0 mL condensate/h (Figure 5.13.b).

5.3.3.2. Condensate characterisation

The evolution of condensate characteristics ($\text{NH}_4^+\text{-N}$, TVFA, COD, and pH) throughout the semi-continuous experiment are shown in Figure 5.14. As seen, the parameters studied behaved differently in the two periods.

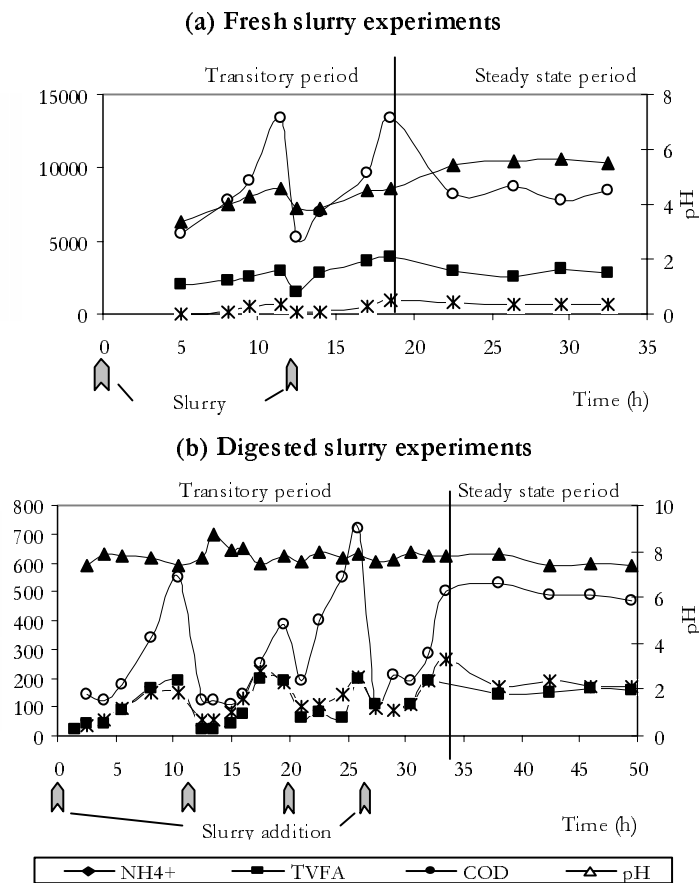


Figure 5.14. Evolution of condensate characteristics ($\text{NH}_4^+\text{-N}$, TVFA, COD and pH) in semi-continuous experiments: (a) fresh slurry experiment, (b) digested slurry experiment.

Transitory period

During the transitory period, there were great variations in the composition of the condensate (Figure 5.14 and Table 5.4). As in batch experiments, during the transitory period, the ammonia nitrogen, TVFA and COD concentration, increased linearly with the degree of concentration of the slurry. The lowest concentrations were reported after each new addition of slurry, and maximum values were reported just before a new slurry addition (Figure 5.14).

Table 5.4. Concentration ranges for ammonia nitrogen, TVFA, COD and pH in the transitory period

	NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	TVFA (mg/L)	COD (mg/L)	pH
Fresh slurry	52 - 910	1400 - 3936	4548 - 13436	3.4 - 4.5
Digested slurry	33 - 263	18 - 190	110 - 747	7.4 - 8.7

Steady state period

The almost constant condensate characteristics during the steady state period indicated that a stable running of the system had been achieved (Figure 5.14). Steady state condensate characteristics were compared with those from the batch experiments, with the same initial slurry pH (treatment T2 and T5). As expected, the higher evaporation temperature in the semi-continuous experiment (55°C as opposed to 40°C in the batch experiments) lead to higher condensate concentrations of ammonia nitrogen, TVFA and COD in the semi-continuous (Table 5.5) than in the batch experiments (Figure 5.9).

Table 5.5. Average concentration of ammonia nitrogen, TVFA, COD and pH in the steady state period (average of 4 samples)

	NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	TVFA (mg/L)	COD (mg/L)	pH
Fresh slurry	679	2894	8262	5.5
Digested slurry	172	166	491	7.5

Temperature did not affect NH₃ and VFA volatilisation, in the same way. While, the condensate concentration of ammonia nitrogen in the fresh slurry semi-continuous experiments was more than 13 times greater than in the corresponding batch experiment (treatment T2), TVFA was only twice as higher. On the other hand, the digested slurry experiment did not show

theses differences: the ammonia nitrogen concentration in the semi-continuous experiments was 5.9 times higher than in batch experiments (treatment T5) and TVFA concentration was 5.8 times higher.

