2. Materiales y métodos

2.1. Plantas de digestión anaerobia del estudio.

El presente trabajo tiene como objetivo caracterizar el funcionamiento de cuatro plantas de digestión anaerobia para la producción de energía ubicadas en la región de Göttingen. Dichas plantas fueron construidas y puestas en funcionamiento en los últimos cinco años y todas responden a un mismo modelo de diseño, con pequeñas diferencias en el número de digestores, digestores secundarios y cogeneradores, así como en el volumen o capacidad de sus elementos, o las potencias instaladas. Las cuatro plantas presentan el mismo esquema de funcionamiento; una primera fase de entrada de materia prima, una segunda fase y principal donde se produce la digestión de la materia orgánica, y una última fase donde se produce energía eléctrica y térmica, resumidas en el siguiente diagrama de flujo (Figura 2.1) y con sus diferentes elementos resumidos en la Figura 2.2.

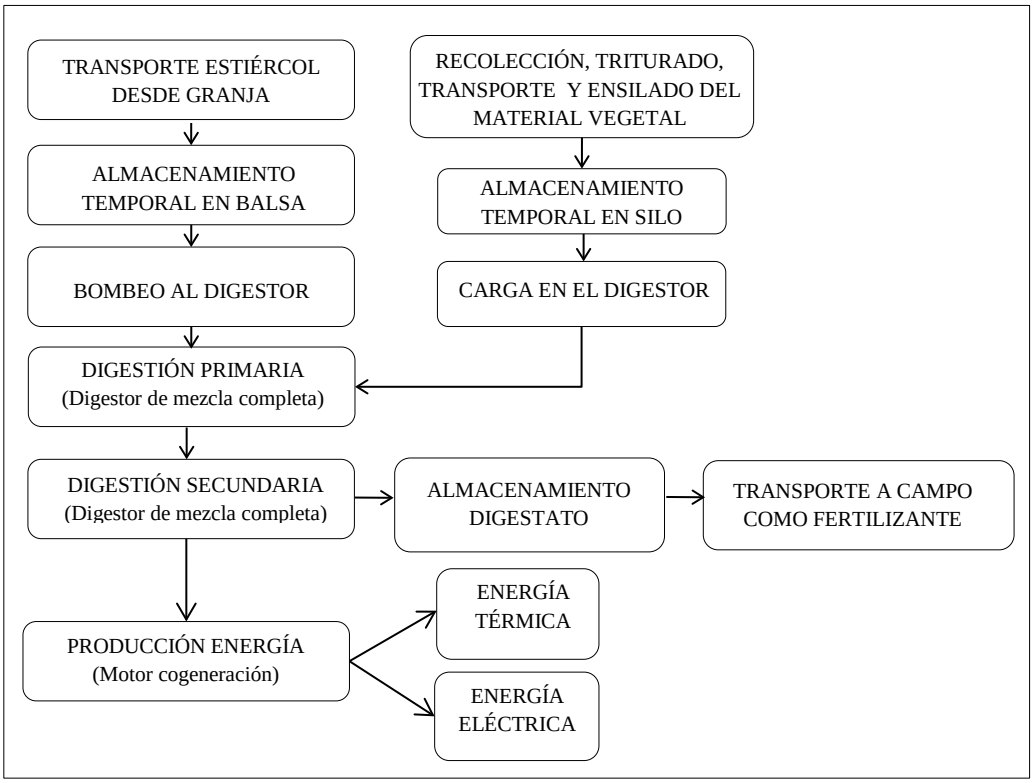

Figura 2.1: Diagrama de flujo general de las plantas de biogás.

FASE I: Entrada de materia prima.

