



Universidad
Zaragoza

Proyecto Fin de Carrera

Diseño de un biodigestor de dos etapas a escala
laboratorio

Autor

Javier González Catalán

Director y ponente

Boris Rebolledo Gajardo
Antonia Gil Martínez

Escuela de Ingeniería y Arquitectura (EINA)
2013

Índice

Índice	1
1 Introducción	5
2 Justificación	7
3 Objetivos	7
4 Fundamento teórico	8
4.1 Características del biogás	8
4.2 Digestión anaerobia. Etapas del proceso anaerobio	9
4.2.1 Etapa hidrolítica	9
4.2.2 Etapa fermentativa o acidogénica	10
4.2.3 Etapa acetogénica	10
4.2.4 Etapa metanogénica	10
4.3 Parámetros de operación y control	12
4.3.1 Inóculo inicial. Fase de arranque	12
4.3.2 Temperatura	12
4.3.3 pH y alcalinidad	13
4.3.4 Nutrientes	13
4.3.5 Tiempo de retención hidráulico	14
4.3.6 Presencia de tóxicos	15
4.4 Co-digestión	15
4.4.1 Co-digestión de residuos ganaderos y residuos de la fabricación de biodiésel	16
5 Tipos de digestores	17
5.1 Digestores de dos fases	18
6 Parámetros de un digestor anaerobio	20
6.1 Cinética del proceso	20
6.1.1 Tiempo de retención celular	21
6.1.2 Concentración de microorganismos	21
6.1.3 Concentración de materia orgánica en el efluente	21
6.2 Volumen del reactor	21
6.3 Estimación del biogás generado en función de la DBO_L	21
6.4 Energía necesaria	22
6.4.1 Calor requerido para la alimentación	22
6.4.2 Calor requerido para suplir las pérdidas en el digestor	22
6.5 Mezclado	23
7 Revisión bibliográfica de plantas de laboratorio	24
7.1 Codigestión anaerobia de subproductos de la industria cárnica con purines de cerdo y glicerina	24
7.2 Ensayos en discontinuo de codigestión anaerobia termofílica de purines de cerdo y lodos residuales de depuradora. Efecto del amonio	24
7.3 Digestión anaerobia en dos fases. Solubilización de las partículas mediante recirculación del digerido	25

8	Diseño del biodigestor	27
8.1	Descripción de la planta. Diagrama de flujo	27
8.2	Configuraciones de la recirculación	29
8.3	Equipos y accesorios	29
8.3.1	Tanque de almacenamiento	29
8.3.2	Tanque de mezcla	29
8.3.3	Trituradora	29
8.3.4	Bombas	30
8.3.5	Contador de gas	30
8.3.6	Quemador	31
8.3.7	Biodigestor	31
8.3.8	Tuberías, válvulas y reductores	33
8.3.9	Tamiz	34
8.3.10	Sistema de respaldo eléctrico	34
9	Metodología. Ejemplo de operación	35
9.1	Fase de puesta en marcha	35
9.1.1	Inóculo	35
9.1.2	Alimentación	35
9.1.3	Evolución de la alimentación	35
9.1.4	Análisis	36
9.2	Fase experimental	37
9.2.1	Cálculo de las cantidades a introducir de cada sustrato	37
9.2.2	Cálculo de la VCO	37
9.2.3	Estimación del biogás generado	37
9.3	Ejemplo de operación	38
9.3.1	Caudal de alimentación	38
9.3.2	Recirculación	38
9.3.3	Cantidades a suministrar de cada sustrato en la alimentación	39
9.3.4	Velocidad de carga orgánica	40
9.3.5	Biogás generado	40
9.3.6	Energía requerida	43
10	Operación y control de los procesos anaerobios	45
11	Presupuesto	47
11.1	Inversión	47
11.1.1	Opción A: Reactores comerciales	47
11.1.2	Opción B: Reactores artesanales	47
11.2	Estimación del coste energético anual	48
12	Conclusiones	49
	Bibliografía	50
	Índice de Tablas	53
	Índice de Figuras	53
	Glosario de términos	54
	Anexos	55

A	Análisis a realizar	55
A.1	Demanda química de oxígeno	55
A.2	Determinación de C	55
A.3	Determinación de N	55
A.4	Determinación de P	56
A.5	Cationes	56
A.6	Alcalinidad	56
A.7	Ácidos grasos volátiles	57
A.8	Nitrógeno amoniacal	57
A.9	Sólidos totales, sólidos volátiles y sólidos en suspensión volátiles	57
A.10	Composición del biogás	57

Diseño de un biodigestor de dos etapas a escala de laboratorio

RESUMEN

La digestión anaerobia de purines de cerdo puede ser una buena opción para la valorización económica de estos residuos. Si además son mezclados con otros residuos orgánicos pueden conseguirse altas producciones de metano. El proceso digestivo consta de cuatro etapas fermentativas, diferenciadas por las bacterias que participan en ellas. Cada tipo de bacteria tiene unas condiciones óptimas de desarrollo. Para conseguir esas condiciones se divide el proceso en dos etapas, una fase ácidogénica y otra fase metanogénica.

Se diseña un biodigestor con dos reactores en serie, donde en cada uno de ellos tendrá lugar una fase. Se ofrecen dos opciones de diseño, una con reactores comerciales y otra con reactores constituidos con material de laboratorio. Las dos opciones van equipadas con calentadores para conseguir la temperatura deseada de funcionamiento, un parámetro clave del proceso anaerobio. La alimentación y la salida de los reactores se realizan por medio de bombas peristálticas para controlar los caudales que atraviesan el reactor, y por tanto el tiempo de retención hidráulico, TRH, otro parámetro importante. Para poder obtener diferentes TRH en los reactores es necesario purgar y/o recircular parte del caudal de salida. Por ello el sistema se ha diseñado para poder realizar diferentes configuraciones de recirculación, en función de la posición de las válvulas que se encuentran en el proceso. Así se podrá recircular la salida del primer reactor, la salida del segundo a sí mismo o la salida de éste al primero.

Además de la temperatura y el TRH, existen otros parámetros operacionales importantes. Por ello se recogen los análisis a realizar, sus frecuencias de medida y los valores más adecuados de operación. Además se ofrecen soluciones a posibles desviaciones de los valores esperados.

Una vez realizado el diseño del sistema he realizado un plan de operación desde la puesta en marcha hasta la fase experimental, indicando los pasos a seguir. Acto seguido he simulado un proceso de operación, bajo unas determinadas condiciones de partida. Estas condiciones se han tomado de otros trabajos previos en plantas a escala de laboratorio. De esta forma se han calculado las cantidades de los sustratos a introducir en la alimentación, la velocidad de carga orgánica y el biogás que puede ser generado. Por último, se ha calculado la energía requerida para mantener en funcionamiento el sistema.

1 Introducción

A día de hoy, la mayor parte de nuestras necesidades energéticas son satisfechas con la utilización de combustibles fósiles. Estos recursos son limitados, y además su utilización provoca graves problemas ambientales.

Para la Unión Europea, que tiene una fuerte dependencia energética, es sumamente importante aumentar progresivamente el grado de autoabastecimiento energético, lo que únicamente será posible con la implantación progresiva de energías renovables. La Directiva 2009/28/CE es parte del denominado Paquete Europeo de Energía y Cambio Climático, que establece las bases para que la UE logre sus objetivos para 2020: un 20% de mejora de la eficiencia energética, una contribución de las energías renovables del 20% y una reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero del 20%. En España, con una dependencia energética exterior aún mayor, actualmente más del 80% del abastecimiento energético proviene de energías fósiles [1], por lo que resulta todavía más apremiante avanzar hacia un mayor grado de independencia energética mediante la apuesta por las nuevas fuentes de energía alternativas, como son la eólica, la solar, la hidráulica o la biomasa.

Ésta última se define, según el Diccionario de la Real Academia Española, como la materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía. Tiene carácter de energía renovable ya que su contenido energético procede en última instancia de la energía solar fijada por los vegetales en el proceso fotosintético. Esta energía se libera al romper los enlaces de los compuestos orgánicos en el proceso de combustión [2].

El gran desarrollo de la industria agroalimentaria y la intensificación de las explotaciones ganaderas en los últimos años, han propiciado la producción de grandes cantidades de residuos orgánicos. Esto resulta un problema cuando se produce una excesiva concentración en determinadas áreas, superando la capacidad de asimilación de nutrientes del suelo o sobrepasando los límites establecidos por la Directiva 91/676/CEE relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos. Una forma de resolver este problema y a la vez aprovechar estos residuos consiste en descomponerlos en productos gaseosos o biogás (CH_4 y CO_2 principalmente, y pequeñas proporciones de otros gases, como H_2 , H_2S , NH_3 , etc), y en digestato, que es una mezcla de productos minerales (N, P, K, Ca, etc.) y compuestos de difícil degradación.

Al proceso de obtención de biogás se le denomina digestión anaerobia, ya que las bacterias encargadas de la descomposición de la materia orgánica se encuentran en el biodigestor en ausencia de oxígeno. Dicho proceso tiene lugar en varias fases, donde en cada una de ellas intervienen distintos tipos de microorganismos con características diferentes. Este proceso se puede realizar en una o varias etapas, cada una de ellas en un reactor diferente, siendo la más común por cuestiones económicas la primera opción. No obstante, el proceso de digestión anaerobia en dos etapas es más ventajoso que el sistema convencional ya que permite la selección y enriquecimiento de diferentes tipos de bacterias en cada reactor, y la bioconversión a biogás es mucho más eficiente, obteniéndose mayores cantidades de metano [3].

Entre los diferentes tipos de digestores, los más sencillos y ampliamente utilizados son los de biomasa suspendida, donde los microorganismos se encuentran flotando ya que no están fijos a ninguna superficie. Para su diseño deberá conocerse principalmente la concentración de materia orgánica que alimenta el digestor, empleando dos ecuaciones fundamentales: la ecuación de Heukelekian y la ecuación de Michaelis-Menten. En la digestión anaerobia existen diversos factores que influyen decididamente en el proceso degradativo. Además existen diferencias entre las condiciones ambientales óptimas de las bacterias encargadas de la bioconversión. Estos parámetros de funcionamiento deben ser considerados para el correcto funcionamiento del tratamiento anaerobia, por lo que se deberán realizar controles y análisis de estos factores una vez puestos en marcha los digestores.

El biogás contiene un alto porcentaje en CH_4 , entre 50 - 70%, por lo que es susceptible de un aprovechamiento energético, de forma mayoritaria a través de motores de combustión interna, generándose electricidad y calor. La potencia eléctrica instalada con biogás en Europa en el año 2007 era de 3.700 MW, donde las plantas que tratan deyecciones ganaderas y residuos agroindustriales contribuían con el 52% del total. La potencia eléctrica instalada con biogás en España a finales de 2010 era de 177MW, correspondiendo alrededor del 30% a instalaciones de cogeneración, ya que su desarrollo se encuentra en una fase inicial, con 15 instalaciones implantadas con un tamaño medio igual o inferior a 500 kW [4]. En el nuevo Plan de Energías Renovables (PER) 2011-2020 se espera alcanzar para 2020 una potencia instalada de 400MW, con una participación del biogás procedente de residuos agroindustriales superior al 60%.

El gran crecimiento del sector que se espera durante estos años hace interesante el estudio de nuevas tecnologías y métodos de obtención de biogás. Este proyecto se basa en el diseño y la puesta en marcha de un biodigestor de dos etapas, con el objetivo de servir como base para futuras investigaciones sobre este proceso.

2 Justificación

Los residuos ganaderos son, en la mayoría de países, los residuos orgánicos que se producen en mayor cantidad, y la digestión anaerobia es un proceso idóneo para llevar a cabo el tratamiento de estos residuos, presentando los siguientes beneficios:

- Debido al alto contenido en metano del gas generado, puede aprovecharse dicho gas para la generación de energía.
- Reduce las emisiones de efecto invernadero al evitar emisiones incontroladas de CH_4 , (que produce un efecto invernadero 25 veces superior al CO_2)[5].
- Reduce los malos olores emitidos por los residuos en su tratamiento y en su posterior uso como fertilizante[4].
- Se elimina prácticamente la totalidad de los agentes patógenos presentes en los residuos[6].

Las deyecciones ganaderas presentan producciones bajas de metano por su elevado contenido en agua, del orden de $12,6 \text{ l CH}_4/\text{kg}$ con purín de cerdo [5]. Para aumentar la producción de biogás es factible añadir otros residuos de diferente origen, lo que se denomina co-digestión, para aprovechar la sinergia de las mezclas, compensando las carencias de cada uno de los sustratos por separado [7].

Actualmente existen en España incentivos económicos a la producción de energía eléctrica en plantas de biodigestión (RD 661/2007) y políticas de facilitación de subsidios para dichas instalaciones (RD 949/2009). Gracias a las ventas de electricidad y el apoyo en la inversión de estas instalaciones se puede lograr que tratar un residuo sea rentable.

Por las razones y argumentos expuestos, se considera relevante el estudio y diseño de un biodigestor anaerobio a escala de laboratorio en el cual se podrán realizar futuras pruebas con distintos co-sustratos.

3 Objetivos

Diseñar un biodigestor de dos etapas a escala de laboratorio para la obtención de biogás, mediante la codigestión anaerobia de purines de cerdo con otros residuos agrícolas o industriales. Para la consecución de este objetivo general se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Determinar las variables de operación involucradas en el sistema anaerobio de dos etapas para la producción de biogás y selección de las variables de control.
- Realizar una pauta de análisis instrumental de las variables de operación, una vez seleccionadas las variables de control, se determinarán las mediciones a efectuar para asegurar el correcto funcionamiento y monitorización de la instalación experimental.
- Realizar un plan de pruebas, lo cual se efectuará mediante una secuencia de funcionamiento que permita establecer patrones de comportamiento del sistema de bioconversión.

4 Fundamento teórico

4.1 Características del biogás

El biogás es un gas que se obtiene por descomposición microbológica de la materia orgánica en ausencia de oxígeno. Está compuesto principalmente por metano y dióxido de carbono, y trazas de otros gases como N_2 , H_2S , CO y H_2 . Al estar en contacto con masas húmedas, el gas se encuentra saturado de humedad. La siguiente Tabla 4.1 muestra su composición y características.

Componente	Porcentaje
Metano	60 - 80
Dióxido de carbono	30 - 40
Hidrógeno	5 - 10
Nitrógeno	1 - 2
Monóxido de carbono	0 - 1,5
Oxígeno	0,1
Ácido sulfhídrico	0 - 1
Vapor de agua	0,3
Propiedades	
Densidad (kg/m^3)	1,09
Solubilidad en agua	Baja
Presión crítica ($Psia$)	673,1
Temperatura crítica ($^{\circ}C$)	82,5
Poder calorífico ($kcal/m^3$)	4500 - 6500

Tabla 4.1: Composición y propiedades del biogás.

La producción de metano o biogás que se obtendrá de un residuo determinado depende de su potencial (producción máxima), del tiempo de retención (TRH), de la velocidad de carga orgánica (VCO), de la temperatura de operación y de la presencia de inhibidores. En general, las deyecciones ganaderas presentan producciones bajas de biogás por su elevado contenido en agua. Los residuos orgánicos de la industria alimentaria presentan potenciales de producción variables, pero usualmente elevados cuando contienen un elevado contenido en lípidos. La Tabla 4.2 muestra valores de producción de biogás para diferentes tipos de sustratos [9]. En ella, ST indica el porcentaje de sólidos totales, SV, el de sólidos volátiles sobre el total de ST, C:N indica la proporción carbono - nitrógeno, y CH_4 el porcentaje de metano producido.

Residuo	ST (%)	SV (% de ST)	C:N	Producción de biogás ³ ($m^3 kg^{-1} SV$)	CH ₄ (%)
Purín de cerdo	3-8 ¹	70-80	3-10 : 1	0, 25-0, 50	70 - 80
Estiércol	5-12 ¹	75-85	6-20 : 1 ²	0, 20-0, 30	55 - 75
Gallinaza	10-30 ¹	70-80	3-10 : 1	0, 35-0, 60	60 - 80
Residuos de fruta	15-20	75	35 : 1	0, 25-0, 50	ND
Residuos de alimentos	10	80	ND	0, 50-0, 60	70 - 80
Paja	70	90	90 : 1	0, 35-0, 45 ⁴	ND

Tabla 4.2: Producción de biogás de algunos residuos agroindustriales. ¹Según dilución; ²Según presencia de paja; ³Según tiempo de retención; ⁴Según picado; ND: no disponible.

4.2 Digestión anaerobia. Etapas del proceso anaerobio

El proceso para producir biogás se denomina digestión anaerobia. La digestión anaerobia puede aplicarse, entre otros, a residuos ganaderos, agrícolas, así como a los residuos de las industrias de transformación de dichos productos. Estos residuos se pueden tratar de forma independiente o conjunta, lo que se conoce como co-digestión.

La digestión anaerobia está caracterizada por la existencia de varias fases consecutivas diferenciadas en el proceso de degradación del sustrato. En cada fase intervienen un tipo de bacterias diferente, las cuales deben operar coordinadas con el resto, ya que los subproductos de unas son el sustrato para el desarrollo de las siguientes. Principalmente están constituidas en dos grupos: bacterias productoras de ácidos y bacterias productoras de metano. Estos dos grupos pueden subdividirse a su vez en dos familias. Las primeras se clasifican en bacterias formadoras de ácidos (generan ácidos heptanoico, valerianoico, butírico, propiónico, etc) y acetogénicas (producen ácidos acético e hidrógeno). Las segundas se subdividen en bacterias metanogénicas acetoclastas y bacterias metanogénicas hidrogenofílicas.

También participan sulfobacterias, las cuales pueden competir con las metanobacterias cuando en el residuo a tratar existen sulfatos. A continuación se describen las etapas del proceso anaerobio.

4.2.1 Etapa hidrolítica

La primera fase es la hidrólisis de partículas y moléculas complejas en compuestos solubles, de forma que puedan atravesar la membrana celular de los microorganismos. Esta etapa es llevada a cabo por enzimas extracelulares producidas por las bacterias fermentativas. Cualquier sustrato se compone de los tres tipos básicos de macromoléculas: hidratos de carbono, proteínas y lípidos. La hidrólisis de cada tipo de compuesto se realiza por diferentes grupos enzimáticos.