This great increase in ammonia nitrogen concentration, than in TVFA concentration in the condensate lead to higher pHs in the semi-continuous experiments (Table 5.5), than in the batch experiments. Condensate pHs for the batch experiments (treatment T2 and T5) were below than 3.4 (Figure 5.7 and Figure 5.8).

Similarly, NH_4^+ , COD and TVFA percent transferred to the condensate were larger in the semi-continuous (Figure 5.15), than in the batch experiments (Figure 5.10 and Figure 5.11).

Comparing the two slurry types, as in batch experiments, VFA% and COD% transferred to the condensate were larger for fresh slurry semi-continuous experiments than those for digested slurry. However, NH_4^+ % transferred showed similar values for the two slurry types: 10.8% for fresh slurry and 10.1% for digested slurry (Figure 5.15).

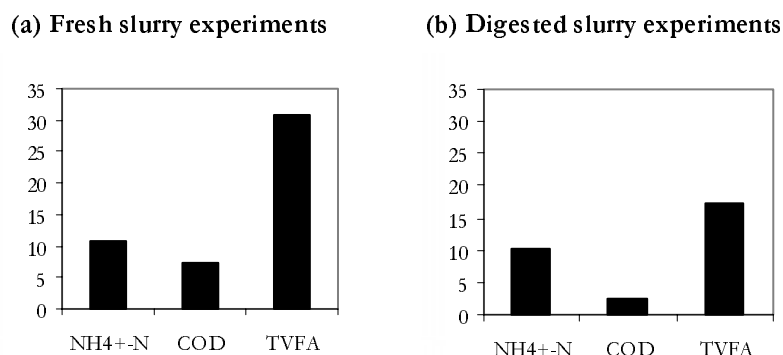


Figure 5.15. Percent ammonia nitrogen, COD and TVFA transferred to the condensate in the semi-continuous experiments (steady state period): (a) fresh slurry experiment, (b) digested slurry experiment.

In order to test whether all the volatilised components monitored (ammonia nitrogen, VFA and COD) had been completely recovered in the condensate, the composition of the *incondensates* samples (vapours condensed outside the vacuum system, see Figure 5.3) were analysed.

Ammonia nitrogen, VFA and COD were detected in the *incondensate* samples, showing that it was not possible to recover some of the ammonia nitrogen, VFA and COD volatilised through evaporation in the condensate.

A supplementary treatment (i.e. biofilter) was therefore needed to achieve a complete control of emissions.

5.3.3.3. Concentrate characterisation

The characteristics of the concentrate sampled during the steady state period are shown in Table 5.6. As seen, the composition of all the samples, from the same experiment was quite similar. This was in accordance with the constant characteristics of the condensate reported for the same period (Figure 5.14).

As in the batch experiments, the final pH was slightly higher than the initial one, and was higher for digested than fresh slurry.

Table 5.6. Characteristics of the concentrate in the semi-continuous evaporation experiment

	Fresh Slurry Concentrate				Digested Slurry Concentrate			
	Sample1	Sample2	Sample3	Sample4	Sample1	Sample2	Sample3	Sample4
pH	5.5	5.5	5.5	5.6	6.0	5.9	5.8	5.8
TS	231.6	210.5	251.4	230.6	251.3	227.9	216.1	232.2
NH ₄ ⁺ -N	9.2	9.0	9.8	9.6	20.2	19.1	17.6	18.7
COD	202.2	226.2	219.4	214.2	141.6	132.6	128.0	139.7
TKN	20.0	18.1	22.5	18.3	25.4	23.4	22.0	24.0
P	4.6	4.5	4.5	5.3	4.5	4.4	4.1	4.2
K	32.4	30.3	33.0	32.0	47.7	45.5	42.4	44.2

Note: Units in g/kg

Mass balance calculations (equation 3), showed that 95.4 % of the initial P and 98.8 % of the initial K were fixed in the fresh slurry concentrate. Almost all of the K (98.2 %) and 94.5 % of the initial P were found in the digested slurry concentrate.