La entrada de materia prima se realiza desde la balsa de purines y desde la tolva de material vegetal. Los purines son bombeados desde una balsa subterránea, donde se acumulan, al interior del digestor. Como se puede observar en la Tabla 2.2, en la que se recogen las características de cada planta, dichas balsas son de dimensiones muy inferiores a los digestores, debido a que un largo periodo de almacenamiento de los purines disminuye la producción de metano de los mismos (Campos Pozuelo, 2001). El material vegetal, almacenado en un silo se introduce en el digestor mediante un tornillo sinfín desde una tolva como se muestra en la Imagen A2.3 e Imagen A2.4 del Anejo II. Los digestores son alimentados diariamente con las siguientes cantidades de purines y material vegetal (Tabla 2.1):

		Krebeck-Woll.	**Reiffen-hausen**	**Rellie-hausen**	**Hardegsen**
Purines	[t/día·digestor]	19	9	6	23
Maíz ensilado	[t/día·digestor]	32	14	5	29
Planta completa de centeno ensilado	[t/día·digestor]	6	4	3	5
Hierba ensilada	[t/día·digestor]	0	0	0	2

Tabla 2.1: Alimentación diaria de materia prima en toneladas por digestor.

FASE II: Digestión.

Los digestores de mezcla completa son reactores estancos de forma cilíndrica y con agitación interna, lo que corresponde a las siglas inglesas CSTR (Continuously Stirred Tank Reactors). Están construidos con bloques de hormigón armado y equipados con placas rígidas de poliestireno expandido cubiertas con láminas de aluminio en el exterior para evitar las pérdidas de calor. Estos están conectados a un digestor secundario, de las mismas características que los digestores primarios, cuya función es el tratamiento del sustrato no completamente digerido y la consiguiente obtención de biogás, en la Imagen A2.5 del Anejo II se pueden observar los de la planta de Relliehausen.