La tasa de hidrólisis, en general, aumenta con la temperatura, independientemente del compuesto de que se trate. Depende, también, del tamaño de las partículas, debido fundamentalmente a la disponibilidad de superficie para la adsorción de las enzimas hidrolíticas. Los pretratamientos físico-químicos, cuyo principal efecto es la reducción del tamaño de las partículas, producen un aumento en la tasa de hidrólisis.

La hidrólisis puede verse afectada por la presencia de algún compuesto que sea tóxico o inhibidor de la población bacteriana responsable de la producción de enzimas extracelulares.

Angelidaki et al. consideran que la tasa de hidrólisis de carbohidratos y proteínas está limitada por la concentración total de ácidos grasos volátiles (AGV) [10].

4.2.2 Etapa fermentativa o acidogénica

En la siguiente etapa, los compuestos solubles, básicamente diferentes tipos de oligosacáridos y azúcares, alcoholes, aminoácidos y ácidos grasos, son fermentados por los microorganismos acidogénicos produciendo principalmente, CO_2 , H_2 y una mezcla de ácidos: acético, propiónico, butírico, valérico, heptanoico, etc.

La formación de un ácido u otro depende de la concentración de H_2 en el medio. Cuando la concentración de hidrógeno en el gas producido es muy baja, de 5 a 50 ppm, se forma preferentemente ácido acético [10]. Cuando aumenta la concentración de H_2 , aumenta la fracción de ácidos de cadena más larga como propiónico, butírico, etc. Estos compuestos pueden ser utilizados directamente por las bacterias metanogénicas, como acético, fórmico o hidrógeno. Otros compuestos orgánicos más reducidos (láctico, etanol, propiónico, butírico,) tienen que ser oxidados por bacterias acetogénicas a sustratos que puedan utilizar las metanogénicas.

Las bacterias productoras de ácidos son de crecimiento rápido, ya que tienen un tiempo mínimo de doblaje de 30 minutos [10]. El principal inhibidor de este proceso es el hidrógeno. La eliminación continua de H_2 mediante oxidación por CO_2 estimula la acción de las bacterias fermentativas, al eliminar un producto de la reacción.

4.2.3 Etapa acetogénica

Mientras que algunos productos de la fermentación pueden ser metabolizados directamente por los organismos metanogénicos (H_2 y acetato), otros (valerato, butirato, propionato, algunos aminoácidos, etc.) necesitan ser transformados en productos más sencillos, acetato e hidrógeno, a través de las bacterias acetogénicas.

Las bacterias involucradas en esta etapa son importantes no solo porque producen los nutrientes para los productos de metano, sino que además remueven cualquier traza de oxígeno disuelto que quede en el material orgánico, lo que resulta esencial ya que las bacterias que actúan en la siguiente etapa son exclusivamente anaeróbicas. Estas bacterias tienen un crecimiento más lento, siendo su tiempo mínimo de doblaje de 1,5 a 4 días [6].

El principal inhibidor de la acetogénesis, cuya acumulación provoca la rápida acumulación de los sustratos, es el hidrógeno molecular. Otros compuestos pueden inhibir también el correcto desarrollo de las poblaciones acetogénicas, como el propio ácido acético, o los ácidos grasos de cadena larga, además de estar muy afectado por el valor de pH.

4.2.4 Etapa metanogénica

Las bacterias metanogénicas son las responsables de la formación de metano a partir de sustratos monocarbonados o con dos átomos de carbono unidos por un enlace covalente: acetato, H_2 , CO_2 , formato, metanol y algunas metilaminas.

Se pueden establecer dos grandes grupos de microorganismos, en función del sustrato principal, dividiéndose en hidrogenotróficos, que consumen hidrógeno y fórmico, y acetoclásticos, que consumen grupos metilos del acetato, metanol y algunas aminas.

Las bacterias acetoclásticas producen metano a partir de acetato. Tienen un crecimiento lento, con un tiempo mínimo de doblaje de 2 a 3 días, y no se ven afectadas por la concentración

de hidrógeno en el gas. Normalmente controlan el pH del medio, ya que eliminan ácido acético y producen CO_2 , que disuelto forma un disolución tampón con el bicarbonato.

Las bacterias metanogénicas hidrogenotróficas producen metano a partir de hidrógeno y CO_2 . Esta reacción tiene una doble función en el proceso de digestión anaerobio: por un lado se produce metano, y por otro se elimina hidrógeno gaseoso. Esta eliminación actúa de control sobre el potencial redox de fermentación.

La mayoría de los organismos metanogénicos son capaces de utilizar H_2 como aceptor de electrones, mientras que sólo dos géneros son capaces de utilizar el acetato [11]. A pesar de ello, en ciertos ambientes anaerobios, éste es el principal precursor del metano, considerándose que alrededor del 70% del metano producido en los reactores anaerobios se forma a partir de acetato [12].

Entre inhibidores del crecimiento de los microorganismos metanogénicos están los ácidos grasos de cadena larga, AGV, algunos cationes, el nitrógeno amoniacal, etc.

El conjunto de microorganismos que participan en el proceso anaerobio se caracterizan por estar compuestos por seres de diferentes velocidades de crecimiento y diferente sensibilidad a cada compuesto intermedio como inhibidor. Esto implica que cada etapa presentará diferentes velocidades de reacción según la composición del sustrato. La velocidad del proceso está limitada por la velocidad de la etapa más lenta, la cual depende de la composición de cada residuo. Para sustratos solubles, la fase limitante acostumbra a ser la metanogénesis, y para aumentar la velocidad la estrategia consiste en adoptar diseños que permitan una elevada concentración de microorganismos acetogénicos y metanogénicos en el reactor.

En la Figura 4.1 se presenta un esquema de las diferentes etapas en la producción de metano comentadas anteriormente.

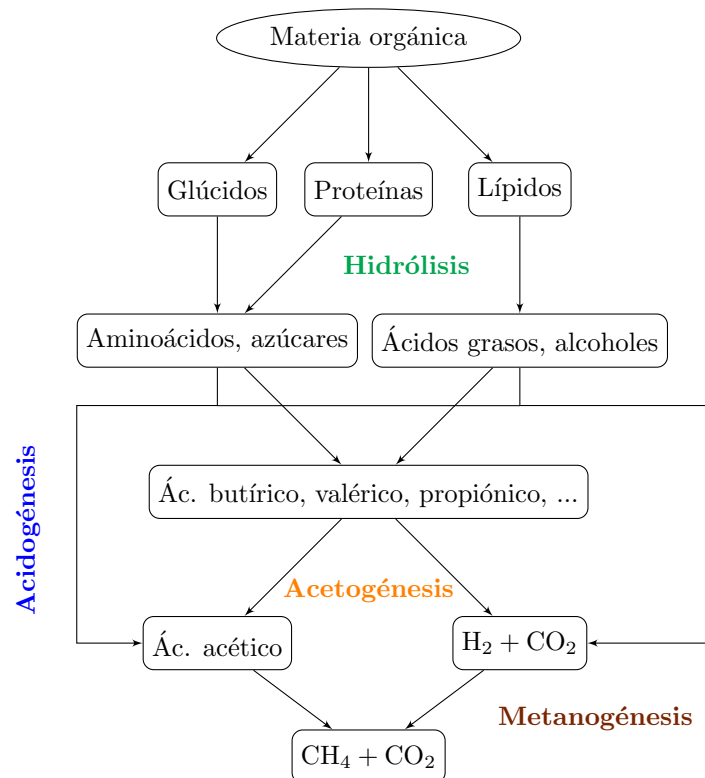


Figura 4.1: Etapas en la producción de metano a partir de residuos orgánicos.

4.3 Parámetros de operación y control

En la digestión anaerobia existen diversos factores que influyen decididamente en el proceso fermentativo. Además existen diferencias entre las condiciones ambientales óptimas de las bacterias encargadas de la hidrólisis y acidificación, y las condiciones de las bacterias metanogénicas. Los parámetros de funcionamiento y control que han de tenerse en cuenta para el correcto funcionamiento de un tratamiento anaerobio se describen a continuación.

4.3.1 Inóculo inicial. Fase de arranque

Para algunos sustratos orgánicos que carecen de microorganismos adecuados se necesita contar con un inóculo de bacterias anaerobias que lleven a cabo la degradación. Por otro lado, la baja velocidad de crecimiento de los microorganismos hace necesario utilizar un inóculo inicial que aporte la cantidad suficiente de bacterias.

Los inóculos más utilizados consisten en biomasa procedente de otro digestor, como fangos de digestores anaerobios que tratan residuos urbanos o ganaderos. Los microorganismos presentes deben aclimatarse a las nuevas condiciones de operación. Una concentración inicial del 5% suele ser suficiente para conseguir la activación de la primera etapa del proceso.

La puesta en marcha del reactor requiere trabajar inicialmente con velocidades de carga orgánica moderadas, ya que a la larga ofrece una mayor estabilidad.

4.3.2 Temperatura

La velocidad de reacción de los procesos biológicos dependen de la velocidad de crecimiento de los microorganismos responsables, que a su vez es dependiente de la temperatura. A mayor temperatura, aumenta la actividad metabólica de las bacterias, requiriéndose menor tiempo de retención para que se complete el proceso de fermentación. Atendiendo al intervalo de temperatura en el que actúan las bacterias, se definen tres rangos: psicofílico, mesofílico y termofílico. En la siguiente tabla se recogen los diferentes rangos de temperatura y su influencia en el tiempo de retención de la materia en el digestor [14].

Fermentación	Rango de temperatura (°C)	Tiempo de retención (días)
Psicofílica	15-25	> 30
Mesofílica	30-38	15-20
Termofílica	50-60	2-7

Tabla 4.3: Rangos de temperatura y tiempos de retención para la fermentación anaerobia.

La temperatura influye no solo en la actividad de los microorganismos, sino también en las constantes de equilibrio físico-químicas y bioquímicas. La solubilidad de los gases desciende al aumentar la temperatura, y por tanto desaparecen más rápido compuestos tóxicos para los microorganismos como el NH_3 , H_2S y H_2 . Una posible desventaja de este fenómeno es el descenso de la solubilidad del CO_2 , que implicará un aumento del pH. La solubilidad de la mayoría de las sales aumenta con la temperatura. Por otro lado, las sales orgánicas son más solubles a altas temperaturas, por lo que la materia orgánica es más accesible para los microorganismos, y aumenta la velocidad del proceso. Sin embargo, si se trata de compuestos tóxicos, al aumentar su solubilidad con la temperatura serán potencialmente más tóxicos. En cuanto a la viscosidad de los líquidos y semisólidos, disminuye al aumentar la temperatura, lo que implica menores requerimientos energéticos para la mezcla. Por lo tanto, la producción de

biogás en ausencia de inhibidores aumenta con la temperatura, puesto que aumenta la tasa de crecimiento de los microorganismos. La tasa de hidrólisis también aumenta con la temperatura.

Los valores de temperatura más utilizados en la digestión anaerobia de residuos están dentro del rango mesofílico, aunque hay cierta tendencia en los últimos años a pasar al rango termofílico, tanto para conseguir una mayor velocidad del proceso, como para mejorar la destrucción de organismos patógenos.

Una técnica interesante, especialmente en instalaciones ya existentes de digestión de lodos de depuradora, es la combinación de dos fases de digestión, una primera de alta carga en termofílico, para las etapas de hidrólisis y acidificación, y una segunda con menor carga en mesofílico, para la etapa metanogénica. Con esta combinación se aprovechan las ventajas del sistema termofílico (reducción de patógenos, menos problemas de formación de espumas) y se evitan posibles problemas de inestabilidad. Esta técnica será la que se estudie en el proyecto.

4.3.3 pH y alcalinidad

Para que el proceso se desarrolle de forma satisfactoria, el pH debe estar en torno a la neutralidad, presentando problemas graves si el pH baja por debajo de 6 o sube por encima de 8,3. Para la hidrólisis, el pH debe estar entre 7,2 a 7,4. El óptimo de las bacterias acidogénicas está entre 6,0 a 6,2, y el de las bacterias metanogénicas entre 6,5 a 7,5 [6].

El pH es un importante modulador del sistema puesto que influye en varios equilibrios químicos, pudiendo desplazarlos hacia la formación de una determinada componente que tenga influencia en el proceso. Su papel es fundamental en el equilibrio amonio – amoníaco, teniendo por tanto, una gran importancia en el proceso general, por ser el amoníaco libre un importante inhibidor de la fase metanogénica.

En función de la alcalinidad del medio, la bajada de pH será más o menos rápida. En residuos ganaderos, que presentan altas alcalinidades, la bajada de pH será poco importante incluso aunque se produzcan importantes acumulaciones de ácidos.

La alcalinidad es una medida de la capacidad tampón del medio. En el caso de biodigestores anaerobios, la alcalinidad corresponde a la suma de las concentraciones de ion carbonato y bicarbonato, expresado en mg/l de $CaCO_3$. Mantener un valor óptimo de alcalinidad en el digestor es muy importante, ya que amortigua (o tampona) los repentinos cambios de pH producidos por la generación de ácidos grasos volátiles. El valor de la alcalinidad del bicarbonato debe estar comprendido entre 1500 y 5000 mg/l de $CaCO_3$. La concentración de ácidos volátiles bajo condiciones estables suele estar entre 50 y 100 mg/l . Si se mantiene una relación constante ácidos volátiles/alcalinidad menor de 0,25, se asegura la capacidad tampón del sistema. Para mantener o aumentar la alcalinidad se pueden añadir reactivos como cal, carbonato sódico o bicarbonato sódico.

En cualquier caso, el pH no se considera una buena variable de control por resultar demasiado lenta: una vez detectada una variación importante del pH, el fracaso del sistema puede ser ya irreversible.

4.3.4 Nutrientes

El proceso anaerobio se caracteriza, frente a procesos aerobios, por los bajos requerimientos de nutrientes, debido fundamentalmente a los bajos índices de producción de biomasa. A pesar de ello, algunos elementos deben estar presentes en el digestor para asegurar el correcto funcionamiento de los microorganismos. Los principales nutrientes del sistema anaerobio son nitrógeno y fósforo, aunque también deben estar presentes en menores cantidades hierro,

cobalto, níquel, molibdeno, selenio, riboflavina y vitamina B12. Las necesidades de nitrógeno y fósforo en función de la concentración de carbono de la alimentación, debe oscilar entre 25-40:1 para C:N, y de 75-120/1 para C:P.

En general, los residuos ganaderos suministran una suficiente concentración de todos los nutrientes, siendo más común la presencia de problemas por exceso que por defecto.

4.3.5 Tiempo de retención hidráulico (TRH)

El TRH representa el tiempo que el sustrato introducido deberá permanecer en el reactor. Es un parámetro muy importante, que dependerá típicamente del tipo de reactor utilizado. En los sistemas de mezcla completa el tiempo de retención hidráulico coincide con el tiempo de retención de celular, es decir de la biomasa, por lo que el tiempo de retención deberá ser suficientemente largo para permitir el desarrollo de la población bacteriana. El tiempo de retención, junto con la velocidad de carga, determinada por el tipo de sustrato, son los principales parámetros de diseño, definiendo el volumen del digestor. Los tiempos de retención usuales tratando residuos ganaderos varían mucho según la fuente consultada y van de 10 a 30 días.

En la Figura 4.2 se indica la tendencia general de los índices de eliminación de materia orgánica (expresada en forma de sólidos volátiles, SV) y de producción específica de gas, por unidad de volumen de reactor, en función del tiempo de retención. Notar que existe un tiempo mínimo por debajo del cual el reactor no presenta actividad, que la eliminación de materia orgánica sigue una tendencia asintótica, con una eliminación completa a tiempo infinito, y una producción de gas por unidad de volumen de reactor con un máximo para un tiempo de retención correspondiente a una eliminación de sustrato entre el 40 y el 60%.

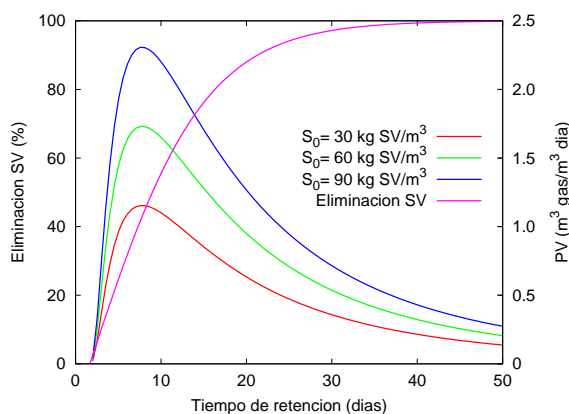


Figura 4.2: Producción volumétrica de gas para un reactor de mezcla completa.

Otro parámetro clave es el tiempo de retención celular (θ_c) que es el tiempo medio que una unidad de masa biológica es retenida en el sistema. La recirculación de una corriente concentrada hacia el inicio del sistema aumenta el θ_c en relación al TRH.

4.3.6 Presencia de tóxicos

Existen algunas sustancias capaces de actuar como tóxicas o inhibidoras del proceso anaerobio. Las más importantes son:

- Ácidos grasos volátiles (AGV)

La acumulación de AGV en el digester está relacionada con la disminución en la producción de biogás. Los AGV son los más importantes intermediarios del proceso anaerobio. Los ácidos a considerar son: fórmico, acético, propiónico, butírico y valérico, aunque los más abundantes son el ácido acético y el propiónico. No es útil hacer una determinación total de ácidos mediante valoración, por lo que se deben cuantificar de manera individual mediante cromatografía de gases. Ahring et al. concluyeron que concentraciones de ácidos grasos volátiles por debajo de 3000 mg acético/l, no producen ninguna disminución de la producción de metano [14].

- Nitrógeno amoniacal

Los residuos ganaderos contienen altas concentraciones de compuestos nitrogenados. Aunque el nitrógeno amoniacal es un importante nutriente para el crecimiento de los microorganismos, cuya carencia puede provocar el fracaso en la producción de gas, una concentración excesivamente alta del mismo puede limitar su crecimiento. Para concentraciones de amoníaco mayores de 1500 mg/l puede llegar a inhibir el proceso a pH mayores de 7, y a concentraciones mayores de 3000 mg/l se vuelve tóxico [15].