The fixed TKN % was 86% in the fresh slurry concentrate, and 81 % in the digested slurry. To the contrary, the percent ammonia nitrogen fixed was 80.7% for the fresh slurry concentrate and 86.6% for the digested slurry concentrate. The COD% fixed was 86.3% and 91.9% respectively. This confirmed that not all the ammonia and COD was recovered in the condensate. However, this could have been a relatively large experimental

error when calculating these figures. As in the batch experiments, scaling phenomena were observed and therefore the measurement of the final amount of concentrate was not completely accurate. Small errors in the weight of the concentrate could introduce large errors in the subsequent calculations of the global mass balance, due to its high concentration.

5.4. Conclusions

The characteristics ($\text{NH}_4^+\text{-N}$, TVFA, COD and pH) of the condensate obtained through batch evaporation experiments of pig slurry liquid fraction were strongly dependent on the initial slurry pH. As expected, the lower the initial slurry pH, the lower the ammonia nitrogen concentration in the condensate; and the lower the initial slurry pH, the higher the TVFA concentration in the condensate. However, depending on the pig slurry type, the COD in the condensate behaved differently. In the fresh slurry experiments, COD followed the same pattern as TVFA, while in the digested slurry experiments, COD did not have any relationship with the initial slurry pH. In all cases studied, ammonia nitrogen, TVFA and COD in the condensate from the digested slurry experiments presented lower concentrations than the fresh slurry condensate. The largest difference was reported for COD and TVFA concentrations. The COD% and VFA% transferred to the condensate in the experiments with fresh slurry were significantly larger than those with digested slurry. On the other hand, the percentages of ammonia nitrogen transferred to the condensate in the experiments with digested slurry were significantly higher than those with fresh slurry.

It can be concluded that under these operational conditions ($T=40^\circ\text{C}$, $P=50$ mm Hg) and within this range of pH values, a one-stage evaporation treatment would be sufficient to obtain high quality condensates when treating digested slurry. On the other hand, when treating fresh slurry a two-stage evaporation and/or a further treatment would be necessary in order to attain acceptable condensate characteristics.

Semi-continuous experiments showed that the treatment temperature/pressure and the degree of concentration of the slurry are also important factors to be considered with regard to condensate composition. As in batch experiments, a large difference was reported between the condensate composition of the two slurry types. In this case, due to the increase in the operational temperature (55°C), higher concentrations of the studied

compounds were reported. Depending on the desired use for the condensate obtained, further treatment will be required in both cases.

Evaporation appears to be an interesting option for pig slurry treatment in areas with a structural nutrient surplus. The reduction in volume (weight) and the increase in nutrient concentration (N, P and K) of the concentrate, increase the economical feasibility of slurry distribution to distant areas. In addition to providing part of the required thermal energy, previous anaerobic digestion of the slurry presents clear advantages for evaporation. The consumption of organic matter during anaerobic digestion reduces volatilisation during evaporation and therefore leads to higher quality condensates.

5.5. References

- Beck, J., and Burton, C.H. (1998). Manure techniques in Europe- Results of an EU-Concerted Action-. *AgEng Oslo. International conference on agricultural engineering*. 11 pp.
- Birchler, D.R., Milke, M.W., Marks, A.L. and Luthy, R.G. (1994). Landfill leachate treatment by evaporation. *Journal of Environmental Engineering*, **120** (5), 1109-1131.
- Burton, C.H. (1997). *Manure management. Treatment strategies for sustainable agriculture*. Silsoe Research Institute. Bedford, UK. 181 pp.
- Danes, R., Molina, V., Prats, I., Álamos, M., Boixadera, J. and Torres, E. (1995). *Manual de gestió dels purins i de la seva reutilització agrícola*. D.A.R.P. Generalitat de Catalunya, Barcelona. 128 pp.
- Grüter, H., Matter, M., Oehlmann, K.H. and Hicks, M.D. (1990). Drying of sewage sludge- and important step in waste disposal. *Wat. Sci. Tech.*, **22** (12), 57-63.
- Have, P.J.W. and Chiappini, U. (1993). Processing of manure surpluses. *European Conference. Environment Agriculture Stock Farming in Europe*. Montova, Italy. 1-29.
- Hill, D.T. (1990). Alkalinity measurements in anaerobic digestion systems as influenced by organic acid level and endpoint pH. *Transactions of the ASAE*, **33** (5), 1717-1719.
- Hill, D.T. and Jenkins, S.R. (1989). Measuring alkalinity accurately in aqueous systems containing high organic acid concentrations. *Transactions of the ASAE*, **32** (6), 2175-2178.
- Huercio, A., Varas, F.J., Espuña, A., Puigjaner, L., and Herranz, J. (1994). Applied adaptative dynamical identification to the prediction of chemical process evolution. *Periodica Polytechnica Ser. Chem. Eng.*, **38** (1-2), 81-92
- Iza, J. (1995). Control del proceso anaerobio. En: *1r Curs d'Enginyeria Ambiental. Tractament anaerobi d'aigües residuals i residus de forta càrrega: paràmetres de disseny i tecnologies en ús*. Flotats, X. (ed.), Paperkite edn., Lleida. 175-202.
- Lide (1993). *CRC Hand book of Chemistry and Physics*. 73th edn. CRC Press.
- Lowe, P. (1995). Developments in the thermal drying of sewage sludge. *JCIWEM*, **9** (3), 306-316.