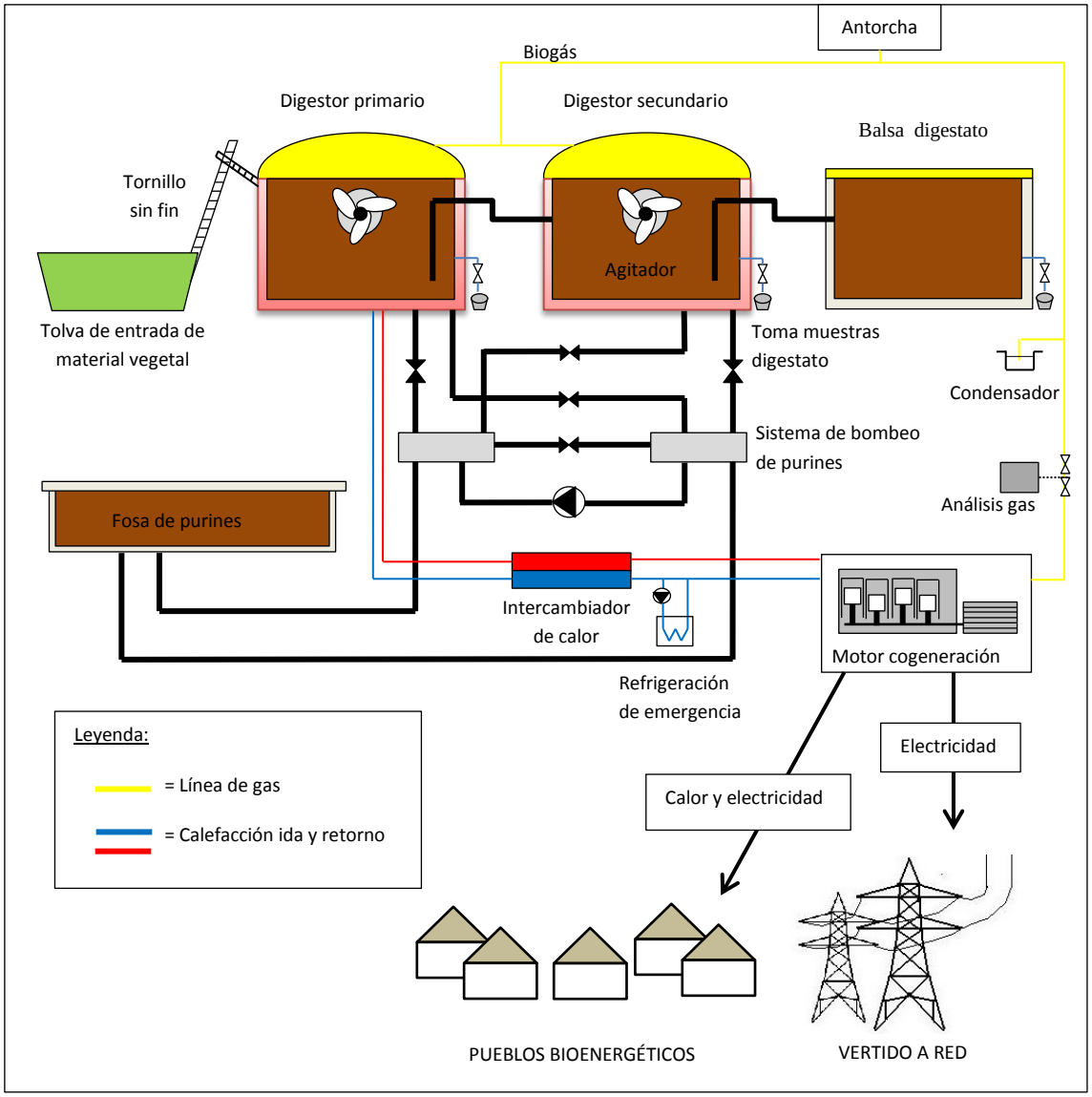

Figura 2. 1: Esquema general de las plantas de digestión anaerobia.

El tiempo de retención, es decir, el periodo de tiempo en el que la materia prima se encuentra dentro del digestor, se muestran en la Tabla 2.2 junto con el resto de características técnicas. En las plantas estudiadas coincide con el recomendado por el Instituto Alemán de Energía y Medio ambiente para la co-fermentación de purines con cultivos energéticos: entre 41 y 47 días (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e., 2004). El tiempo de retención del digestor secundario suele ser ligeramente superior al del primario, como por ejemplo en la planta de Relliehausen, siendo de 43 días en el primario y de 54 días en el post-digestor.

Como se ha indicado en la introducción la mayoría de las bacterias metanogénicas son activas a dos rangos de temperatura: mesófilo y termófilo. Por lo cual la mayoría de los digestores anaerobios trabajan en dichos rangos. De los digestores estudiados los de Reiffenhausen, Relliehausen y Hardegsen tienen una **temperatura de operación** mesófila entre 39 y 42ºC, mientras que los digestores de la planta de co-digestión de Krebeck trabajan bajo condiciones termófilas a 46 y 51ºC. Es sabido que la producción de metano aumenta con el aumento de la temperatura (Varel *et al*., (1980); Sánchez *et al.*, (2000); Rong-rong *et al.*, (2009)), por lo que el rango termólifo permitiría una mayor obtención de metano con la misma cantidad de materia prima, sin embargo los digestores termófilos son más susceptibles a sufrir trastornos.

Dicha temperatura de operación se obtiene mediante la **calefacción de los digestores** por recirculación del calor útil producido por el circuito de refrigeración del equipo de cogeneración y de los humos de escape. En los digestores estudiados se produce el calentamiento indirecto de la biomasa, es decir, vía un intercambiador de calor por medio de agua caliente que no se pone en contacto con el sustrato. El agua es calentada y conducida hasta unos tubos de calefacción de acero inoxidable situados en la pared interna de los digestores.

Una vez finalizada la fermentación, el digestato es acumulado en balsas o tanques de dimensiones superiores al volumen de los digestores, ya que debe ser almacenado durante los periodos sin abonado de los cultivos. En las cuatro plantas estudiadas encontramos tres modelos de almacenamiento y uso del digestato; en el caso de Krebeck-Wollbrandshausen entre el digestor secundario y la balsa de almacenamiento del digestato se encuentra un separador (basado en un sistema de filtros) del cual se obtiene un producto sólido con aproximadamente el 25% de masa seca, que es compostado posteriormente fuera de la planta de digestión anaerobia, y un producto líquido con entre un 3,5 y un 4% de materia seca, que es almacenado en una balsa con una cubierta de goma impermeable a los gases, evitando olores y emisiones. Tanto la fase sólida como la líquida son devueltas a los agricultores y utilizada como fertilizante.

En la planta de Hardegsen no se realiza la separación en dos fases del digestato y se acumula en un tanque de las mismas características que los digestores recuperando el biogás producido durante el almacenamiento. Esto es posible ya que el biogás sufre un

proceso de acondicionamiento para ser vertido a la red de gas natural. Finalmente el digestato es distribuido como fertilizante en tierras agrícolas.