- Cationes y metales pesados

Diferentes metales llegan a ser tóxicos cuando alcanzan una cierta concentración en el sustrato. Hay que destacar que la presencia continuada de estas sustancias puede hacer que las bacterias se aclimaten y admitan niveles de tolerancia mayores. En la Tabla 4.4 se muestran las concentraciones de diversos cationes a partir de las cuales pueden inhibir el sistema [7].

Catión	Concentración inhibidora (mg/l)
Na	3500-5500
K	2500-4500
Ca	2500-4500
Mg	1000-1500

Tabla 4.4: Concentraciones inhibidoras de cationes.

4.4 Co-digestión

Los residuos urbanos e industriales suelen contener altas concentraciones de materia orgánica fácilmente degradable, por lo cual presentan un mayor potencial de producción de biogás que los residuos ganaderos, pudiendo llegar a 1000 m³ de biogás por tonelada de residuo. Sin embargo, estos residuos pueden presentar problemas en su digestión, como deficiencia en nutrientes necesarios para el desarrollo de los microorganismos, baja alcalinidad o excesivo contenido en sólidos [16].

Los residuos ganaderos, y en concreto los purines de cerdo, pueden ser una buena base para la co-digestión ya que generalmente presentan un contenido en agua más elevado que la mayoría de residuos industriales, una mayor capacidad tampón y aportan todos los nutrientes necesarios para el crecimiento de microorganismos anaerobios [17]. En la Tabla 4.5 se recogen

las principales características de mezclas entre residuos ganaderos, principalmente purín de cerdo y de vacuno, y diferentes tipos de residuos agroindustriales.

Cosustrato	Ventajas	Inconvenientes	Incremento de biogás¹ (%)	Referencias
Purín de cerdo y/o vacuno	Elevado contenido en agua, variedad de nutrientes	Espumas, sedimentos	-	[19]
Residuos de frutas	Disponibilidad de grandes cantidades	Acidificación	50-100 20-30% residuo	[11, 19]
Cultivos energéticos	Alto potencial de producción	Espumas poco biodegradables	300-400 60-85% cultivo	[19]
Residuos de matadero	Esterilización de los residuos en el proceso	En mesofílico, higienización previa	0-50 20-40% residuo	[19, 20]
Glicerina	Muy biodegradable, elevado contenido en carbono	Inhibición para concentraciones mayores del 100%	Hasta un 300% 10% glicerina	[19]

Tabla 4.5: Características de mezclas entre purines de cerdo y vacuno con diferentes cosustratos.

¹Con respecto a una digestión únicamente a base de purines.

4.4.1 Co-digestión de residuos ganaderos y residuos de la fabricación de biodiésel

La glicerina es un subproducto del proceso de fabricación del biodiésel cuya producción supera a la demanda para purificarla. Actualmente, una de las preocupaciones más importantes es como dar salida a este subproducto que está causando un gran impacto a nivel económico y medioambiental en la biorefinería industrial.

Una de las posibles aplicaciones para este residuo es la co-digestión anaeróbica con otros residuos orgánicos, con el objetivo de aumentar el potencial de biogás. La glicerina presenta un pH adecuado para la digestión anaerobia y además es muy biodegradable. Su elevado contenido en carbono permite aumentar la relación C:N en la mezcla, evitando fenómenos de inhibición debidos al nitrógeno.

La producción de biodiésel en la Unión Europea en el año 2010 fue de 9 millones de toneladas, de las cuales 1 millón correspondieron a España, siendo la capacidad de producción instalada a finales de 2010, de acuerdo con los datos del IDAE, de 4.318.400 toneladas (47 plantas) [1]. Por cada tonelada de biodiésel producido se generan 100 kg de glicerina, por lo que sólo en la Unión Europea se generaron 800.000 toneladas de glicerina en el año 2010, más que el total del consumo mundial, estimado en 500.000 tn [4].

Aunque existen algunas plantas a escala industrial que emplean este tipo de residuo como co-sustrato, los estudios son muy escasos. Sería necesario un estudio en profundidad del proceso, tanto en rango mesofílico como termofílico y empleando tanto purín de cerdo como de vacuno, para determinar las proporciones de glicerina que producen inhibición en cada caso.

5 Tipos de digestores

Existe en la actualidad un gran número de tecnologías adaptadas al tratamiento de residuos por digestión anaerobia. Se dividen principalmente en dos: digestores de biomasa adherida y digestores de biomasa suspendida.

Los primeros se caracterizan porque tienen en su interior un manto de material inerte que sirve de soporte a los microorganismos que van formando una capa de biomasa adherida, donde parte de los microorganismos quedan retenidos en los intersticios del manto. El flujo del influente a través estos intersticios genera la mezcla y el contacto entre el influente y los microorganismos produciendo la depuración.

En los digestores de biomasa suspendida los microorganismos se encuentran flotando, no están fijos a ninguna superficie. Este tipo de digestores son los más utilizados, por lo tanto nos centraremos en ellos. En la Tabla 5.1 se muestran las características más importantes de cada uno de ellos [11]. Éstos se representan además de forma esquemática en las Figuras 5.1, 5.2 y 5.3.

Tipo	Residuos	Alimentación	Agitación	Recir- culación	TRH (días)	Eficiencia ¹
Tanque	Sólidos	Discontinua	No	No	> 50	Baja
Mezcla completa	Ganaderos lodos de depuradora	Continua	Mecánica	No	15-30	Media
Contacto	Aguas residuales agrícolas	Continua	Mecánica	Sí	2-6	Media
Lecho expandido	Aguas residuales industriales	Continua	Automezclado	No	< 2	Alta
Dos fases	Alta concentración azúcares	Continua	Mecánica	Sí	< 15	Alta

Tabla 5.1: Características de los digestores de biomasa suspendida. ¹En la producción de biogás.

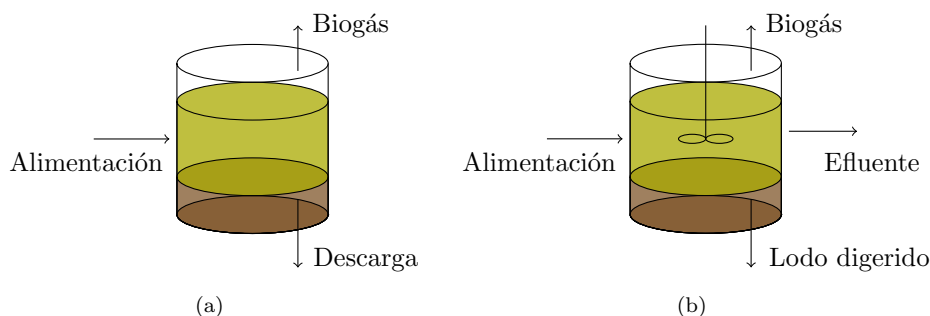
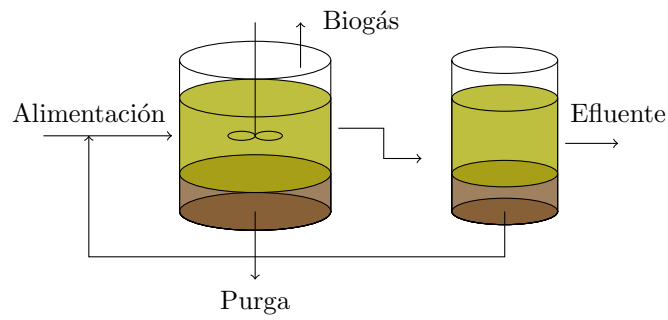
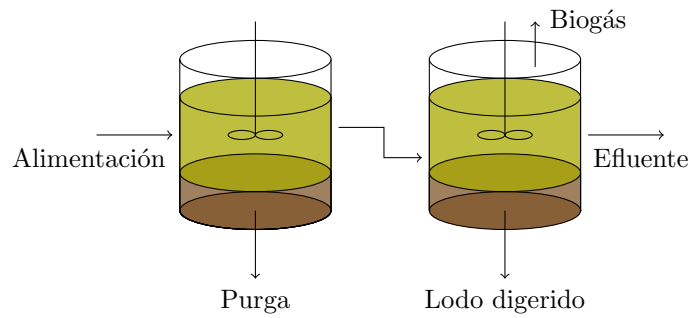


Figura 5.1: Tanque de almacenamiento (a) y reactor de mezcla completa (b).



(a)



(b)

Figura 5.2: Reactor de contacto (a) y reactor de dos fases (b).

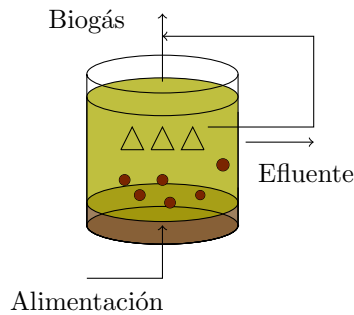


Figura 5.3: Reactor de lecho expandido

5.1 Digestores de dos fases

El digestor en dos fases está constituido por dos reactores en cada uno de los cuales se realiza una parte del proceso fermentativo (Figura 5.2(b)), y su objetivo es conseguir un tiempo de retención global inferior al correspondiente a un único reactor de mezcla completa. Esta separación de fases es muy interesante cuando las condiciones ambientales óptimas de las diferentes poblaciones bacterianas que intervienen en el proceso no son las mismas, de forma que se pueden favorecer ambas por separado. En estos sistemas, en el primer reactor ocurre la hidrólisis y acidogénesis de la materia orgánica compleja, mientras que en el segundo se lleva a cabo la acetogénesis y metanogénesis del material acidificado. La separación es de tipo cinético, controlando el tiempo de retención de cada reactor [3].

Se diseñan dos digestores separados para la acidogénesis y otro para la metanogénesis. Para el caso de la primera etapa, en la formación de ácido se tienen condiciones de pH bajo de 6 a 6,5 y tiempos de retención de sólidos bajos, para favorecer el crecimiento de bacterias acidogénicas

y a la vez la producción de ácido en el interior del digestor. Para la segunda etapa, la formación de metano, se tienen condiciones de pH de 6,5 a 7,5 con el fin de favorecer el crecimiento de bacterias metanogénicas las cuales convierten los ácidos a metano mejorando con una eficiencia alta la producción de biogás.

Se han desarrollado dos tipos de tecnologías, los sistemas en dos fases (two phase anaerobic digestion–2PAD) y en dos fases de temperatura (temperature-phased anaerobic digestion - TPAD). El proceso de digestión anaerobia en dos fases de temperatura (TPAD) comprende una etapa inicial termofílica, seguida por una etapa mesofílica. En el sistema de digestión en dos fases (2PAD) cualquiera de estas fases (ya sea la hidrólisis o la metanogénesis) puede ser llevada a cabo bajo temperatura mesofílica o termofílica.

La ventaja de este sistema es que las condiciones de cada reactor pueden ser las óptimas para cada grupo de bacterias. La desventaja de este sistema es que la velocidad de conversión total y la eficiencia global es determinada por la etapa de la hidrólisis y acidificación cuando el sustrato se halla en forma sólida o como material particulado.

6 Parámetros de un digestor anaerobio

6.1 Cinética del proceso

El principal proceso de tratamiento en continuo es el llamado digestor monoetapa, representado en la Figura 6.1. En la nomenclatura utilizada, Q_0 corresponde al caudal de entrada, medido generalmente en $m^3/\text{día}$, S_0 es la concentración de materia orgánica a la entrada, que por lo general se asimila a la demanda biológica de oxígeno, DBO_5 , soluble ($\text{mg O}_2/\text{l}$), S , corresponde a la concentración de materia orgánica a la salida del digestor ($\text{mg O}_2/\text{l}$), y X a la concentración de microorganismos en el digestor, que se asimila al valor de los sólidos suspendidos volátiles, SSV (mg/l).

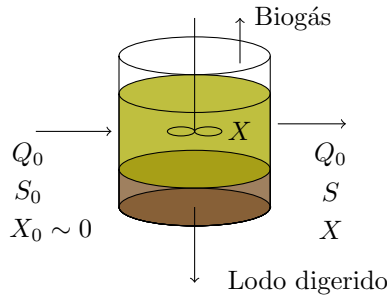


Figura 6.1: Esquema de un proceso anaerobio.

En condiciones ideales, el crecimiento de las poblaciones bacterianas sigue un crecimiento exponencial en el tiempo. En la práctica existen limitaciones al crecimiento, dadas por ejemplo, por la limitación del sustrato disponible o por la presencia de tóxicos. La ecuación de Monod describe la cinética del crecimiento microbiano, relacionando la velocidad específica de crecimiento microbiano con la concentración del sustrato:

$$\frac{1}{X} \frac{dX}{dt} = \mu = \mu_{\max} \frac{S}{k_s + S} \quad (6.1)$$

donde μ corresponde a la tasa de crecimiento específico, μ_{\max} a la tasa máxima de crecimiento específico, y k_s a la constante de saturación media (en mg DQO/l).

En esta ecuación se asume que sólo hay crecimiento bacteriano, sin embargo, los microorganismos tienen una demanda energética conocida como descomposición endógena. De esta manera, la velocidad de crecimiento neto de la biomasa activa es la suma del crecimiento y la descomposición, según la ecuación de Heukelekian:

$$\frac{dX}{dt} = Y \frac{dS}{dt} - k_d X \quad (6.2)$$

donde Y es la fracción del sustrato destinada al crecimiento celular y k_d la constante de velocidad de desaparición de microorganismos.

Como la eliminación de sustrato es lo que se busca en cualquier proceso de tratamiento biológico, la ecuación de Michaelis-Menten expresa la velocidad de utilización de sustrato:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k_m X S}{k_s + S} \quad (6.3)$$

siendo k_m la velocidad máxima de eliminación del sustrato.

Combinando las ecuaciones de Heukelekian y Michaelis-Menten y considerando tiempos finitos, se pueden obtener diferentes expresiones para calcular los parámetros de diseño.

Los coeficientes necesarios para el dimensionado de instalaciones se calculan por métodos experimentales, o bien se pueden utilizar datos bibliográficos. El valor de los coeficientes varía con la temperatura mediante la siguiente expresión [20]:

$$k_T = k_{20} (1,07)^{(T-20)} \quad (6.4)$$

donde T está en $^{\circ}C$ y K_{20} es el valor de KT para $20^{\circ}C$. Si este valor no es conocido, la relación puede ser generalizada:

$$k_T = k_{T^0} (1,07)^{(T-T^0)} \quad (6.5)$$

6.1.1 Tiempo de retención celular

El tiempo de retención celular, TRC o θ_c representa la relación entre la concentración de microorganismos y la variación de su concentración en función del tiempo. Se considera el tiempo que realmente permanecen en contacto los microorganismos con el residuo a tratar. Si no existe recirculación, coincide con el tiempo de retención hidráulico (TRH o θ_h) del digestor.

$$\frac{1}{\theta_c} = \frac{1}{X} \frac{dX}{dt} = Y \frac{k_m S}{k_s + S} - k_d \quad (6.6)$$

donde $Yk_m = \mu_{\max}$.

6.1.2 Concentración de microorganismos

La concentración de microorganismos a la salida del reactor, X , toma la forma:

$$X = \frac{\theta_c}{\theta_h} \frac{Y (S_0 - S)}{1 + k_d \theta_c} \quad (6.7)$$

6.1.3 Concentración de materia orgánica en el efluente

La concentración de materia orgánica que saldrá por el efluente, S , viene dada por la siguiente ecuación:

$$S = \frac{k_s (1 + k_d \theta_c)}{\theta_c (Yk_m - k_d) - 1} \quad (6.8)$$

6.2 Volumen del reactor

El volumen del biodigestor, V_{dig} , se determina a partir del tiempo de retención hidráulico, θ_h , y del caudal de la alimentación, Q , por medio de la siguiente relación:

$$V_{dig} = \theta_h Q \quad (6.9)$$

En el diseño de un digestor comercial, el principal parámetro a resolver es el volumen del reactor, ya que se conoce el caudal a alimentar y el tipo de sustrato que se va a introducir. En el caso de un digestor de laboratorio, el volumen viene fijado por cuestiones de espacio y económicas. De esta manera, conociendo el tipo de alimentación que se introducirá, la variable a determinar será la velocidad de carga del sistema.

6.3 Estimación del biogás generado en función de la DBO_L

La demanda biológica de oxígeno, DBO_L , se define como la cantidad de oxígeno disuelto que requieren los microorganismos para la oxidación aerobia de la materia orgánica biodegradable presente en el agua. Por lo tanto, midiendo esta demanda puede calcularse la cantidad de materia biodegradable que contiene un flujo. Se suele expresar en $mg\ O_2/l$. Para la determinación de la materia orgánica, es más frecuente realizar ensayos de la DBO_5 , que es la

demanda biológica de oxígeno hasta el quinto día, ya que la DBO total puede requerir hasta 20 días de ensayo. Ambas pueden relacionarse de la siguiente manera: $DBO_L = DBO_5/0,7$.

Se puede obtener relación entre la DBO_L del sustrato orgánico y el potencial de metano generable correlacionando sus ecuaciones de formulación. A partir del cálculo teórico, se puede deducir la cantidad de gas real que se genera en el digestor. Hay que tener en cuenta que parte de la materia orgánica se degrada a CO_2 y CH_4 , y otra parte se transforma en nuevos microorganismos. El volumen de metano se puede calcular a partir de la siguiente expresión [20]:

$$V_{CH_4} = 0,35 [(S_0 - S) Q - 1,42 P_x] \quad (6.10)$$

donde V_{CH_4} es el volumen de metano producido en condiciones normales, $0,35m^3$ es el volumen de CH_4 producido teóricamente en la estabilización de 1 kg de DBO_L , S_0 corresponde al DBO_L de la alimentación y S al del efluente, Q es el caudal, y P_x la masa de microorganismos producida diariamente. El factor 1,42 corresponde al factor de conversión de kg de microorganismos a DBO_L . La masa de microorganismos diaria que se genera en un digestor, P_x , se obtiene de multiplicar el caudal de salida, Q , por la concentración de microorganismos presente en el reactor, X .

6.4 Energía necesaria

El sistema de calentamiento es un aspecto importante de un digestor anaerobio. Mantener la temperatura dentro de un rango de $\pm 0,6^\circ C$ respecto la temperatura de diseño mejora la estabilidad del proceso, evitando choques térmicos [21].