- Marks, A.L., Luthy, R.G. and Diweker, U.M. (1994). Semi-continuous evaporation model for leachate treatment process evaluation. *Environmental Progress*, **13** (4), 278-289.
- McKeough, P. and Fagernäs, L. (1999). Further evaporation and final treatment of process-water concentrates. *Wat. Sci. Tech.*, **40** (11-12), 25-32.
- Nilsson, B., and Strand, O. (1994). Evaporator condensate and caustic extraction liquor from a pulp factory treated with an anaerobic process. *Wat. Sci. Tech.*, **29** (5-6), 399-407.
- Perry R.H. (1992). *Perry. Manual del ingeniero químico*. 6th edn., McGrawHill
- Saba, A., Pucci, S., Raffaelli, A., and Salvadori, P. (1999). Studies of the composition of distillates from leachate by gas chromatography/mass spectrometry coupled to solid-phase microextraction. *Rapid communications in mass spectrometry*, **13**, 966-970.
- SAS Institute (1989). SAS/STAT User's guide. Version 6. 4th ed. SAS Institute, Cary, USA.
- Standard methods for the examination of water and waste water. (1995). 19th edn, American Public Health Association / American Water Works Association/ Water Environment Federation. Washington DC, USA.
- Teira, M. R., Flotats, X., Casañé, A., Magrí, A., Martín, P., Muntané, L., Tarradas, J., Campos, E., and Bonmatí, A. (1999). A case study on livestock waste management: Juncosa de les Garrigues (Catalunia, Spain). *Proc. International Conference on Environmental Engineering*, Caragena, 9-10 september, 233-234.
- Vitolo, S., Petarca, L. and Bresci, B. (1999). Treatment of olive oil industry wastes. *Bioresource Technology*, **67**, 129-137.

Capítol 6

Conclusions

6.1. Conclusions

Les conclusions a les què s'ha arribat en els estudis realitzats es presenten a continuació. Aquestes es presenten per separat per cada un dels capítols.

6.1.1. Hidròlisi tèrmica a baixa temperatura (80°C)

S'ha caracteritzat el procés de degradació tèrmica dels purins d'origen porcí a baixa temperatura, així com la seva idoneïtat com un procés previ a la digestió anaeròbia. En quant a la caracterització de la degradació tèrmica les conclusions són les següents:

- El procés de degradació tèrmica dels purins de porc a baixa temperatura (80°C), mesurada com la mineralització del nitrogen amoniacal, presenta una evolució sigmoïdal amb el temps. Amb 3 hores de tractament la descomposició és quasi completa;
- La degradació tèrmica de la matèria orgànica genera substàncies (p.e. amoníac) que fan incrementar el pH quan aquest es mesura a temperatura ambient. Quan aquest es mesura a alta temperatura, el seu valor és molt inferior;
- La degradació de la matèria orgànica és deguda, en la seva major part, a processos tèrmics. L'increment de les formes solubles mesurades (sòlids totals solubles, nitrogen total Kjeldhal soluble i demanda química d'oxigen soluble) és significativament més gran a 80°C que a 60°C.

En relació a la seva idoneïtat com un procés previ a la digestió anaeròbia de purins de porc:

- La tipologia dels purins, caracteritzada mitjançant la concentració de nitrogen amoniacal i el grau de descomposició, determina l'efecte positiu o negatiu del procés de hidròlisi tèrmica previ a la digestió anaeròbia;
 - En el cas de purins poc degradats (baix percentatge de nitrogen amoniacal respecte el nitrogen total) i amb un baix contingut de nitrogen amoniacal, les produccions de metà s'incrementen significativament quan es realitza el pre-tractament tèrmic. S'obté un balanç energètic positiu, i s'han arribat a obtenir increments del 60% en la producció de metà per unitat de sòlids volàtils inicials;
 - En el cas d'un purí envellit (alt percentatge de nitrogen amoniacal respecte el nitrogen total) i amb una concentració elevada de nitrogen amoniacal, el pre-tractament tèrmic no sembla apropiat.