Por último, las planta de Relliehausen y Reiffenhausen presentan el modelo más sencillo al tratarse de una balsa cubierta sin separador ni recuperación de biogás en el que se acumula el digestato hasta su utilización como fertilizante.

El digestor primario, digestor secundario y balsa o tanque de almacenamiento de digestato están conectados mediante conductos de PVC por el que el digestato es bombeado del primero al tercero. Además, tanto el digestor primario como el secundario tienen una salida (es decir, una tubería de apertura regulada por un grifo) por la que se obtienen las muestras para el control del correcto funcionamiento. El efluente utilizado se muestra en la Imagen A2.6 del Anejo II.

FASE III: Cogeneración.

El biogás derivado de la digestión anaerobia es conducido desde la parte superior de los digestores hasta los motores de cogeneración (CHP) mediante unos conductos, mostrados en la Imagen A2.7 del Anejo II. La cubierta de los digestores primario y secundario es utilizada además de almacén del biogás, ya que aunque la producción de biogás es continua a lo largo del día, la demanda es variable afectando al consumo de biogás por el equipo de cogeneración.

Antes de su utilización en el CHP para la producción de calor y electricidad el biogás debe ser tratado. En primer lugar el biogás saturado de humedad pasa a través de un condensador de vapor en el que este es completamente eliminado. Además el vapor se condensa en los conductos hasta el **condensador**, por lo que se deben instalar unos purgadores para evitar su acumulación en el circuito. A la salida del digestor el biogás tiene altas concentraciones de sulfuro de hidrógeno (H_2S), el cual es corrosivo y puede afectar al equipo de cogeneración.

Para su eliminación existen diversos sistemas; en el caso de las plantas estudiadas el biogás (que es extraído del digestor a 40ºC aproximadamente) es refrigerado a 10ºC y limpiado a través de un filtro de carbón activo obteniendo un contenido en azufre de cero partes por millón. Una vez realizados estos dos tratamientos el biogás puede ser

utilizado como combustible en los motores de cogeneración. Para comprobar que el gas se adecua a las características requeridas para su utilización se instala junto al motor de cogeneración un **analizador de gas**. Sin embargo en la planta de Hardegsen el biogás es acondicionado para su uso como **biometano** mediante la eliminación del CO_2 hasta conseguir un contenido en metano de 99%, aunque dicho proceso queda fuera del presente estudio.

Como se ha indicado anteriormente se puede producir un desfase entre la producción de biogás y la demanda por lo que todas las plantas con **sistemas de seguridad** para evitar que aumente la presión dentro del circuito del biogás. Con ese fin se instalan válvulas de seguridad, aunque la salida del gas a la atmósfera no es recomendable. Es preferible la quema del exceso de biogás de manera controlada en una antorcha, la cual también es utilizada durante periodos de inactividad por mantenimiento o fallo del sistema.

Los **equipos de cogeneración** utilizados son motores de gas, Gas-Otto, como el que se muestra en la Imagen A2.8 del Anejo II. Se trata de motores de combustión interna que acciona un alternador, produciendo energía eléctrica. Del circuito de refrigeración del equipo y de los humos de escape se recupera energía térmica en forma de agua caliente o vapor. El agua calentada a 80ºC se distribuye mediante una red subterránea, en el denominado "*heating district*". Para que un motor Gas-Otto pueda utilizar biogás como combustible este debe tener al menos 45% de contenido en metano (FNR, 2009). El rendimiento eléctrico se encuentra entre el 30 y el 40%, mientras que el global (eléctrico y térmico) puede llegar hasta el 85%.

Finalmente, en el caso de que el calor generado con el biogás no sea suficiente para suplir las necesidades se puede recurrir a una **planta de combustión de astillas de madera**, como en Reiffenhausen. Para ello se utiliza una caldera como la de la Imagen A2.9 del Anejo II (Fuente C. Ahl) para calentar agua. Las astillas provienen de la limpieza de bosques y márgenes de carretera, y son acumulados en un cobertizo junto a la planta de digestión anaerobia.

Las cuatro plantas de biogás tienen **modelos de aprovechamiento de la energía** del biogás:

Modelo I. Krebeck-Wollbrandshausen: El biogás es utilizado para el autoabastecimiento de calor y electricidad del municipio. El exceso de electricidad es vertido a la red eléctrica.