Para calcular la energía necesaria que hay que aportar al sistema para mantener la temperatura deseada en los dos reactores se tiene que conocer el calor requerido para adecuar la temperatura de la alimentación a la del digestor y las pérdidas de calor que se producirán en cada reactor. La energía producida en la formación del metano es muy pequeña, por lo que se considerará nula.

6.4.1 Calor requerido para la alimentación

La cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de la alimentación hasta la de proceso se calcula por medio de la siguiente ecuación:

$$H_a = Q \rho_a c_p (T_{dig} - T_a) \quad (6.11)$$

donde H_a corresponde al calor requerido para incrementar la temperatura de la alimentación, Q al caudal de alimentación, ρ_a a la densidad de la alimentación, c_p al calor específico de la alimentación, T_{dig} a la temperatura en el digestor y T_a a la temperatura de la alimentación.

6.4.2 Calor requerido para suplir las pérdidas en el digestor

La cantidad de calor que es necesario suministrar al digestor para mantenerlo en una temperatura constante es calor cedido del recipiente por convección,

$$H_p = UA (T_{dig} - T_a) \quad (6.12)$$

donde,

$$UA = \left(\frac{\Delta r}{k A_{ml}} + \frac{1}{h A} \right)^{-1} \quad (6.13)$$

siendo Δr el espesor de la pared del recipiente, k el coeficiente de conductividad del material, h el coeficiente convectivo aire-material, A el área perpendicular al flujo de calor, y A_{ml} el área media logarítmica, que se define como

$$A_{ml} = \frac{A_{\text{ext}} - A_{\text{int}}}{\ln \frac{\phi_{\text{ext}}}{\phi_{\text{int}}}} \quad (6.14)$$

donde ϕ_{ext} y ϕ_{int} son los diámetros exterior e interior respectivamente.

6.5 Mezclado

La agitación de los reactores anaerobios tiene diversos objetivos, que se resumen en: homogeneizar el medio para conseguir valores uniformes de concentración y temperatura; poner en contacto el sustrato fresco con la población bacteriana; prevenir la formación de espumas, así como la sedimentación en el reactor; prevenir zonas muertas, que reducirían el volumen efectivo del reactor, e impedir que parte del sustrato original abandone el digestor sin entrar en contacto con los microorganismos.

La velocidad de agitación es un parámetro que puede influir en el desarrollo del proceso, siendo necesario un equilibrio entre la buena homogeneización y la correcta formación de agregados bacterianos. Basu y Leclerc demuestran que al pasar de 60 r.p.m. aumenta la eficiencia, llegando a no existir formación de espumas a 90 r.p.m [22].

7 Revisión bibliográfica de plantas de laboratorio

A continuación se reúne información sobre algunos experimentos realizados en plantas a escala de laboratorio sobre la digestión anaerobia en dos fases, con el objetivo de sacar conclusiones para el futuro diseño del biodigestor.

7.1 Codigestión anaerobia de subproductos de la industria cárnica con purines de cerdo y glicerina

En este trabajo se estudian los rendimientos de la codigestión anaerobia de subproductos de la industria cárnica (SPA) con purines de cerdo[25]. Los SPA son difíciles de digerir al tener una alta concentración de grasa y proteína, por lo que una estrategia de optimización es la codigestión con otros residuos como las deyecciones ganaderas. La digestión se desarrolla en dos reactores mesófilos con un TRH de 20 días cada uno y una VCO de 2 a 3 g DQO/l d. Se evaluaron distintas mezclas con purín de cerdo como residuo principal y con glicerina en la etapa final. En la siguiente tabla se resumen las producciones de biogás obtenidas para las distintas mezclas:

Parámetro	Producción de gas (l/digestor día)
Purín	0,22
Purín + SPA(2,5%)	0,47
Purín + SPA(2,5%) + Glicerina(5%)	0,64

Tabla 7.1: Producciones de biogás para diferentes mezclas.

De este proyecto se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- La adición de glicerina a la mezcla incrementa notablemente la producción de biogás y ajusta la relación C:N al valor recomendado de 35:1, ya que en el caso de los purines es del orden de 10:1.
- Las poblaciones bacterianas necesitan un período de adaptación antes de añadir cosustratos que hagan incrementar la concentración de nitrógeno amoniacal, por lo que habrá que diseñar una estrategia en la fase de arranque del digestor para la alimentación.
- En la fase hidrolítica se produce también biogás, por lo que el reactor acidogénico tendrá que disponer de salida de gases.
- El mezclado se realiza con agitadores de acero inoxidable, con una potencia de 1/8 HP, a una velocidad de 83 r.p.m.

7.2 Ensayos en discontinuo de codigestión anaerobia termofílica de purines de cerdo y lodos residuales de depuradora. Efecto del amonio

El objetivo del trabajo es el estudio de la digestión anaerobia termofílica de purines de cerdo, mediante una batería de reactores discontinuos de 250 ml a 49°C y diferentes diluciones, para evaluar el efecto de diferentes concentraciones de nitrógeno[26]. También se ha estudiado la codigestión de los purines con lodos procedentes de una estación depuradora. En la Tabla 8.2 aparecen la concentración de amonio en el reactor y el biogás acumulado para cada caso:

Parámetro	Purín(100%)	Purín(80%)	Purín(60%)	Purín + lodos(80/20)	Purín + lodos(60/40)
N-NH ₄ (mg/l)	3.090	2.391	2.271	1.302	949
Biogás acumulado (l)	0,321	0,345	0,62	0,593	0,902

Tabla 7.2: Amonio producido y biogás acumulado para las diferentes mezclas.

Se obtienen las siguientes conclusiones:

- El ensayo con un 100% de purín presenta menores producciones de biogás que las diluciones al 80 y 60% debido a los efectos inhibitorios del amonio. A concentraciones de amonio menores de 2.500 mg/l no se ve afectada la estabilidad del sistema, valor que concuerda con el obtenido por Ahring(1995)[15].
- La codigestión de los purines con los fangos mejoran el proceso al descender la concentración de amonio y aumentar la cantidad de biogás producido.
- Se comprueba la gran dificultad que representa conseguir la adecuada homogeneidad cuando se parte de un sustrato tan heterogéneo como el purín, con partículas de diferentes tamaños y composición. Ello obliga a repeticiones en los ensayos siempre que sea posible y a disponer de un tamiz para impedir que las partículas más grandes puedan obstruir los conductos.
- Los lodos utilizados proceden del colector de fangos de los espesadores de la planta depuradora.

7.3 Digestión anaerobia en dos fases. Solubilización de las partículas mediante recirculación del digerido

El propósito de este trabajo es el de estudiar la co-digestión de lodos de depuradoras con fracción orgánica de residuos sólidos urbanos, FORSU, en un sistema de dos fases (2PAD)[24]. Se estudia el comportamiento para diferentes tamaños de partícula, evaluando los efectos de la temperatura y de la corriente de recirculación. En un caso el sistema global opera a temperatura ambiente y en el otro la primera fase acidogénica se mantiene a esa temperatura y la segunda pasa a régimen termofílico. Se realiza una tabla resumen con los principales parámetros:

Parámetro		Caso 1	Caso 2
Volumen útil (l)	R. acidogénico	0,6	0,6
	R. metanogénico	1,75	0,8
Temperatura(°C)	R. acidogénico	22 - 25	22 - 25
	R. metanogénico	22 - 25	55
Recirculación (%)		60	42
Producción de biogás (l/l digester día)		1,0 - 1,4	2,6 - 3,2
TRH (días)		48	26

Tabla 7.3: Parámetros del funcionamiento de las dos configuraciones.

De este estudio obtengo las siguientes conclusiones:

- El volumen necesario del reactor para un sistema termofílico es menor que en mesofílico porque el tiempo de retención se reduce ya que se incrementa la actividad de los microorganismos.

- La recirculación es necesaria para lograr la solubilización cuando existen problemas con el tamaño de partícula. Se recircula el lodo digerido del segundo reactor al primero. En el régimen termofílico se puede reducir y así tratar mayores cantidades de residuo. La recirculación carece de sentido cuando el tamaño de partícula no es limitador de la hidrólisis, ya que disminuye el caudal a tratar.
- En el sistema termofílico se consiguieron mayores producciones de biogás y menores TRH. Además se logró que el sistema fuera estable a menores porcentajes de recirculación.

8 Diseño del biodigestor

8.1 Descripción de la planta. Diagrama de flujo

En este proyecto se pretende diseñar el biodigestor de manera que pueda ser empleado por las dos tecnologías del proceso de dos fases, la 2PAD y la TPAD.

El proceso de la planta se inicia con la recepción de los desechos orgánicos. Al estar los digestores diseñados para la obtención de biogás mediante co-digestión, se dispondrá de dos tanques para almacenar los residuos, y otro más donde serán mezclados en la proporción necesaria antes de ser introducidos al primer reactor. Para el caso en que el residuo tenga partículas grandes, similares a los diámetros de tubería, deberá pasar por una trituradora para reducir su tamaño.

Por medio de una bomba peristáltica se ingresa la mezcla al primer biodigestor, donde se produce el contacto del sustrato fresco con la mezcla reactiva y los microorganismos anaeróbicos. En este reactor tiene lugar las fases hidrolítica y acidogénica. En él se calienta y agita la mezcla. Éste comunica con el siguiente digestor por medio de un conducto y de una bomba peristáltica que impulsa el fluido. De la válvula de drenaje parte otra tubería para la purga y la recirculación. De la parte superior del reactor parte una manguera para la salida del gas.

En el segundo digestor se dan las fases acetogénica y metanogénica. Este reactor también calienta y agita la mezcla. De su zona superior parte un tubo con el biogás que comunica con el del primer digestor. En la parte inferior del tanque se encuentra el orificio de salida del digestato. Parte de él podrá ser recirculado por medio de una bomba, al primer o al segundo reactor, y otra parte será purgado.

El sistema ha sido diseñado para poder realizar diferentes combinaciones a la hora de recircular los lodos, según la posición de las válvulas que hay a lo largo del circuito. Así pues, las recirculaciones pueden ser sólo en el primer reactor, sólo en el segundo o recircular el lodo del segundo al primero.

De los dos digestores parten mangueras para la conducción del biogás. Éste se hace pasar por un contador de gas y por último se lleva a un quemador. El diagrama de flujo del proceso se muestra en la Figura 8.1. En la tabla 8.1 se define la nomenclatura empleada para los equipos y en la Tabla 8.2 la empleada para los flujos.

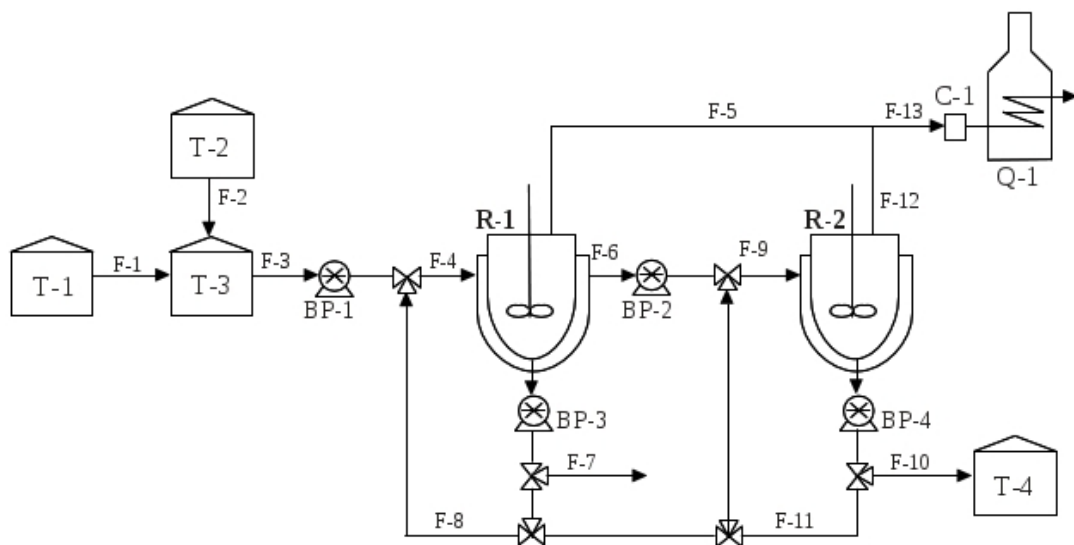


Figura 8.1: Diagrama de flujo de la planta.

Nomenclatura	Equipos
T-1	Tanque de almacenamiento de purín
T-2	Tanque de almacenamiento de otros residuos
T-3	Tanque de mezcla
T-4	Tanque de almacenamiento de digestato
BP	Bomba peristáltica
R-1	Reactor acidogénico
R-2	Reactor metanogénico
C-1	Contador de gas
Q-1	Quemador

Tabla 8.1: Nomenclatura de equipos.

Nomenclatura	Flujo
F-1	Purín de cerdo
F-2	Residuo orgánico a mezclar
F-3	Mezcla reactiva
F-4	Alimentación del primer reactor
F-5	Biogás producido en el primer digestor
F-6	Efluente del primer reactor
F-7	Purga del primer reactor
F-8	Flujo de recirculación del primer reactor
F-9	Alimentación del segundo reactor
F-10	Purga del segundo reactor
F-11	Flujo de recirculación del segundo reactor
F-12	Biogás producido en el segundo digestor
F-13	Biogás total producido

Tabla 8.2: Descripción del flujo.

8.2 Configuraciones de la recirculación

En las Figuras 8.2(a), 8.2(b) y 8.2(c) se muestran las diferentes posibilidades de recirculación que existen en la planta en función de la posición de las válvulas de tres vías que hay en el proceso.

8.3 Equipos y accesorios

Se han considerado dos alternativas para la realización de los digestores. En la primera se han seleccionado reactores comerciales para laboratorio y en la segunda los digestores han sido diseñados a partir de diferente material de laboratorio. Por otra parte, los demás elementos son comunes (tanques de almacenamiento, de mezcla, trituradora, etc).

8.3.1 Tanque de almacenamiento

Se necesitarán tres tanques de almacenamiento, uno para retener el purín de cerdo, otro para el cosustrato y un tercero para el almacenamiento del digestato. Se ha elegido un volumen menor al del tanque de mezcla, en este caso 10l. El modelo elegido tiene como referencia 7010 y es de la empresa Sunbox (Figura 8.3(a)).

8.3.2 Tanque de mezcla

Es un tanque de polietileno apto para almacenar líquidos químicos. La función que cumple es contener la materia orgánica a alimentar. El modelo elegido es un depósito dosificador de 31 litros de capacidad. En la parte superior tiene la opción de acoplar una válvula de presión, que será útil ya que la materia orgánica se irá degradando con el paso del tiempo. En su parte inferior tiene una salida donde se puede acoplar una bomba dosificadora. El modelo elegido es el V31 de la empresa Sunbox (Figura 8.3(b)).

8.3.3 Trituradora

La función que cumple la trituradora es la de disminuir el tamaño de las partículas vegetales para facilitar la digestión y el paso por los conductos. No es necesario que sea de gran potencia,

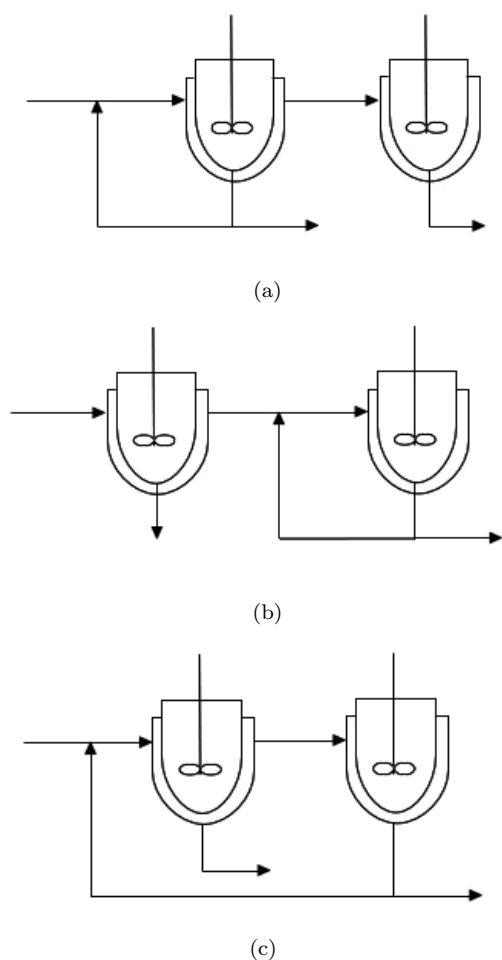


Figura 8.2: Recirculación del reactor acidogénico (a), del reactor metanogénico (b), y recirculación global (c).

porque los restos orgánicos no serán de gran tamaño, y debe ocupar poco espacio para trabajar sin problemas en el laboratorio. La trituradora elegida es una desmenuzadora de cuchillas Rapid AXT 2000 de marca Bosch con una potencia de 2.000 W, y una capacidad de corte de hasta 35 cm de diámetro (Figura 8.3(c)).

8.3.4 Bombas

Se necesitarán cuatro bombas peristálticas para el proceso. Su misión será la de proporcionar un caudal estable a los dos digestores. Como los reactores no son de un gran tamaño y los tiempos de residencia serán altos, las bombas deberán poder suministrar volúmenes bajos. La bomba elegida es de la marca Watson Marlow, modelo 120S/DV (Figura 8.4(a)), con velocidad variable capaz de suministrar caudales de 0,5 a 95 ml/min.

8.3.5 Contador de gas

Se ha seleccionado un contador de gas natural de la marca Actaris modelo G-4 7/8 (Figura 8.4(b)).

8.3.6 Quemador

El quemador se trata de un mechero Bunsen para gas natural, de la empresa Labopolis, referencia M01.0093.00 (Figura 8.4(c)).



(a)



(b)



(c)

Figura 8.3: Tanque de almacenamiento (a), tanques de mezcla (b), y trituradora (c).



(a)



(b)



(c)

Figura 8.4: Bomba (a), contador de gas (b), y quemador (c).