L'increment de pH observat en el procés d'hidròlisi tèrmica accentua els fenòmens d'inhibició per amoníac i/o pel propi pH.

6.1.2. Stripping / absorció d'amoníac a 80°C

El procés d'*stripping*/absorció a 80°C de l'amoníac aplicat als purins de porc s'ha estudiat mitjançant una instal·lació a escala laboratori. S'ha caracteritzat el procés per a purins frescos i per purins prèviament digerits anaeròbiamment. Les conclusions a les que s'ha arribat referents a la caracterització del procés d'*stripping*/absorció són les següents:

- El pH inicial de la solució amoniacal de referència determina la velocitat de desorció de l'amoníac en el procés d'*stripping* a 80°C. Conforme més alt és aquest (7,5 –11,5), majors velocitats de desorció s'aconsegueixen;
- La presència de matèria orgànica dels purins redueix la velocitat de desorció. En tots els casos, les velocitats de desorció de l'amoníac són inferiors quan es tracta de purins que quan es tracta la solució amoniacal de referència;
- La modificació inicial del pH dels purins té diferents efectes sobre el procés d'*stripping*, depenent de que aquest es faci amb purins frescos o amb purins digerits anaeròbiamment;
 - Per purins frescos, és necessari un pH inicial molt elevat, superior o igual a 11,5, per aconseguir una eliminació completa de l'amoníac;
 - Per purins digerits anaeròbiamment, és possible obtenir eficiències d'eliminació superiors al 96% sense modificar el pH. La modificació del pH inicial, però, permet velocitats de desorció més grans. Un pH inicial superior a 9,5, però, no incrementa significativament la velocitat de desorció, per les condicions experimentals assajades;
- El procés d'*stripping* a 80°C comporta una desorció simultània d'aigua i de matèria orgànica (DQO). Així mateix, el processos simultanis de degradació tèrmica i desorció d'amoníac, aigua i matèria orgànica, modifiquen el pH;
- Les sals amoniacals obtingudes en el tractament de purins frescos mostren una coloració més fosca que les sals obtingudes en el tractament de purins digerits, degut a la major quantitat de matèria orgànica eliminada en l'*stripping* dels purins frescos.

S'ha estudiat també l'efecte d'aplicar un procés d'*stripping* previ a la digestió anaeròbia per tal de reduir la concentració d'amoniac i evitar la seva inhibició. Les conclusions han estat:

- L'increment de pH (quan aquest es mesura a temperatura ambient), junt amb l'eliminació d'aigua, i per tant la concentració de les substàncies no volàtils (Cu, Zn,...) produït en el procés d'*stripping*, incrementa els fenòmens d'inhibició en la digestió anaeròbia posterior.
- La inclusió de l'*stripping* d'amoniac previ a la digestió anaeròbia no sembla indicat, per purins amb les característiques assajades;

El procés d'*stripping*/absorció posterior al procés anaerobi, es presenta clarament més avantatjós que quan aquest es realitza prèviament. El consum de la matèria orgànica que es produeix en el procés anaerobi, i en especial dels àcids grassos volàtils, permeten assolir altes eficiències d'eliminació d'amoniac sense necessitat de modificar el pH. Així mateix les sals amoniacals obtingudes en el procés d'absorció presenten menor contaminació de matèria orgànica amb una coloració pràcticament blanca.