Modelo II. Reiffenhausen: El biogás es utilizado para el auto-abastecimiento de calor y electricidad. Las carencias de calor son suplidas con una planta de calefacción de astillas de madera de los bosques cercanos.

Modelo III. Relliehausen: La electricidad generada es vertida a red, abasteciendo de calor a las porquerizas y algunas casas del municipio.

Modelo IV. Hardegsen: El biogás es acondicionado para verterlo a la red de gas natural y convertido en electricidad y calor mediante CHP situadas en el lugar de consumo, alejado de la planta de digestión anaerobia.

A continuación, se resumen las principales características de las cuatro plantas de biogás del estudio en la Tabla 2.2.

		Krebeck-Wollbrand.	Reiffen-hausen	Rellie-hausen	Hardegsen
Planta de biogás					
Digestores	[nº]	2	1	1	2
Volumen total	[m^3]	5.000	1.200	1.100	4.250
Digestor secundario	[nº]	2	1	1	2
Volumen total	[m^3]	5.900	2.100	1.500	4.250
Balsa purines	[m^3]	400	-	-	315
Balsa digestato	[nº]	3	1	1	3
Volumen total	[m^3]	13.000	3.500	3.200	16.950
Temperatura	[ºC]	Digestor 1: 46 Digestor 2: 51	42	39	40
Tiempo de retención	[días]	45	49	43	-
Horas funcionamiento	[h/a]	7.600	8.000	8.300	7.800
Potencia instalada	[MW_{el}/a]	1,78	0,515	0,19	2,4
Cogeneradores	[nº]	6	2	1	4
Potencia eléctrica	[kW]	2x380 4x250	1x250 1x265	190	580
Rendimiento eléctrico	[%]	35	37	43	37
Caldera de astillas de madera					
Potencia	[kW]	0	745	0	0
Energía generada					
Electricidad	[Millones kWh/año]	13,5	4,1	1,6	18
Calor	[Millones kWh/año]	8,6	2,09	0,95	-

Tabla 2.1: Características técnicas de cada planta.

2.2. Materias primas.

Las materias primas utilizadas en el proceso de co-digestión anaerobia son las siguientes:

- Purines bovinos y porcinos.
- Maíz ensilado.
- Planta completa de centeno ensilado.
- Hierba ensilada.

El material vegetal es ensilado junto a la planta de biogás, por lo que la disponibilidad es constante y está garantizada durante todo el año. El número de silos y las dimensiones de cada uno se especifican en la Tabla 2.3, además de la cantidad de cada materia prima anual y la proporción cultivo energético/purines de cada planta, que como se puede observar varía entre el 55/45 y el 65/35 por ciento. Las materias primas provienen de granjas locales, especificando en la tabla el número de agricultores así como en área de cultivo energético destinada para el abastecimiento de cada planta.

		Krebeck-Wollbrand.	**Reiffen-hausen**	**Rellie-hausen**	**Hardegsen**
Materias Primas					
Purines	[t/a]	12.000	3.000	2.117	18.000
Maíz ensilado	[t/a]	20.000	4.500	1.825	17.000
Planta completa de centeno ensilado	[t/a]	4.000	1.200	913	3.700
Hierba ensilada	[t/a]	0	0	0	1.300
Total anual	[t/a]	36.000	8.700	4.855	40.000
Proporción cultivo energético/purines	[%]	66/34	65/35	56/44	55/45
Silos	[nº]	4	1	1	5
	[m^3]	8.000	2.550	1.000	10.400
Granjas	[nº]	8	1	1	2
Área de cultivo	[ha]	550	-	-	850

Tabla 2.3: Materias primas utilizadas en cada planta.

Como se ha indicado en la introducción cada substrato tiene unas características distintas en cuanto a la materia seca o a la tasa de producción de biogás. En la Tabla 2.4 se recogen las principales características energéticas de los cultivos utilizados (KWS SAAT AG, 2010).

	Materia seca (%)	**Producción biogás (m^3/t)**	**Conversión metano (%)**	**Producción metano (m^3/ha)**
Maíz energético	27-31	200	53	6.300
Centeno	33-36	185	54	3.780
Hierba	28-30	160-200	52	3.000

Tabla 2.4: Principales características de los cultivos utilizados.