8.3.7 Biodigestor

En el biodigestor se introduce la materia orgánica y se producirá la digestión anaerobia. Para que opere de forma correcta, deberá ser hermético, con el fin de evitar la entrada de aire y fugas del biogás producido y tener un fácil acceso para su mantenimiento. Como los dos reactores operarán en régimen semicontinuo y el gas producido se medirá y llevará al quemador acto seguido, no hará falta tomar medidas para evitar una sobrepresión en los recipientes. El volumen seleccionado es de 2l para el reactor acidogénico y de 4l para el metanogénico, porque como se pudo ver en la revisión de plantas, el TRH necesario en la fase metanogénica es mayor que el de la acidogénica y por lo tanto el volumen requerido también lo será.

Reactores comerciales

Se han seleccionado dos reactores Parrinst, modelos 4532 y 4551 (Figuras 8.5(a) y 8.5(b)), de 2 y 4 litros de capacidad. Los dos reactores disponen de camisa térmica y agitación magnética.

El material con el que están fabricados es acero inoxidable T316, excelente para ácidos orgánicos como el acético. Los reactores se acoplan a un carro para facilitar su desplazamiento.

Reactores artesanales

Se ha seleccionado la empresa Pobel, fabricante de material de laboratorio, para suministrar los elementos necesarios para el diseño del reactor. Los digestores artesanales se basan en dos reactores cilíndricos de vidrio de fondo plano de 2 y 4 litros de capacidad, referencias 802018 y 802022 (Figura 8.7(b)). Las dimensiones de cada reactor se muestran en la Tabla 8.3.

Capacidad (l)	Φ_{boca} (mm)	Φ_{cuerpo} (mm)	Altura (mm)
2	100	105	350
4	100	160	340

Tabla 8.3: Dimensiones de los reactores artesanales.

Cada reactor lleva acoplado una tapa de 100 mm de diámetro, ref. 806056, coincidente con la boca de los dos reactores (Figura 8.6(c)). Las tapas son de 3 bocas, dos de ellas laterales, de 29 mm de paso cada una. En una boca lateral irá acoplado un adaptador con llave con salida de 10 mm, ref. 251941, por donde se introducirá la alimentación (Figura 8.6(b)). En la otra boca lateral irá un adaptador de termómetro, ref. 241851, con un termómetro para laboratorio de 300 mm, ref. 241420, suficiente para llegar hasta la mezcla. En la boca central se acopla un adaptador para entrada de gases, ref. 241044, con dos conductos de salida para el biogás producido y para el efluente (Figura 8.6(a)). Por la boca de salida del biogás se ajusta otro adaptador con llave con salida de 10 mm. Las tapas se cierran con una abrazadera de 100 mm de diámetro, ref. 807014. Además serán necesarios clips para la sujeción de cada unión cónica esmerilada, ref. CSEP 2932.

Los reactores son calentados y agitados por medio de un agitador magnético con calefacción, ref. AGIM 0300 (Figura 8.7(a)). Está dotado de un panel de mandos frontal con interruptores e indicadores luminosos, regulador electrónico de la temperatura desde +5°C hasta 380°C y regulador de velocidad de 60 a 1.500 rpm.

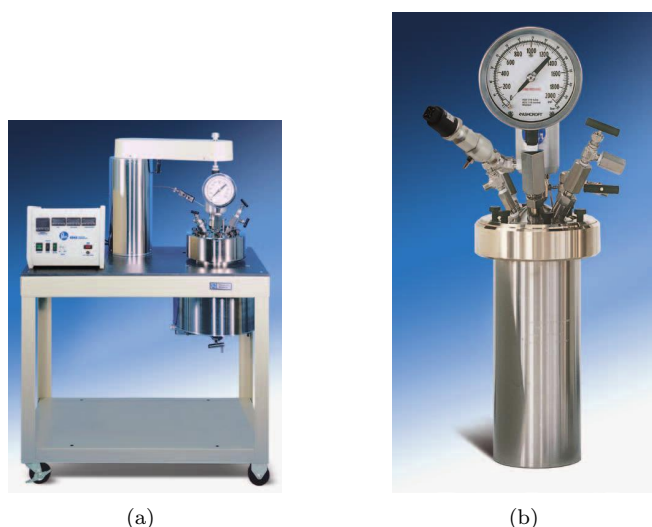


Figura 8.5: Reactores comerciales. Carro con reactor (a) y reactor (b).

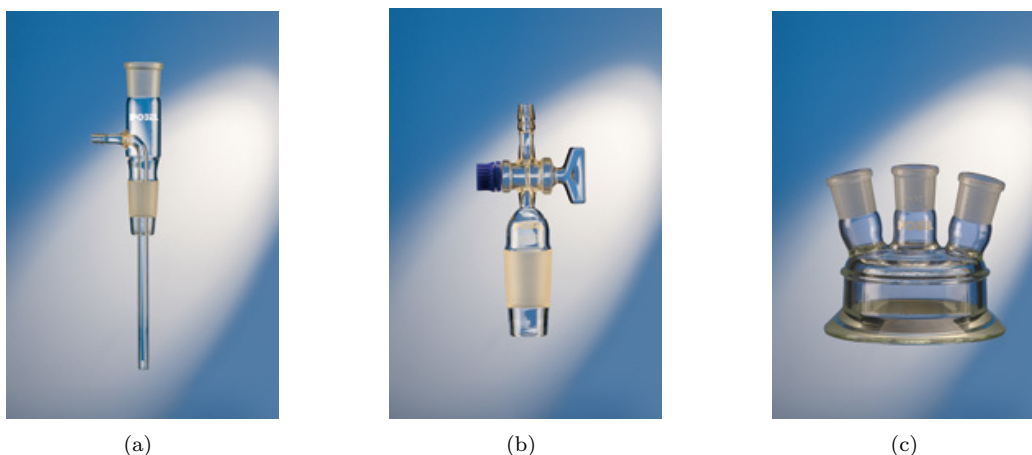


Figura 8.6: Componentes del reactor artesanal: adaptador de gases (a), adaptador con llave (b), y tapa del reactor (c).

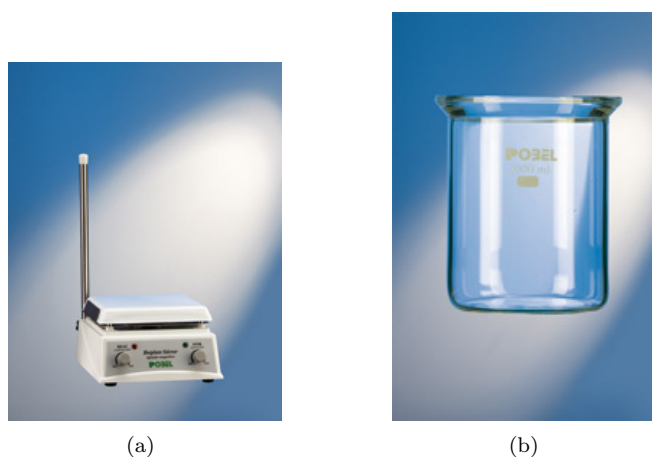


Figura 8.7: Componentes del reactor artesanal: agitador magnético (a) y reactor cilíndrico (b).

8.3.8 Tuberías, válvulas y reductores

Se necesitan 6 válvulas en T para todo el sistema. Éstas son necesarias para realizar las diferentes combinaciones de recirculación y purga. Se seleccionan de la marca Burkle, con referencia 8610-0001. Las mangueras que se emplearán en el sistema dependerán del tipo de reactor empleado.

Reactores comerciales

Serán necesarias tres tipos diferentes de mangueras debido a los distintos diámetros de las válvulas de entrada y de drenaje de los reactores y al diámetro requerido de las bombas. El reactor de 2l tiene una válvula de conexión de 1/8" y una de drenaje de 3/8". El reactor de 3,75l tiene una válvula de conexión de 1/4" y una de drenaje de 3/8". La bomba seleccionada acepta diámetros de manguera de hasta 1/5", pudiéndose emplear mangueras de 1/8". Se eligen tuberías de silicona por ser químicamente resistentes y soportar altas temperaturas. La empresa seleccionada ha sido Watson Marlow. Las siguientes referencias son para los diámetros 1/8", 1/4" y 3/8" respectivamente: 913.A032.016 , 913.A064.016 y 913.A096.024.

Serán necesarios dos reductores en la instalación. La marca seleccionada es Burkle. Los

reductores se colocarán entre la salida del drenaje y la entrada a las bombas. Tienen que reducir el diámetro de la manguera de 3/8" a 1/8". La referencia es 8703-0408.

Reactores artesanales

En este caso sólo será necesario un tipo de manguera ya que todas las entradas y salidas del reactor tienen un diámetro de 10 mm. Se elige de silicona como en el caso anterior. La marca seleccionada es Burkle. La referencia es 8803-1015.

8.3.9 Tamiz

El purín es un sustrato muy heterogéneo en cuanto a tamaños de partícula se refiere, por ello es necesario disponer de un tamiz para impedir el paso de las partículas más grandes que puedan obstruir los conductos. Éste deberá ser mayor que la boca del tanque de mezcla para poder apoyarlo sobre él. El recipiente seleccionado tiene un diámetro de boca de 300 mm. Además su luz de malla deberá ser menor que el diámetro de manguera más reducido, es decir 1/8".

Se ha seleccionado un tamiz de la marca Labopolis, de 400 mm de diámetro y una luz de malla de 3,15 mm. La referencia es TM400/003150 (Figura 8.8(a)).

8.3.10 Sistema de respaldo eléctrico

Utilizando un sistema de alimentación ininterrumpida, SAI, se asegura el funcionamiento del sistema aunque se produzca la caída del suministro eléctrico. Durante el suministro normal de la red eléctrica toma parte de la corriente para cargar sus baterías internas y deja pasar el resto de energía. Tras detectar una caída de la corriente en la red, proporciona 220 voltios en su salida a partir de la energía previamente almacenada. Para elegir un SAI hay que tener en cuenta que la potencia consumida del sistema debe ser menor que la nominal del propio SAI.

Reactores comerciales

Sumando las potencias máximas de salida de las bombas, 24W cada una, y de los reactores, 1.500W para el reactor de 2l y 2.250W para el de 4l, nos da un total de 3.846W. Se selecciona un SAI con 4.200W de capacidad, del fabricante Phasac, modelo PH 9260.

Reactores artesanales

Para el digestor artesanal, la suma de las potencias máximas de salida de las bombas y de los agitadores magnéticos, 500W cada uno, da un total de 1.096W. Se selecciona un SAI con 1.200W de capacidad, del fabricante Voltronic, modelo Arista 2000. (Figura 8.8(b)).



(a)



(b)

Figura 8.8: Tamiz (a) y SAI (b).

9 Metodología. Ejemplo de operación

9.1 Fase de puesta en marcha

9.1.1 Inóculo

En la puesta en marcha del sistema es necesario contar con un inóculo de bacterias anaerobias que lleven a cabo la degradación. Se puede utilizar como inóculo lodos de depuradora. Éstos se pueden recoger de la Estación Depuradora de Aguas Residuales de La Cartuja (Zaragoza). En sus digestores se produce la estabilización, vía anaerobia, de los fangos, a una temperatura de 35°C.

En el caso de adoptar un sistema donde uno de los reactores opere en régimen termofílico, el arranque puede llevarse a cabo incrementando la temperatura en un solo paso. Bousková et al. [35] confirmaron que la mejor estrategia de arranque de los sistemas termofílicos a partir de inóculo mesofílico es el incremento directo de la temperatura, en contraposición con la estrategia de incrementos escalonados de temperatura. Es preferible el incremento brusco de temperatura, puesto que favorece la generación de verdaderos termófilos, en lugar de la aparición de organismos mesofílicos termotolerantes.

9.1.2 Alimentación

Para una mejor adaptabilidad del inóculo, la alimentación del sistema se inicia dos días después de comenzar a calentar el inóculo. En estos dos días se mide el pH y la temperatura para determinar la adecuación de los microorganismos al sistema. Después, la alimentación va variando, comenzando con una mezcla de lodos sin digerir y digeridos. Las muestras de fango fresco se obtienen de la cámara de mezcla de fangos espesados de la Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR). Se colectan con una frecuencia no mayor a 4 días, pues un periodo mayor entre muestreo acarrearía un descenso en el pH y un cambio en las características de sedimentación desfavorables al sistema [30].

Una vez cargados los reactores, se inicia el proceso de transferencia del reactor acidogénico al metanogénico con un determinado caudal. Es recomendable empezar con un caudal bajo e ir incrementándolo hasta conseguir el TRH deseado, por ejemplo comenzar con un TRH el doble de lo diseñado. Si se produce un descenso en la producción de biogás en la fase metanogénica es que dicho reactor carece de suficiente sustrato, por lo que se deberá incrementar el flujo. El TRH del reactor acidogénico también deberá ser mayor al diseñado, por lo que el caudal que entre al sistema será menor. Con esto se consigue una VCO menor, permitiendo a los microorganismos una mayor capacidad de adaptación.

9.1.3 Evolución de la alimentación

Se ponen los dos rectores a digerir, con agitación y a la temperatura definitiva, hasta conseguir una producción de gas estable, momento a partir del cual se comienza a alimentar con la mezcla de purín y residuo. Paulatinamente se va sustituyendo parte de los lodos por la mezcla, hasta llegar al momento considerado como inicio del experimento, en que se trata sólo la mezcla. Una secuencia de cambios de la alimentación puede ser como muestra la Figura 9.1.

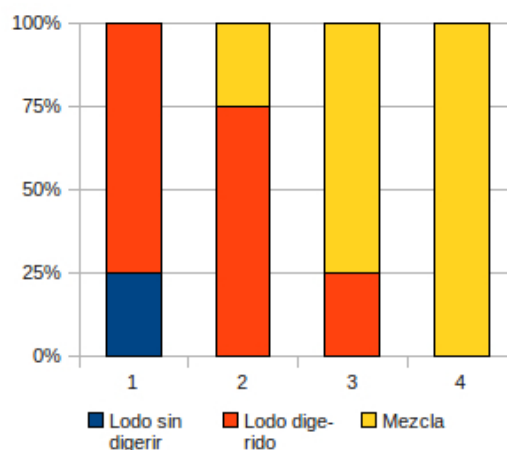


Figura 9.1: Evolución de la composición durante la puesta en marcha

En la fase 1, la alimentación consta de lodo digerido (75%) y sin digerir (25%), hasta que se consiga una producción de biogás estable. El TRH de los dos reactores es el doble que el diseñado. Una vez conseguido se pasa a la fase 2, sustituyendo el lodo sin digerir por la mezcla de purín y residuo orgánico, pero manteniendo el mismo TRH. Cuando vuelva a estabilizarse el biogás producido pasamos a la fase 3, donde se intercambian las proporciones del lodo y de la mezcla, pasando ésta a constituir el 75% de la alimentación, reduciendo a su vez el TRH de los dos reactores hasta el deseado. Cuando el sistema sea estable se termina la puesta en marcha, pasando a la fase 4 o fase experimental.

El purín que se utiliza durante la puesta en marcha y a lo largo de todo el experimento procede de una granja de la zona. Se recoge una vez al mes ya que es muy importante no almacenarlo demasiado tiempo, pues decae muy deprisa la productividad de biogás, al producirse fermentaciones espontáneas. La procedencia del cosustrato con el que se mezcla el purín dependerá del tipo de residuo elegido. En el caso de residuos agrícolas se eliminan los elementos de mayor dureza y se cortan los trozos más grandes reduciéndolos con la trituradora hasta obtener diámetros de entre 3 y 5 mm, que puedan pasar por los conductos. Como recordatorio, las mangueras tienen un diámetro de paso de 10 mm. El purín y los restos orgánicos se depositan en tanques de almacenamiento diferentes, así se podrá variar la proporción de cada uno en la alimentación.

9.1.4 Análisis

Además de controlar el caudal de biogás producido se deberá realizar una caracterización del influente una vez por semana, realizando análisis de ST, SV, DQO y relación C:N. Esto permitirá conocer con los ST y SV la VCO que se está introduciendo, realizar comparaciones entre el biogás producido y el estimado gracias a la DQO y conocer si la proporción C:N es la adecuada.

Si queremos una baja VCO inicial, se puede conseguir diluyendo la mezcla con agua o incrementando la proporción de purín en la mezcla, ya que posee un menor porcentaje de ST que otros residuos orgánicos. Hay que tener en cuenta que al incrementar la concentración de SV en el sustrato se consigue una reducción en el pH, y esta reducción puede provocar la inhibición de la reacción metanogénica.

Para conocer el rendimiento en la producción de biogás, comparamos el volumen de biogás realmente producido con el estimado, midiendo la DQO a la entrada y a la salida de cada reactor.

Si la relación C:N está por debajo del óptimo, esto es alrededor de 35:1, se puede incrementar reduciendo la proporción de purín en la mezcla o añadiendo paja o glicerina al cosustrato.

9.2 Fase experimental

La fase de experimentación se considera desde el momento en que el sistema es alimentado exclusivamente con la mezcla de purín y de cosustrato con las condiciones diseñadas. Los pasos a realizar son:

1. Fijar un TRH para los dos reactores

Conociendo los volúmenes de los reactores calcularemos los caudales necesarios que hay que suministrar. Según el porcentaje de recirculación y la configuración que se ha seleccionado, obtendremos los caudales de recirculación y purga necesarios en cada reactor.

2. Fijar una concentración de ST en los reactores

El sistema de dos fases puede operar en alta carga, por lo que la concentración de ST en los reactores debe ser de al menos 22 g/l [30].

9.2.1 Cálculo de las cantidades a introducir de cada sustrato

Para calcular las cantidades que hay que introducir de cada sustrato al reactor se emplean dos condiciones. La primera es la concentración de ST fijada y la otra es la relación C:N óptima. Para conseguir una determinada concentración de ST en el reactor habrá que diluir los dos sustratos con agua. Para calcular la relación C:N se realiza una media ponderada de las relaciones de los sustratos. Así quedarán:

$$[ST]_{\text{reactor}} = \frac{m_{\text{purin}} \cdot \%ST_{\text{purin}} + m_{\text{sustrato}} \cdot \%ST_{\text{sustrato}}}{100 \cdot l} \quad (9.1)$$

$$C : N = \frac{m_{\text{purin}} \cdot C : N_{\text{purin}} + m_{\text{sustrato}} \cdot C : N_{\text{sustrato}}}{m_T} \quad (9.2)$$

siendo m_{purin} , m_{sustrato} y m_T las masas del purín, sustrato y la masa total respectivamente.