6.1.3. Evaporació/condensació a baixa pressió

S'ha estudiat el procés d'evaporació/condensació a baixa pressió aplicat a la fracció líquida de purins de porc (FLPP). S'ha caracteritzat el procés mitjançant assaigs en discontinu i en semi-continuu per purins frescos i per purins prèviament digerits anaeròbiament. Amb els experiments en discontinu es conclou que:

- El pH inicial de la FLPP determina en gran mesura les característiques (nitrogen amoniacal, àcids grassos volàtils, demanda química d'oxigen i pH) dels condensats. Conforme més baix és el pH inicial de la FLPP, els condensats obtinguts presenten una menor concentració de nitrogen amoniacal i major concentració d'AGV, pels dos tipus de purins assajats, frescos i digerits;
- La DQO en el condensat mostra un comportament diferent en funció del tipus de purí. En el cas de la FLPP fresc, la DQO en el condensat augmenta a mesura que el pH inicial és més baix. En el cas de la FLPP digerit, no s'ha trobat cap relació entra la DQO i el pH inicial del purí;
- Per tots els pHs assajats (4, 5 i 6) les característiques del condensat obtinguts, en la concentració de la FLPP digerits anaeròbiament, presenten una concentració molt més baixa d'AGV i de DQO, que els obtinguts en el tractament de la FLPP frescos. Els percentatges de

transferència al condensat són significativament inferiors per purins digerits que per purins frescos;

- La concentració de nitrogen amoniacal és lleugerament inferior en els condensats dels purins digerits, degut al menor contingut inicial d'amoniac, però els percentatges de transferència són significativament superiors als dels purins frescos.

Dels experiments en semi-continu es poden extreure les següents conclusions:

- Per les condicions d'operació assajades ($T^a=55^{\circ}\text{C}$, $P=100$ mm Hg i $\text{pH}=5$), les concentracions dels paràmetres estudiats en el condensat, presenten valors molt més elevats que els assaigs en discontinu amb el mateix pH inicial, però sempre mantenint concentracions superiors per purins frescos que per purins digerits. En funció de l'ús que se'ls vulgui donar als condensats, un tractament posterior serà necessari.

El procés de digestió anaeròbia previ a l'evaporació/condensació presenta clares avantatges, a més d'aportar part de l'energia tèrmica necessària, el consum de la matèria orgànica que es produeix en el procés anaerobi, comporta que els condensats obtinguts en siguin de millor qualitat. A la vegada s'obté un producte concentrat que manté el valor fertilitzant dels purins inicials.

Com a conclusió general es pot dir que els tractaments tèrmics estudiats es presenten com una eina de present i de futur, molt útil per tal de millorar la gestió i el tractament de purins de porc, en aquells casos en què les condicions de l'entorn defineixin, a través dels plans de gestió, objectius que no es poden assolir amb tractaments més senzills i de menor inversió o de menor cost d'operació. La combinació de la digestió anaeròbia amb els processos tèrmics estudiats es presenta, així mateix, com una alternativa amb grans avantatges: millora el funcionament dels processos tèrmics (*stripping*/absorció i evaporació/condensació), s'afavoreix la seva pròpia implantació amb possibles millores sobre el propi procés (hidròlisi tèrmica), i indirectament a través de la valorització de l'energia tèrmica a baixa temperatura, inferior a 90°C , de difícil aplicació per altres usos.

6.2. Consideracions de futur

Algunes de les perspectives i línies d'investigació que es poden emprendre en un futur podrien ser les que s'indiquen a continuació.

L'estudi de processos combinats amb la digestió anaeròbia de purins de porc, previs o posteriors, es presenta com una línia d'investigació molt interessant. La gran diversitat dels possibles *pre-* i *post-tractaments*, i les múltiples combinacions dels paràmetres d'operació, fa que encara quedi molt camí a fer en aquesta direcció.

Així mateix, i d'una manera més general, cal tendir a integrar processos. Cal caracteritzar la combinació de processos amb l'objectiu d'assolir els objectius plantejats dins d'una determinada estratègia de tractament. Cal estudiar les implicacions en el funcionament de cada un dels processos involucrats, així com la qualitat dels productes finals obtinguts. En aquest sentit el desenvolupament d'eines de simulació per processos integrats és de cabdal importància per tal de dirigir i concretar quines, d'entre el gran ventall de possibilitats existent, són d'interès.

Per últim l'anàlisi de la viabilitat econòmica dels diferents processos i estratègies globals de tractament, així com la seva comparació, requereix un nou enfocament, i una anàlisi diferent de l'econòmic *clàssic*. Cal avançar en conceptes d'economia ecològica i crear eines que permetin una anàlisi més global, com podrien ser les anàlisis de cicle de vida i de la definició de paràmetres de difícil avaluació econòmica (monetària), com poden ser els beneficis ambientals derivats d'una determinada estratègia de tractament: recuperació en front d'eliminació, reducció d'emissió de compostos amb efecte hivernacle, reducció d'emissions de compostos tòxics per la salut humana, etc.