A continuación se exponen brevemente las principales características de cada cultivo energético:

- **Maíz**: las variedades cultivadas en las diferentes plantas de biogás del estudio son las denominadas de alto rendimiento y se caracterizan por su alto contenido en materia seca, alta producción de biogás y fácil cultivo. Las variedades utilizadas son la RONALDINIO (FAO 240), FERNANDEZ (FAO 250) y ATLÉTICO (FAO 280). Se trata de variedades tardías, es decir que se planta entre el 15 de abril y el 15 de mayo. Son recolectadas a la segunda quincena de septiembre.

- **Centeno (planta completa):** el centeno posee una tasa de materia seca mayor que le maíz, además puede ser plantado tras este, debido a su recolección temprana y tiene ventajas como cultivo rotacional. Sin embargo, su tasa de producción de metano es menor. Se planta entre mediados de septiembre a finales de noviembre y se recolecta entre mediados de julio y finales de agosto.

- **Hierba**: se utiliza una gramínea denominada "*ryegrass*" que una vez ensilada proporciona valores de producción de metano similares al maíz. Se pueden realizar entre 3 y 5 siegas al año, en verano, en otoño (tras la cosecha de la cebada, el trigo, el centeno o el maíz) o en primavera entre el 15 de marzo y el 15 de abril. Si se siembra en verano se cosecha en septiembre, al principio de

mayo y en una tercera ocasión dependiendo del clima. Si se siembra en primavera se cosecha hasta en cinco ocasiones siendo la primera a principios de mayo. Y si se siembra en otoño se cosecha antes de la siembra del cultivo de cereales.

Debido a las condiciones climáticas de esta región de Alemania no es necesario el riego de los cultivos a lo largo del año. El ensilado del maíz, el centeno y la hierba permite su almacenamiento y disponibilidad a lo largo de todo el año eliminando la estacionalidad de la misma. Cada cultivo tiene una época de ensilado, en el caso del maíz este se produce en las semanas posteriores a la recolección, es decir, entre septiembre y octubre. El centeno se ensila en dos veces al año: en primer lugar se realiza una cosecha pequeña de centeno verde en mayo y después una cosecha de la planta completa del centeno restante en junio. Por último, la hierba es ensilada tras cada siega. En el Anejo II se recogen algunas imágenes en las que se muestra el proceso de recolección, triturado y ensilado del material vegetal (Imagen A2.10, Imagen A2.11 e Imagen A2.12). En la Tabla 2.5 se resume esquemáticamente el calendario de producción.

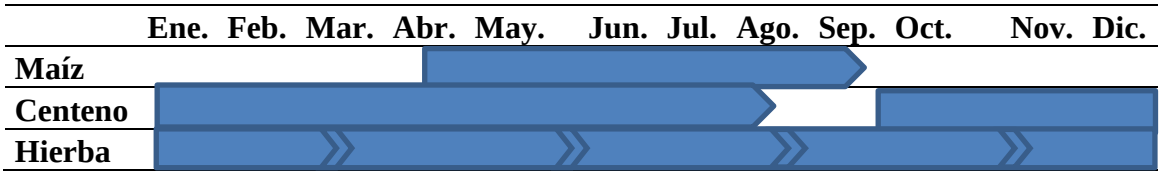

Tabla 2.5: Calendario de producción.

Los purines bovinos y porcinos utilizados tienen consistencia fluida y características similares, aunque los purines de cerdos tienen una conversión en metano mayor, dichas características de muestran en la Tabla 2.6 (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e., 2004).

	Materia seca (%)	Producción biogás (m^3/t)	Conversión metano (%)
Purines bovinos	8,8	28	55
Purines porcinos	6	25	60

Tabla 2.6: Principales características de los purines utilizados.

2.3. Parámetros de control del proceso. Métodos analíticos.

Con el fin de monitorizar el proceso de digestión anaerobia se tomaron datos durante ocho semanas (febrero y marzo de 2011) de los principales parámetros de los digestores primarios de cada planta estudiada con el fin de controlar el proceso.

2.3.1. pH.