9.2.2 Cálculo de la VCO

Conociendo el caudal Q_0 , la concentración de ST en la alimentación y las proporciones de cada sustrato, hallaremos la VCO mediante la expresión:

$$VCO = \frac{[SV]_{\text{alim}} Q_0}{V_{\text{reactor}}} \quad (9.3)$$

La concentración de SV en la alimentación será una media ponderada de las concentraciones de SV de los sustratos. Gracias a los análisis realizados de SV de la alimentación conoceremos las variaciones de la VCO que se pueden producir y si puede llegar a existir una sobrecarga en el sistema.

9.2.3 Estimación del biogás generado

Para obtener la cantidad de biogás generado aplicamos la ecuación (6.10) de estimación de biogás producido de Metcalf y Eddy [21],

$$V_{\text{CH}_4} = 0,35 [(S_0 - S) Q - 1,42 P_x] \quad (9.4)$$

El volumen de gas generado dependerá del tipo de alimentación que se introduzca, de la cantidad de sustrato eliminado, del caudal introducido y de la masa de microorganismos producidos diariamente.

9.3 Ejemplo de operación

En este apartado se realizan los cálculos necesarios para tratar un tipo de alimentación dada fijando un TRH, una temperatura de operación y un porcentaje de recirculación. Los valores a calcular son los caudales de alimentación a los dos reactores, las cantidades a suministrar de cada sustrato, la VCO y la energía necesaria para mantener en funcionamiento el sistema. Por último, se estima el biogás que se producirá en esas condiciones. Supongo que el proceso se efectúa con la tecnología TPAD, es decir, en dos fases de temperatura. La primera fase acidogénica se desarrolla bajo temperatura termofílica, y la segunda metanogénica bajo temperatura mesofílica. La alimentación se compone de purín de cerdo y residuos de fruta, y se añade glicerina para compensar la relación C:N. Se fijan unos TRH de 2 días para el reactor acidogénico y de 10 días para el metanogénico. La concentración de ST en los reactores debe estar entre 22 g/l y 28 g/l para que se desarrolle en alta carga. Por último, quiero que la relación C:N sea de 35:1, dado que es la proporción óptima.

9.3.1 Caudal de alimentación

Conociendo el volumen de cada digestor y sus TRH, aplicando la ecuación de determinación del volumen del tanque 6.9, obtenemos los valores mostrados en la Tabla 9.1.

Reactor	Volumen (l)	TRH (días)	Caudal (l/día)
Acidogénico	2	2	1
Metanogénico	4	10	0,4

Tabla 9.1: Caudales de entrada a los reactores.

9.3.2 Recirculación

En un sistema en serie, para conseguir diferentes caudales a tratar en cada reactor es necesario purgar y/o recircular los lodos. La recirculación tiene como ventajas adaptar la alimentación a las condiciones del reactor, evitando cambios bruscos de temperatura o pH, y mejorar la estabilidad del sistema. Como inconveniente presenta la disminución del caudal a tratar. Se define el porcentaje de recirculación como:

$$\%R = 100 \frac{R}{A} \quad (9.5)$$

donde R es el caudal de recirculación y A el de alimentación al reactor.

En el trabajo analizado se realiza una recirculación de los lodos en el reactor metanogénico, como se indica en la Figura 9.2. Esto tiene como ventaja el poder tratar un mayor caudal de residuos en comparación con otras configuraciones de recirculación, además se consigue aumentar el tiempo de retención de los lodos del reactor metanogénico, lo que hará que aumente la velocidad de consumo de sustrato, y por lo tanto la producción de biogás.

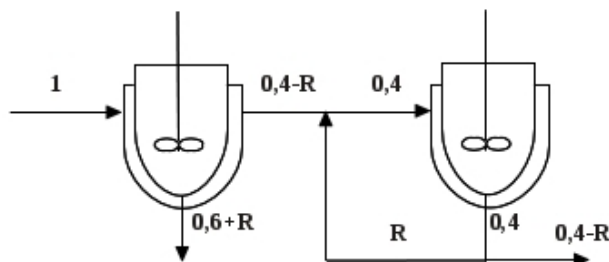


Figura 9.2: Caudales de las corrientes de diseño.

9.3.3 Cantidades a suministrar de cada sustrato en la alimentación

Para calcular las cantidades a suministrar de cada sustrato primero debemos conocer sus propiedades, que se muestran en la Tabla .

Residuo	ST (%)	SV (% de ST)	C:N	DQO gO_2/kg
Purín de cerdo	3	80	10 : 1	82,5
Residuos de fruta	15	75	35 : 1	480
Glicerina	97	92	2100 : 1	1697

Tabla 9.2: Propiedades de los sustratos.

Podemos observar cómo la relación C:N de la mezcla purín más fruta va a resultar insuficiente para alcanzar la proporción de 35:1 fijada, debido al mayor contenido en nitrógeno del purín. Por ello tendremos que añadir glicerina a la mezcla, que tiene una relación C:N de 2.100:1, lo que hará que la concentración de ST en el reactor varíe, ya que la glicerina tiene un 97,4% de ST. Las expresiones (9.1) y (9.2) quedan:

$$[ST]_{\text{reactor}} = \frac{m_{\text{purin}} \cdot \%ST_{\text{purin}} + m_{\text{fruta}} \cdot \%ST_{\text{fruta}} + m_{\text{glicerina}} \cdot \%ST_{\text{glicerina}}}{100 \cdot l} \quad (9.6)$$

$$[C : N] = \frac{m_{\text{purin}} \cdot C : N_{\text{purin}} + m_{\text{fruta}} \cdot C : N_{\text{fruta}} + m_{\text{glicerina}} \cdot C : N_{\text{glicerina}}}{100 \cdot l} \quad (9.7)$$

Contamos con dos ecuaciones con tres incógnitas, que son las cantidades de cada compuesto que vamos a añadir, por lo que habrá que fijar una de las variables. Ésta será la cantidad de purín. Definiendo a , b y c como las cantidades de purín, fruta y glicerina respectivamente y tomando para los ST del reactor 22 g/l y para la relación C:N el valor de 35:1,

$$22 = 0,03a + 0,15b + 0,97c \quad (9.8)$$

$$35 = \frac{10a + 35b + 2100c}{a + b + c} \quad (9.9)$$

que resolviendo queda

$$b = \frac{22 - 0,042a}{0,15}, \quad c = \frac{25}{2065}a \quad (9.10)$$

Tenemos un límite en la cantidad que podemos suministrar de purín por litro de mezcla si queremos añadir la pulpa y es:

$$22 - 0,042a = 0 \rightarrow a = 524g \quad (9.11)$$

Si queremos una proporción determinada de purín en la mezcla, por ejemplo del 85%, las cantidades a suministrar de cada sustrato por litro serán:

$$0,85 = \frac{a}{a + b + c} \quad (9.12)$$

Residuo	Cantidad (g)
Purín	330
Pulpa de pera	54
Glicerina	4

Tabla 9.3: Cantidades a suministrar para una concentración de purín del 85%.

Considerando la densidad del purín y de la pulpa como 1000 g/l y la de la glicerina 1260 g/l, el volumen de agua a añadir para conseguir un litro de mezcla será:

$$V_{\text{agua}} = 1 - \left(\frac{330}{1000} + \frac{54}{1000} + \frac{4}{1260} \right) = 0,61l \quad (9.13)$$

9.3.4 Velocidad de carga orgánica

Para calcular las velocidades de carga orgánica (VCO) de cada reactor debemos conocer las concentraciones de SV a la entrada de cada uno de ellos. En el primero lo hallamos como la suma de los SV de cada sustrato, multiplicando las cantidades por los porcentajes en SV de cada sustrato según la Tabla 9.2. En el reactor metanogénico lo estimamos a partir del porcentaje de eliminación de SV del reactor acidogénico del trabajo de Cisneros Ortiz [27], cuyo valor es el 17%.

Para el reactor acidogénico,

$$[SV]_{\text{alim}} = 330 \cdot 0,03 \cdot 0,8 + 54 \cdot 0,15 \cdot 0,75 + 4 \cdot 0,97 \cdot 0,92 = 10,4 \text{ g de SV/l} \quad (9.14)$$

$$VCO = \frac{10,4 \cdot 1}{2} = 5,2 \text{ g de SV/l}_{\text{reactor}} \cdot d \quad (9.15)$$

Para el metanogénico

$$[SV]_{\text{alim}} = 10,4 \cdot 0,87 = 9,1 \text{ g de SV/l} \quad (9.16)$$

$$VCO = \frac{9,1 \cdot 0,4}{4} = 0,9 \text{ g de SV/l}_{\text{reactor}} \cdot d \quad (9.17)$$

Estas VCO están en consonancia con las aparecidas en el trabajo de Palatsi J. [25], donde en el reactor acidogénico se introducen velocidades de 2 – 3 g SV/l reactor por día.

9.3.5 Biogás generado

La cantidad de materia orgánica eliminada en cada reactor la estimo de forma teórica y experimental. De esta manera se obtendrán dos cantidades de biogás diferentes.

Biogás teórico

La concentración de materia orgánica a la entrada del primer reactor, S_0 , se considera igual a la DQO de la alimentación. En el reactor acidogénico, la DQO de entrada se calcula como la suma de las DQO de cada sustrato:

$$[S]_0 = m_{\text{purin}} \cdot \%DQO_{\text{purin}} + m_{\text{fruta}} \cdot \%DQO_{\text{fruta}} + m_{\text{glicerina}} \cdot \%DQO_{\text{glicerina}} \quad (9.18)$$

$$S_0 = 82,5 \cdot 0,330 + 480,7 \cdot 0,054 + 1697 \cdot 0,004 = 60 \text{ g O}_2/l \quad (9.19)$$

Para el reactor metanogénico, este parámetro es una media ponderada entre la concentración de salida del primer reactor y la concentración de la recirculación, es decir:

$$S_0 = \frac{S_s Q_s + S Q_r}{Q_s + Q_r} \quad (9.20)$$

donde S_s es la concentración de sustrato a la salida del primer reactor, Q_s el caudal de entrada al sistema, es decir, el caudal de salida del primer reactor, y Q_r , el caudal de reciclo. Finalmente, la cantidad de materia orgánica, S , que sale de cada reactor se calcula a partir de la expresión (6.8).

La concentración de la biomasa que accede al segundo reactor es de nuevo una media ponderada, que, debido a la recirculación, se calcula de la siguiente manera:

$$X_0 = \frac{X_s Q_s + X Q_r}{Q_s + Q_r} \quad (9.21)$$

siendo $X_s = 0$ la concentración de microorganismos metanogénicos del primer reactor y X la concentración de microorganismos metanogénicos en el segundo reactor, que se obtiene a partir de la expresión (6.7).

Por otro lado, la cantidad diaria de biomasa generada, P_x , será el producto del caudal diario entrante y de la diferencia entre la biomasa que sale y la biomasa que entra.

El tiempo de retención celular, θ_c , coincide con el θ_h en el primer reactor porque no existe recirculación. En el segundo reactor hay que realizar un balance de masa a la biomasa para determinar θ_c ,

$$Q_S X_s + V \frac{dX}{dt} = Q_p X \quad (9.22)$$

siendo V el volumen del reactor metanogénico, dX/dt la velocidad de producción de microorganismos metanogénicos y Q_p el caudal de purga, que coincide con el caudal de entrada al sistema. Considerando que la concentración de organismos metanogénicos a la salida del reactor acidogénico es despreciable, $X_s = 0$, y sustituyendo en dX/dt la ecuación de Heukelekian (6.2), queda:

$$\frac{\mu_m S}{k_s + S} - k_d = \frac{Q_s}{V} \quad (9.23)$$

con lo que

$$\frac{1}{\theta_c} = \frac{Q_s}{V} \quad (9.24)$$

Suponiendo una recirculación del 40%, el caudal de entrada al sistema Q_S será de 0,24 l/d, y por tanto el θ_c del segundo reactor será de 16,7 días.

Los coeficientes cinéticos para cada una de las dos fases aparecen en la Tabla 9.4, adaptada a partir de [29]. La temperatura de referencia era de 35°C, por lo que para el reactor acidogénico se han calculado considerando su variación según la temperatura por la expresión (6.5).

Bacterias	$\mu_m (d^{-1})$	$Y (g \text{ de SSV}/g \text{ de DQO})$	$k_s (g \text{ de DQO}/l)$	$k_d (d^{-1})$
Acidogénicas	7,2	0,17	0,6	6,7
Metanogénicas	3,4	0,05	0,4	0,04

Tabla 9.4: Coeficientes cinéticos para cada tipo de bacterias.

La concentración de sustrato a la entrada y salida de cada reactor, S_0 y S , la concentración de biomasa, X , la cantidad de biomasa producida diariamente, P_x , y el volumen de biogás producido, V_{CH_4} , de los dos reactores se presentan en la Tabla 9.5. De acuerdo con dichos valores el volumen total de biogás estimado teóricamente es de 9,3 l/d. Como el volumen total de los dos reactores es de 6 l, la producción diaria por unidad de volumen es de 1,6 l/d · l_d⁻¹g.

Reactor	Acidogénico	Metanogénico
S_0 (g de DQO/l)	60	25,6
S (g de DQO/l)	42,7	$12,1 \cdot 10^{-3}$
X_0 (g de SSV/l)	0	0,51
X (g de SSV/l)	0,21	1,28
Q (l/d)	1	0,4
P_X (g de SSV/d)	0,21	0,31
V_{CH_4} (l/d)	5,9	3,4

Tabla 9.5: Valores obtenidos teóricamente en los dos reactores.

Biogás experimental

Para estimar el biogás producido de manera experimental me baso en los porcentajes de eliminación de DQO del estudio de codigestión en dos fases realizado en la tesis de Montes Carmona [30]. Las principales características se muestran en la Tabla 9.6.

Reactor	V (l)	T_a (°C)	TRH (días)	%DQO _{eliminada}
Acidogénico	100	20	7,5	28,9
Metanogénico	100	35	25	45,6

Tabla 9.6: Principales características del estudio.

Las principales diferencias con mi proyecto son la temperatura de la fase ácida y los tiempos de retención. La menor temperatura de la fase ácida hará que se desarrollen de forma más lenta los microorganismos, y por lo tanto se elimine una cantidad menor de sustrato, bajando el % de DQO eliminada, pero esto se compensa por un mayor tiempo de retención (7,5 días frente a 2). En la fase metanogénica la temperatura es la misma que la supuesta en mi trabajo, siendo el tiempo de retención mayor, 25 días frente a 10, pero al no existir recirculación el tiempo de retención celular se acerca al calculado anteriormente, 25 días frente a 16,7.

Las concentraciones de sustrato a la salida de los dos reactores se calcula de la siguiente manera, considerando la DQO_{elim} en tanto por uno:

$$S = (1 - DQO_{elim}) S_0 \quad (9.25)$$

Con éstas calculo la biomasa producida en cada uno de ellos, hallando finalmente la cantidad de biogás generado diariamente.

Para calcular las concentraciones de sustrato y biomasa entrantes al segundo reactor procedo de la misma forma que en la estimación teórica, haciendo uso de las expresiones (9.20) y (9.21). Sustituyendo en la ecuación (9.25) obtenemos

$$S = DQO_{elim} \frac{S_s Q_s + S Q_r}{Q_s + Q_r} \quad (9.26)$$

que reordenando queda

$$S = \frac{S_s Q_s (1 - DQO_{elim})}{Q_s + Q_r DQO_{elim}} \quad (9.27)$$

Así pues los principales parámetros y el biogás generado experimentalmente serían los mostrados en la Tabla 9.7. El volumen diario de biogás generado experimentalmente es de 7,9

l/d . La producción diaria por unidad de volumen es de $1,3l/d \cdot l_d ig$. La principal diferencia que se observa con respecto al estimado teóricamente, además de ser inferior, es la aportación del reactor metanogénico. Aunque la aportación de biogás debería ser mayor para el reactor metanogénico que para el acidogénico, la menor cantidad generada por este reactor se corresponde al caudal que trata con respecto al reactor acidogénico y a la recirculación que en él se produce. El volumen producido de biogás es ligeramente superior al obtenido en el estudio de la codigestión de purines de cerdo, SPA y glicerina [25], y puede ser debido a la mayor VCO introducida y al tratamiento en termofílico del reactor acidogénico.

Reactor	Acidogénico	Metanogénico
S_0 (g de DQO/l)	60	32,7
S (g de DQO/l)	42,66	17,8
X_0 (g de SSV/l)	0	0,3
X (g de SSV/l)	0,22	0,75
Q (l/d)	1	0,4
P_X (g de SSV/d)	0,22	0,18
V_{CH_4} (l/d)	5,9	2,0

Tabla 9.7: Valores experimentales en los dos reactores.

9.3.6 Energía requerida

Se necesitará aportar calor para adecuar la temperatura de la alimentación a la del primer reactor, y para evitar las pérdidas producidas en los dos digestores. En el caso del segundo reactor, la alimentación aportará energía al sistema, ya que mientras el reactor acidogénico trabaja a 55°C , el metanogénico lo hace a 35°C . Si se realiza la recirculación de lodos únicamente en el reactor metanogénico, la energía que aporte la alimentación será en función del porcentaje de recirculación. Además, si queremos contar con un sistema en continuo habrá que sumar la energía necesaria para mantener las bombas en funcionamiento.

Calor requerido para la alimentación

Para determinar la aportación de energía necesaria para elevar la temperatura de entrada de las corrientes se aplica la ecuación (6.11). Se considera que el porcentaje de recirculación del segundo reactor es del 40%, dato similar al empleado por X.Gómez [24]. Esto hace que la temperatura de entrada al segundo reactor sea:

$$T_a = 0,6T_1 + 0,4T_2 \quad (9.28)$$

donde T_1 es la temperatura del digestor en el reactor acidogénico y T_2 la temperatura en el metanogénico. Considerando la densidad de la mezcla $\rho_a = 1000\text{kg}/\text{m}^3$, el calor específico como $c_p = 4,18\text{kJ}/\text{kg}^\circ\text{C}$ y la temperatura de entrada al primer reactor $T_a = 25^\circ\text{C}$, obtenemos los valores presentados en la Tabla 9.8.

Reactor	Q_{entrada} (l/día)	T_{entrada} ($^\circ\text{C}$)	T_{digestor} ($^\circ\text{C}$)	H_a (kJ/día)	H_a (W)
Acidogénico	1	25	55	125,4	1,4
Metanogénico	0,4	47	35	-20,1	-0,2
Total				105,3	1,2

Tabla 9.8: Calor requerido en la alimentación.

Calor requerido para suplir las pérdidas

En este caso, calculo la energía que hay que suministrar para suplir las pérdidas del digestor formado por los dos reactores de vidrio. Para ello primero tengo que conocer U , coeficiente integral de transmisión de calor. Considero que la única transferencia de calor producida es a través de las paredes cilíndricas del reactor. La conductividad termica del vidrio, k , es de $1 \text{ W/m} \cdot \text{K}$, y el coeficiente convectivo aire-vidrio, h , es $5 \text{ W/m}^2\text{K}$. La temperatura exterior se considera de 25°C , y las pérdidas correspondientes a cada reactor se calculan por medio de las ecuaciones (6.12) y (6.13). Los resultados se presentan en la Tabla 9.9.

Reactor	Acidogénico	Metanogénico
L (m)	0,35	0,34
r_{ext} ($m \cdot 10^{-3}$)	52,5	80,0
r_{int} ($m \cdot 10^{-3}$)	49,5	77,0
A_{ml} (m^2)	0,12	0,18
T_{int} ($^\circ\text{C}$)	55	35
UA (W/K)	0,57	0,87
H_p (W)	17,1	8,7

Tabla 9.9: Calor requerido debido a pérdidas.

Energía necesaria para el funcionamiento de las bombas

A la energía que hay que aportar para mantener la temperatura constante en los reactores hay que sumarle la requerida para el funcionamiento de las bombas. Según las especificaciones de diseño, la bomba 120S/DV de Watson Marlow tiene un consumo aproximado de 24 W a 30°C , por lo que las 4 bombas consumirán 96 W .

La potencia total que habrá que suministrar, considerando el calor requerido en la alimentación, el suministrado para suplir las pérdidas y el necesario para el funcionamiento de las bombas es de $1,2W + 17,1W + 8,7W + 96W = 123W$, que se corresponde con un consumo diario de energía en kWh de

$$0,123kW \cdot 24h/\text{día} = 2,95kWh \quad (9.29)$$

10 Operación y control de los procesos anaerobios

El objetivo básico del digestor es mantener la mayor actividad bacteriana posible. La cantidad de microorganismos retenidos depende, en gran medida, de la configuración y diseño del digestor; el estado en que se encuentren y lograr un flora equilibrada es función de los parámetros de operación. Las condiciones más adecuadas se presentan en la Tabla 10.1 [31].

Medida	Objetivo	Intervalo de variación aceptable	Frecuencia
DQO		+100%	diario
Nutrientes C:N:P	500 : 15 : 5		3 veces por semana
Cationes	Según elemento (ver Tabla 4.5)		semanal
ST	22 - 28 g/l _{reactor}	+100% para SV	2 veces por semana
SV	1 - 10 g/l _{reactor} d		
N _{amoniaco}	< 2,5g/l		3 veces por semana
Temperatura (°C)	Mesófilo 35 - 37	±1,0	diario
	Termófilo 50 - 60	±0,5	
pH	Acidogénesis 6,2 - 6,5 Metanogénesis 6,5 - 7,5	±5%/día	diario
Alcalinidad	> 2500 mgCaCO ₃ /l		diario
AGV	< 250ppm		diario
Gas producido	60 - 75% en CH ₄	±20% día	diario, composición
	25 - 35% en CO ₂		3 veces por semana

Tabla 10.1: Parámetros operacionales de los procesos anaerobios.

Demanda biológica de oxígeno

La demanda química de oxígeno (DQO) es un parámetro que representa indirectamente el contenido de materia orgánica de un residuo a través del oxígeno necesario para oxidar químicamente (DQO) la materia orgánica. Por tanto, al analizar el contenido de DQO del sustrato que estamos introduciendo en el digestor y la materia obtenida tras la digestión podemos comprobar en qué medida se está eliminando la materia orgánica en nuestro digestor. Con el análisis de la DQO podemos estimar el biogás generado y compararlo con el realmente producido para calcular la eficiencia del sistema. El análisis se debe realizar diariamente, a la entrada del primer reactor, a su salida y a la salida del reactor metanogénico (Ver anexo).

Determinación de C, N y P

Con los análisis cuantitativos del C, N y P podemos conocer la relación de proporciones existentes entre ellos y comprobar si se ajusta con el óptimo. Los purines de cerdo contienen altas cantidades de nitrógeno, por lo que para cumplir la relación C:N se puede añadir paja de cereales o glicerina para aumentar la concentración de carbono. Los análisis se realizan a la alimentación que va a entrar al primer reactor, tres veces por semana (ver anexos).

Sólidos totales y sólidos volátiles

Analizar la concentración de ST y SV de la alimentación nos permitirá conocer, por las cantidades de mezcla que estamos introduciendo, la VCO que alimenta al reactor, y por lo

tanto podremos evitar sobrecargas en el sistema que produzcan un incremento en la relación AGV/alcalinidad. Los análisis se deben realizar de manera periódica, 2 veces por semana, porque las concentraciones pueden variar de una muestra a otra y con el paso del tiempo (ver anexo).

Nitrógeno amoniacal

Los residuos ganaderos contienen altas concentraciones de compuestos nitrogenados. Los principales microorganismos afectados por esto son los metanogénicos. El efecto inhibitorio del amonio parece aumentar a pH alcalinos y a altas temperaturas. Como la temperatura del reactor está fijada, además de disminuir el pH, se puede incrementar la relación C:N disminuyendo la proporción de purín o añadiendo paja o glicerina a la mezcla.

pH

El pH se controla diariamente en los dos digestores mediante un pH-metro, agregando disoluciones de NaOH o HCl si hay que subir o bajar el pH, para mantenerlo entre 6,2 y 6,5 en el reactor acidogénico y entre 6,5 y 7,5 en el metanogénico. Así se evitan variaciones que pudiesen afectar al crecimiento de la biomasa y se favorece el óptimo funcionamiento de cada una de las etapas en el sistema.

Relación de ácidos volátiles/alcalinidad

La relación ácidos volátiles/alcalinidad es la clave del funcionamiento óptimo del digestor. Lo deseable es que la capacidad tampón del sistema sea alta, es decir, que la relación AGV/alcalinidad sea baja, entre 0 y 0,1. Cuando la relación llega a 0,8 o más, el pH comienza a descender, por lo que es un indicador más rápido que el pH, puesto que éste cambiará cuando ya se haya roto la capacidad tampón del sistema. El aumento de la concentración de AGV puede venir producido por una sobrecarga de la alimentación o por una inhibición de las metanobacterias. Algunas medidas a tomar para reducir su concentración pueden ser la disminución de la VCO, diluyendo la alimentación, o aumentar el TRH, disminuyendo el caudal.

Un ejemplo de procedimiento de control consiste en medir la relación AGV/alcalinidad al menos 3 veces por semana (ver anexos), dibujar la curva de variación de esta relación en función del tiempo y observar si se producen evoluciones perjudiciales.

Composición del biogás, CH₄ y CO₂

Los análisis a la composición del biogás ayuda a conocer el estado del digestor (ver anexos). En condiciones normales, el CO₂ debe estar entre el 25 y el 35% del gas producido. La producción de biogás bajará cuando el digestor deje de funcionar correctamente.

11 Presupuesto

11.1 Inversión

11.1.1 Opción A: Reactores comerciales

La inversión necesaria en equipos y accesorios para la opción de reactores comerciales se detalla en la Tabla 11.1.

Material	Cantidad	Precio (€)	Importe (€)	Fuente
Tanque de almacenamiento	3	18,38	55,14	Presupuesto de Sunbox
Tanque de mezcla	1	22,40	22,40	Presupuesto de Sunbox
Trituradora	1	279,00	279,00	www.bosch-pt.es
Bomba peristáltica	4	893,82	3.575,28	Presupuesto de Técnica de Fluidos
Contador de gas	1	98,00	98,00	www.tiendadegasnatural.es
Quemador	1	18,50	18,50	www.labopolis.com
Reactor 2l	1	26.299	26.299	Presupuesto de Biometa
Reactor 4l	1	35.024	35.024	Presupuesto de Biometa

Material	Cantidad	Precio (€)	Importe (€)	Fuente
Tubería	3	47,16	141,48	Presupuesto de Técnica de Fluidos
Válvula de tres vías	6	49,55	297,30	www.buerkle.es
Reductor	2	11,45	22,90	www.buerkle.es
Tamiz	1	130,00	130,00	www.labopolis.com
SAI	1	1.729,07	1.729,07	www.todosai.com
Total (sin IVA)			67.692,07	
Total (21% IVA)			81.907,40	

Tabla 11.1: Coste de los materiales para la opción A.

11.1.2 Opción B: Reactores artesanales

La inversión necesaria en equipos y accesorios para la opción de reactores artesanales se detalla en la Tabla 11.2.

Material	Cantidad	Precio (€)	Importe (€)	Fuente
Tanque de almacenamiento	3	18,38	55,14	Presupuesto de Sunbox
Tanque de mezcla	1	22,40	22,40	Presupuesto de Sunbox
Trituradora	1	279,00	279,00	www.bosch-pt.es
Bomba peristáltica	4	893,82	3575,28	Presupuesto de Técnica de Fluidos
Contador de gas	1	98,00	98,00	www.tiendadegasnatural.es
Quemador	1	18,50	18,50	www.labopolis.com
Reactor 2l	1	243,59	243,59	Presupuesto de Pobel
Reactor 4l	1	358,75	358,75	Presupuesto de Pobel
Tapa reactor	2	222,43	444,86	Presupuesto de Pobel
Adaptador con llave	4	45,3	181,20	Presupuesto de Pobel
Adaptador de gases	2	60,99	121,98	Presupuesto de Pobel
Adaptador de termómetro	2	24,15	48,30	Presupuesto de Pobel
Termómetro	2	2,86	5,72	Presupuesto de Pobel
Abrazadera	2	400,07	800,14	Presupuesto de Pobel
Clip	8	4,7	37,60	Presupuesto de Pobel
Agitador magnético	2	253,02	506,04	Presupuesto de Pobel
Tubería	3	47,16	141,48	www.buerkle.es
Válvula de tres vías	6	49,55	297,30	www.buerkle.es
Tamiz	1	130,00	130,00	www.labopolis.com
SAI	1	247,23	247,23	www.todosai.com
Total (sin IVA)			7.511,03	
Total (21% IVA)			9.088,35	

Tabla 11.2: Coste de los materiales para la opción B.

11.2 Estimación del coste energético anual

Para estimar el coste energético anual tomo como referencia la potencia necesaria para mantener en funcionamiento el sistema del ejemplo de operación.

Consumo diario (<i>kWh</i>)	2,95
Precio electricidad ¹ (€/kWh)	0,142208
Coste energético anual (€)	153,1

Tabla 11.3: Coste energético anual. ¹Precio de la tarifa de último recurso aplicable a partir del 1 de Junio de 2012 para la modalidad sin discriminación horaria.

12 Conclusiones

Se ha diseñado una configuración de un biodigestor con dos rectores en serie, donde en cada uno de ellos se optimiza una fase, acidogénica en el primer reactor y metanogénica en el segundo. Se consideran dos alternativas en el proyecto. En la primera se han seleccionado reactores comerciales y en la segunda los digestores han sido configurados a partir de diferente material de laboratorio. El resto de materiales del biodigestor se han elegido para cumplir con el objetivo de digerir mezclas de purines de cerdo con otros residuos, como la trituradora, el tamiz o los tanques de almacenamiento.

Se han determinado los parámetros de operación que afectan al sistema. En un digestor de laboratorio, por cuestiones de espacio, viene fijado el volumen del reactor, por lo que la primera variable a calcular será el caudal de la alimentación. Al ser un sistema de dos fases, para conseguir diferentes TRH en cada reactor habrá que recircular y/o se purgar parte de la salida. El sistema ha sido diseñado para poder realizar diferentes combinaciones a la hora de recircular los lodos, según la posición de las válvulas que se encuentran a lo largo del circuito. Además del caudal y el TRH, existen otros parámetros operacionales importantes. Por ello se recogen los análisis a realizar, sus frecuencias de medida y los valores más adecuados de operación. Además se ofrecen soluciones a posibles desviaciones de los valores esperados.

Cuando se opere en el digestor hay que tener en cuenta la alimentación de la puesta en marcha del sistema. En la fase experimental es importante fijarse unos pasos a seguir para determinar las variables que afectarán a nuestro sistema. En un proceso de codigestión es importante conocer las cantidades a introducir de cada sustrato, ya que determinará la VCO de los reactores, y por lo tanto poder evitar sobrecargas en el sistema, con lo que podremos controlar la relación AGV/alcalinidad, clave en el funcionamiento del proceso.

Se ha realizado un ejemplo de operación, bajo unas determinadas condiciones de partida, para mostrar paso a paso los cálculos a realizar para determinar los parámetros operacionales más importantes. Se ha comprobado que los purines de cerdo tienen una baja relación de C:N, por lo que puede ser necesario añadir un sustrato que incremente esa relación, como puede ser la glicerina.

Por último, se ha realizado una evaluación económica de las dos alternativas consideradas. Considerando por un lado la gran diferencia en la inversión entre ellas y por otro el escaso mantenimiento que necesita el digestor artesanal, puede concluirse que desde el punto de vista económico resulta mucho más rentable la construcción de un digestor a partir de material de laboratorio.

El biodigestor anaerobio propuesto puede servir para nuevos proyectos, realización de prácticas u otros estudios que se quieran realizar en él. Serían interesantes los siguientes estudios:

- Estudio de la digestión a distintas temperaturas y TRH. Se pueden realizar distintos experimentos variando las temperaturas y los TRH en valores diferentes a los analizados en este trabajo, evaluando la cantidad y calidad del biogás obtenido.
- Optimización en la codigestión de diferentes sustratos. Partiendo de un tipo de residuo, podemos analizar las condiciones óptimas de digestión cuando se mezcla con diferentes sustratos, variando los parámetros que afectan al sistema. Por ejemplo, se podría comenzar con cantidades bajas del cosustrato a añadir, hasta conocer las proporciones más adecuadas. Después se estudiaría la influencia de la temperatura, para determinar el rango más adecuado de cada fase. Por último, se podría estudiar cómo afectaría añadir otros sustratos a la mezcla para compensar posibles carencias de nutrientes.

Bibliografía

- [1] IDAE(Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía). 2011. “Guía Práctica de la Energía. Consumo Eficiente y Responsable”
- [2] IDAE(Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía). 2007. “Energía de la Biomasa”.
- [3] Solera, R., Romero, L.I. and Sales, D. 2002. “The evolution of biomass in a two- phase anaerobic treatment process during start-up”.
- [4] Ministerio de Industria, Turismo y Comercio . 2011. Plan de Energías Renovables (PER) 2011-2020.
- [5] IDAE(Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía). 2007. “Biomasa: Digestores anaerobios”
- [6] Rodrigo E.R.,Villafuente M.I. 2007. “Diseño, construcción y pruebas de un biodigestor experimental para fines didácticos”.
- [7] Campos A. E. 2001. ”Optimización de la digestión anaerobia de purines de cerdo mediante codigestión con residuos orgánicos de la industria alimentaria”. Tesis doctoral. Departamento de Medio Ambiente y Ciencias del Suelo. Universidad de Lleida.
- [8] Burbano M. 2003. “Guía para la implementación de sistemas de producción de biogás”.
- [9] Steffen, R., Szolar, O., Braun, R., 1998. “Feedstocks for anaerobic digestion”. Institute of Agrobiotechnology Tulin, University of Agricultural Sciences.
- [10] Angelidaki, I., L. Ellegaard and B.K. Ahring. 1999. “A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas”.
- [11] Nogués F., García-Galindo D. y Rezeau A. 2010. “Energía de la biomasa”.
- [12] Ferguson, T., Mah, R. 1987. “Methanogenic bacteria”, en Anaerobic digestion of biomass.
- [13] Jeris, J.S., McCarty, P.L. 1965. “The biochemistry of methane fermentation using tracers”. Journal of Water Pollution Control Federation.
- [14] Van Lier, J.B., Hulsbeek, J., Stams, A.J., Lettinga, G. 1993. “Temperature susceptibility of thermophilic methanogenic sludge: implication for reactor start-up and operation”.
- [15] Ahring et al. 1995. “Methanogenesis in thermophilic biogas reactors”. International Journal of General and Molecular Microbiology.
- [16] Water Environment Federation. 1996. Operation of Municipal Wastewater Treatment Plants; Manual of Practice No. 11.
- [17] Banks, C. J. and P. N. Humphreys. 1998. “The Anaerobic Treatment of a Ligno-Cellulosic Substrate Offering Little Natural pH Buffering Capacity”.
- [18] Angelidaki, I., Ahring, B.K. 1997. “Anaerobic digestion in Denmark. Past, present and future”.
- [19] Probiogas. 2009. “Manual de Estado del Arte de la Co-digestión Anaerobia de Residuos Ganaderos y Agroindustriales”.
- [20] Rutledge, B. 2004. Swedish Biogas Industry Education Tour 2004: Observations and Findings. WestStart-CALSTART, Inc.
- [21] Metcalf & Eddy. 1995. “Ingeniería de aguas residuales: tratamiento, vertido y reutilización”.