Se midió directamente sobre la muestra de efluente con un medidor de pH/mV, de resolución de lectura 0,01 unidades de pH y precisión ±0,01. Se realizó una calibración con resoluciones tampón estándar de pH 7,00 y 4,00 a temperatura ambiente.

2.3.2. FOS/TAC.

Se realizó una valoración con un ácido fuerte hasta pH 5 y pH 4,40. Para ello se utilizó ácido sulfúrico 0,05M. Las muestras fueron centrifugadas a 5.000 rpm durante 10 minutos, y diluidas, mezclando 5ml del sobrenadante con 15ml de agua destilada. El instrumental utilizado fue el mismo que el utilizado para medir el pH. Con los valores obtenidos se calculó la relación FOS/TAC de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$\text{FOS (mg ácido acético/l)} = ((pH4{,}40 - pH5{,}00) * 1{,}66 * 4) - 0{,}15) * 500$$

$$\text{TAC (mg } CaCO_3\text{l)} = pH4{,}40 * 250 * 4$$

2.3.3. Ácidos Grasos Volátiles.

Los ácidos grasos volátiles analizados han sido acético, propiónico, butírico y valérico, así como las formas iso- y n- del butírico y del valérico. Se analizaron mediante cromatografía de gases, con un cromatógrafo HPLC (en inglés, cromatografía líquida de alta presión). Para ello la muestra se centrifugó de nuevo 10 minutos a 5.000 rpm y se filtró con un filtro de 0,45 micrómetros. Para preparar las muestras a analizar el HPLC 200 microlitros del sobrenadante filtrado fueron mezclados con 1.800 microlitros de ácido metilsulfúrico 30 microM, se dejaron reposar 5 minutos y se filtraron de nuevo.

Además, para el análisis en el cromatógrafo se prepararon tres muestras con estándares conocidos para hacer la curva de calibración. En el Anejo III se adjunta a modo de ejemplo los cromatogramas de una de los análisis realizados.

2.3.4. Ión amonio (NH_4^+).

El ión amonio se determinó directamente por lectura espectrofotométrica a 655nm. Para ello la muestra se diluye (sobrenadante filtrado de la segunda centrifugación) mezclando 50µl con 4.950 µl de agua destilada. Para crear la curva de calibrado se prepararon un blanco, dos controles y dos estándares, y de cada muestra se hicieron dos pruebas de acuerdo a las siguientes concentraciones (Tabla 2.7):

Prueba	**H_2O**	**NH_4 solución de trabajo estándar (20mg/l)**	**Muestra diluida**	**Solución salicilato**	**Solución reactivo**	**H_2O hasta 10,0 ml**
	[ml]	[µl]	[µl]	[ml]	[ml]	[ml]
Blanco	5,0	0	0	0,8	0,8	3,4
STD 3	5,0	400	0	0,8	0,8	3,0
STD6	5,0	1000	0	0,8	0,8	2,4
Control 1	5,0	200	200	0,8	0,8	3,0
Control 2	5,0	200	200	0,8	0,8	3,0
Muestra 1	5,0	0	200	0,8	0,8	3,2
Muestra 2	5,0	0	200	0,8	0,8	3,2

Tabla 2.7: Concentraciones para la curva de calibrado y las muestras para espectrofotometría del ión amonio.

Tras 60 minutos de incubación a temperatura ambiente se agitaron las muestras y se midieron en el fotómetro a 655nm en el siguiente orden:

1º. Agua destilada.
2º. Control.
3º. Estándar 3.

4º. Estándar 6.

5º. Control 1.

6º. Control 2.

7º. Muestras.

2.3.5. Sólidos totales y volátiles.

Los sólidos totales (ST) se determinaron mediante el peso del residuo seco, secado a 105ºC en estufa durante 24 horas, referido al peso de materia fresca inicial. El cálculo se realizó utilizando la siguiente expresión:

$$ST\ (\%) = (Peso_{105ºC} - Tara)*100/\ Peso\ muestra$$

Los sólidos totales obtenidos fueron utilizados para la determinación de los sólidos volátiles (SV) mediante la calcinación en mufla a 550ºC durante 4 horas. El contenido en SV se determina por diferencia entre el residuo seco y las cenizas, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$SV\ (\%) = (Peso_{105ºC} - Peso_{550ºC})*100/Peso\ muestra$$