- [22] Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. 2007. "Manual de agua potable, alcantarillado y saneamiento".
- [23] Basu, A.K. and E. Leclerc. 1975. "Comparative studies on treatment of beet molasses distillery waste by thermophilic and mesophilic digestion".
- [24] Gómez X., Cuetos M.J., Cara J., Morán A., García A.I. 2006. "Anaerobic co-digestion of primary sludge and the fruit and vegetable fraction of the municipal solid wastes. Conditions for mixing and evaluation of the organic loading rate".
- [25] Palatsi J. 2011. "Digestión anaerobia de subproductos de la industria cárnica".
- [26] Bonmati A. 1999. "Ensayos en discontinuo de codigestión anaerobia termofílica de purines de cerdo y lodos residuales. Efecto del amonio".
- [27] Cisneros M.E. et al. 2005. "Digestión anaerobia en dos etapas de lodos de plantas de tratamiento de aguas residuales".
- [28] Flotats X. 2001. "Digestión anaerobia de purines de cerdo y co-digestión con residuos de la industria alimentaria".
- [29] Pohland, F.G., Ghosh, S. 1971. "Developments in anaerobic stabilization of organic wastes: the two-phase concept".
- [30] Montes M.E. 2008. "Estudio técnico-económico de la digestión anaerobia conjunta de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos y lodos de depuradora para la obtención de biogás". Tesis doctoral . Departamento de Ingeniería Civil. Universidad Politécnica de Madrid.
- [31] Ocaña F.J. 2011. "Biodigestor anaerobio de laboratorio". Proyecto Fin de Carrera. Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química. Universidad Carlos III de Madrid.
- [32] APHA. 1995. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th edition.
- [33] Hill D. T., Jenkins S. R. 1989. "Measuring alkalinity accurately in aqueous systems containing high organic acid concentrations".
- [34] Norma (UNE-EN 872:1996).Calidad del agua .Determinación de los sólidos en suspensión. Método de filtración por filtro de fibra de vidrio
- [35] Bousková, A.; Dohányos, M.; Schmidt, J. E., Angelidaki, I. "Strategies for changing temperature from mesophilic to thermophilic conditions in anaerobic CSTR reactors treating sewage sludge".
- [36] Álvarez R. 2004. "Producción anaeróbica de biogás, aprovechamiento de los residuos de matadero".
- [37] Castellón L. et al. 2011. "Optimization of biogas productio from cattle manure by pre-treatment with ultrasound and digestion with crude glycerin".
- [38] Deublein D., Steinhauser A. 2008. "Biogas from Waste and Renewable Resources".
- [39] Dirección General de Recursos Agrícolas y Ganaderos. 2010. "El sector del biogás agroindustrial en España".
- [40] García A.I. Et al. 2004. "Microbiología de la digestión anaerobia. Ventajas y desventajas frente a los procesos aerobios".
- [41] Gómez X. 2007. "Digestión anaerobia en dos fases".

- [42] Hung Y., Shammass N.K., Wang L.K. 2007. "Biosolids treatment process".
- [43] Pascual A. et al. 2009. "Manual de estado del arte de la co-digestión anaerobia de residuos ganaderos y agroindustriales".
- [44] Pfeiffer B. 2003. "A fuzzy logic approach to control anaerobic digestion".
- [45] Salamanca J.A. 2009. "Diseño, construcción y puesta en marcha de un biodigestor a escala piloto para la generación de biogás y fertilizante orgánico".
- [46] www.probiogas.es
- [47] www.idae.es
- [48] www.aqualimpia.com
- [49] www.cubasolar.cu
- [50] www.energiasrenovables.ciemat.es
- [51] www.cne.es
- [52] www.iea.org

Índice de Tablas

4.1	Composición y propiedades del biogás.	8
4.2	Producción de biogás de algunos residuos agroindustriales.	9
4.3	Rangos de temperatura y tiempos de retención para la fermentación anaerobia.	12
4.4	Concentraciones inhibitoras de cationes.	15
4.5	Características de mezclas entre purines de cerdo y vacuno con diferentes cosustratos.	16
5.1	Características de los digestores de biomasa suspendida.	17
7.1	Producciones de biogás para diferentes mezclas.	24
7.2	Amonio producido y biogás acumulado para las diferentes mezclas.	25
7.3	Parámetros del funcionamiento de las dos configuraciones.	25
8.1	Nomenclatura de equipos.	28
8.2	Descripción del flujo.	29
8.3	Dimensiones de los reactores artesanales.	32
9.1	Caudales de entrada a los reactores.	38
9.2	Propiedades de los sustratos.	39
9.3	Cantidades a suministrar para una concentración de purín del 85%.	39
9.4	Coefficientes cinéticos para cada tipo de bacterias.	41
9.5	Valores obtenidos teóricamente en los dos reactores.	42
9.6	Principales características del estudio.	42
9.7	Valores experimentales en los dos reactores.	43
9.8	Calor requerido en la alimentación.	43
9.9	Calor requerido debido a pérdidas.	44
10.1	Parámetros operacionales de los procesos anaerobios.	45
11.1	Coste de los materiales para la opción A.	47
11.2	Coste de los materiales para la opción B.	48
11.3	Coste energético anual	48

Índice de Figuras

4.1	Etapas en la producción de metano a partir de residuos orgánicos.	11
4.2	Producción volumétrica de gas para un reactor de mezcla completa.	14
5.1	Tanque de almacenamiento y reactor de mezcla completa	17
5.2	Reactor de contacto y reactor de dos fases	18
5.3	Reactor de lecho expandido	18
6.1	Esquema de un proceso anaerobio.	20
8.1	Diagrama de flujo de la planta.	28
8.2	Recirculación del reactor acidogénico, metanogénico, y recirculación global	30
8.3	Tanque de almacenamiento, tanques de mezcla y trituradora	31
8.4	Bomba, contador de gas y quemador	31
8.5	Reactores comerciales. Carro con reactor y reactor	32
8.6	Adaptador de gases, adaptador con llave y tapa del reactor	33
8.7	Agitador magnético y reactor cilíndrico	33
8.8	Tamiz (a) y SAI (b).	34
9.1	Evolución de la composición durante la puesta en marcha	36
9.2	Caudales de las corrientes de diseño.	38

Glosario de términos

2PAD	Two Phase Anaerobic Digestión . Sistema de digestión en dos fases que incluye una primera etapa en la que se lleva a cabo la hidrólisis y la acidogénesis del residuo, seguida de una segunda etapa para la estabilización a través de la metanogénesis.
AGV	Ácidos Grasos Volátiles. Se consideran AGV el ácido fórmico, el acético, el propiónico, el butírico, el isobutírico, el 2 -metil butírico, el valérico, el isovalérico, el caproico y el caprílico. Los ácidos acético, propiónico y butírico son los que se producen en mayor cantidad durante la fermentación anaerobia.
Biogás	Gas que se obtiene mediante procesos de descomposición de restos orgánicos en las plantas de tratamiento de estos restos. Contiene CH ₄ y CO ₂ principalmente, y pequeñas proporciones de otros gases, como H ₂ , H ₂ S y NH ₃ .
Biomasa	La biomasa es la energía solar convertida por la vegetación en materia orgánica. Esa energía se puede recuperar por combustión directa o transformando la materia orgánica en otros combustibles.
Co-digestión	La co-digestión es la digestión conjunta de dos o más sustratos diferentes . La ventaja principal radica en el aprovechamiento de la sinergia de las mezclas, compensando las carencias de cada uno de los sustratos por separado.
DQO	Demanda Química de Oxígeno. Parámetro que mide la cantidad de materia orgánica susceptible de ser oxidada por medios químicos que hay en una muestra. Se expresa en mg O ₂ /l.
TPAD	Temperature-Phased Anaerobic Digestion . Proceso de digestión anaerobia en dos fases de temperatura . Comprende una etapa inicial termofílica, seguida por una etapa mesofílica.
TRC	Tiempo de Retención Celular o Edad de Lodos. Tiempo medio de residencia celular en un reactor . Es la relación entre la masa de microorganismos existente en el sistema y la masa de microorganismos eliminados por unidad de tiempo.
TRH	Tiempo de Retención Hidráulico. Tiempo de permanencia del agua residual en el sistema.
VCO	Velocidad de Carga Orgánica. Es el producto de la concentración de DQO de un determinado contaminante por el caudal.

A Análisis a realizar

A.1 Demanda química de oxígeno (DQO)

Para cuantificar la DQO se utiliza el método 5220B propuesto en *Standard methods for examination of water and wastewater*[32]. El análisis se debe realizar diariamente, a la entrada del primer reactor, a su salida y a la salida del reactor metanogénico.

El procedimiento se basa en la oxidación de la materia utilizando dicromato potásico como oxidante en un medio ácido (H_2SO_4), durante dos horas a 150°C . La reacción es catalizada por sulfato de plata. El exceso de dicromato se valora con sal de Mohr, usando ortofenantrolina como indicador. Se realiza un blanco, siguiendo el mismo procedimiento que con el resto de las muestras, sustituyendo ésta por agua desionizada. Los resultados se expresan en $\text{mg O}_2/\text{kg}$.

La determinación de la DQO se determina según la siguiente expresión:

$$\text{DQO} = \frac{(V_{bl} - V_m) 8000N}{M_{\text{muestra}}} \quad (\text{A.1})$$

donde V_{bl} es el volumen de sal consumida en la valoración del blanco, V_m el volumen de sal en la valoración de la muestra, M_{muestra} la masa de ésta, y N la normalidad de la sal de Mohr:

$$N = \frac{V_{\text{Cr}_2\text{O}_7} N_{\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{sal}}} \quad (\text{A.2})$$

siendo $V_{\text{Cr}_2\text{O}_7}$ el volumen de Cr_2O_7 utilizado para la determinación de la normalidad, $N_{\text{Cr}_2\text{O}_7}$ dicha normalidad, y V_{sal} el volumen de sal de Mohr utilizado en la valoración. Se utiliza dicromato potásico 1N, manteniéndose la relación volumétrica entre el dicromato y el ácido sulfúrico, de 1:3.

A.2 Determinación de C

El análisis se realiza sobre muestras secas, trituradas y tamizadas (1mm), libres de los componentes inertes. Consiste en oxidar la materia orgánica con dicromato potásico en exceso y valoración posterior del dicromato remanente con una sal de hierro (II).

A la muestra se le añade dicromato potásico 1N y ácido sulfúrico concentrado. Se le deja reposar 30 minutos y se añade difenilamina titulando con la solución de sulfato ferroso 0,5 N. Realizar simultáneamente un ensayo en blanco. El porcentaje de carbono será:

$$\%C = \frac{(V_{bl} - V_M) 0,39N}{M_m} \quad (\text{A.3})$$

donde V_{bl} es el volumen de sulfato ferroso gastado con el blanco, V_M el volumen de sulfato ferroso gastado con la muestra, y N la normalidad de la sal de hierro (II). El factor 0,39 tiene en cuenta que por este método se sólo se oxida un 77% de carbono de la muestra, cuya masa se denota por M_m .

A.3 Determinación de N

El método Kjeldhal determina el nitrógeno en estado trinegativo. Normalmente se asocia al nitrógeno total, por considerar las fracciones más importantes de formas nitrogenadas en los residuos animales, nitrógeno orgánico y amoniacal.

Se basa en digerir la muestra con temperatura, en medio ácido con un catalizador de Selenio, de forma que los compuestos orgánicos nitrogenados formen formas amoniacaes, sulfato amónico. Posteriormente se analiza el contenido total de sales amoniacaes mediante la destilación de la muestra digerida. Se añade una base fuerte (NaOH 40%) para subir el pH y

desplazar el equilibrio hacia la formación de amoníaco libre. El destilado se recoge en ácido bórico con indicador (rojo de metil). Al recogerse el vapor en un medio ácido el amoníaco pasará a la forma iónica no volátil. Finalmente se realiza la valoración del borato que ha reaccionado con el amoníaco, mediante titulación con un ácido fuerte, HCl, de normalidad conocida. El nitrógeno total se estima utilizando la siguiente expresión

$$\%N = \frac{0,014 (V_m - V_{bl}) N_{HCl}}{M_m} \quad (A.4)$$

donde V_m es el volumen de HCl consumido en la valoración de la muestra, V_{bl} el volumen de HCl consumido en la valoración del blanco, N_{HCl} la normalidad del HCl, y M_m la masa de la muestra.

A.4 Determinación de P

A partir de las cenizas obtenidas por calcinación a 550°C, se realiza una extracción con HCl concentrado. El fósforo inicialmente contenido en las cenizas se disuelve y pasa a la solución. Utilizando un método colorimétrico, adaptado del método 4500-P C de *Standard methods for examination of water and wastewater*[32], se determina el contenido de fósforo total. La lectura de absorción se realiza a 430 nm mediante un espectrofotómetro.

Se utiliza el reactivo nitrovanadomolibdato, que al reaccionar con el ácido fosfórico, forma fosfomolibdovanadato, que da una coloración amarilla. La cantidad de reactivo es un 20% del volumen del matraz. Una vez preparada la solución se debe dejar reposar 1 hora antes de realizar la lectura. El cálculo de la concentración se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$\%P = C \frac{V_B}{V_A} \frac{V_A}{M_{cenizas}} \frac{\%Cenizas}{100000} \quad (A.5)$$

donde C es el valor de la concentración obtenido a partir de la lectura en el espectrofotómetro, V_m es el volumen de la dilución ácida de cenizas, V_B el volumen de la dilución realizada para hacer la determinación, y M_m la masa de las cenizas.

A.5 Cationes

Los cationes se analizan por fotometría de llama, utilizando el equipo sobre la base de un extracto ácido sobre las cenizas, realizado con el mismo procedimiento que en el método de determinación del fósforo. Los cationes Na y K se determinan mediante la técnica de fotometría de llama en emisión, mientras que para la determinación del Ca y Mg se trabaja en absorción.

En la determinación de Na y K, es necesario añadir 1 mL de CILi 2,5N por cada 100 mL antes de aforar, para evitar su ionización. En la determinación del Ca y Mg, es necesario añadir 1 mL de SrCl₂ al 3% por cada 10 mL de solución. Se deberá aplicar la ecuación empleada en la determinación del fósforo al valor obtenido por la lectura en el instrumento, para referirlo a la muestra fresca.

A.6 Alcalinidad

La alcalinidad depende del pH de punto final utilizado. El método estándar (2320) de *Standard methods for examination of water and wastewater*[32], consiste en la valoración con un ácido fuerte hasta pH 4,3. A pH 4,3 más del 99% del bicarbonato del sistema es convertido a CO₂. Sin embargo, al hacer esta valoración se considera más del 80% de los de ácidos grasos volátiles, compuestos presumiblemente abundantes en los sistemas anaerobios. Por ello Hill y Jenkins propusieron la utilización de la valoración hasta pH 5,75, que se ajusta mucho mejor al valor real de alcalinidad debida al bicarbonato[33].

La valoración se realizó con ácido clorhídrico de normalidad exacta conocida con medida continua del pH. El resultado se expresa en $mg\ CaCO_3/l$. El cálculo de la alcalinidad se realizó utilizando la siguiente expresión:

$$[CaCO_3] = \frac{V_{HCl} N_{HCl}}{V_m} 50 \quad (A.6)$$

donde V_{HCl} es el volumen de HCl consumido en la valoración de la muestra, N_{HCl} la normalidad del HCl, y V_m el volumen de la muestra.

A.7 Ácidos grasos volátiles

Los ácidos grasos de cadena corta, o volátiles, AGV, se analizan por cromatografía de gases. Se inyecta un volumen de muestra de $1\ \mu l$, en modo split, con un flujo de gas portador constante a $1\ ml/min$, una relación de split de 20/1 y una relación de purga de septum de 5/1. La temperatura inicial del horno es de $100\ ^\circ C$, durante 4 minutos, momento a partir del cual sube hasta los $155\ ^\circ C$ con una velocidad de $5\ ^\circ C/min$. Finalmente sube hasta $240\ ^\circ C$.

La calibración se realiza con mezcla de 6 patrones a diferentes concentraciones, desde $1\ mg/l$ hasta $2000\ mg/l$. Se utiliza un método lineal de calibración.

A.8 Nitrógeno amoniacal

El nitrógeno amoniacal se ha analiza por el método de destilación, con un destilador marca Tecator (Kjeltec System 1026 Distilling Unit), siguiendo el método 4500-NH₃ B de *Standard methods for examination of water and wastewater* [32]. El método es exactamente el mismo que el utilizado para destilar y valorar el nitrógeno Kjeldhal, sin la digestión previa y utilizando como base MgO. La determinación se realiza sobre la fracción el sobrenadante de centrifugar a $3500\ rpm$, tomando $1\ mL$ de muestra. El cálculo de la concentración de nitrógeno amoniacal expresado en mg de $N-NH_4^+/L$ sería:

$$N - NH_4\ (mg/l) = \frac{14000\ (V_m - V_{bl})\ NHCl}{V_{muestra}} \quad (A.7)$$

donde $V_{muestra}$ es el volumen de muestra utilizado.

A.9 Sólidos totales, sólidos volátiles y sólidos en suspensión volátiles

La determinación de ST se realiza, conforme a la norma UNE 77030 : 1982, evaporando un volumen conocido de muestra y secando el residuo en estufa a $105\ ^\circ C$, hasta pesada constante, indicándose el resultado en mg/l . La cápsula que contiene la muestra seca se introduce en un horno mufla durante 15 horas a $550^\circ C$. Se coloca en un desecador, se deja enfriar y se pesa. El contenido en SV se determina por diferencia entre el residuo a $105\ ^\circ C$ y el residuo a $550\ ^\circ C$.

Los Sólidos en Suspensión se determinan mediante filtración conforme a la norma UNE-EN 872:1996, a vacío o presión, con filtros de fibra de vidrio de borosilicato de diámetro de poro de $0,45\ \mu m$, de un volumen conocido de agua bruta, siendo los Sólidos en Suspensión (SS) el residuo seco retenido en los mismos expresado como mg/l [32]. La determinación de los sólidos volátiles SSV se realiza sobre la misma muestra, mediante calcinación, en un mufla a $550^\circ C$ durante 6 horas. El contenido en SSV se determina por diferencia entre el residuo seco y las cenizas.

A.10 Composición del biogás, CH₄ y CO₂

El biogás se analiza mediante cromatografía de gases. La temperatura del detector es de $120^\circ C$ y la del inyector de $130^\circ C$. La temperatura del horno se mantiene constante a $30^\circ C$. Se utiliza Helio como gas portador con un flujo de $20\ ml/min$.

La calibración se realiza utilizando dos patrones, uno mezcla de CO_2 y CH_4 y, el otro mezcla de N_2 y CO_2 , de concentración conocida. Se utilizan diferentes volúmenes de muestra, para obtener los diferentes puntos de la recta de calibración.