



Título del Trabajo Fin de Máster:

*Modelación de la digestión anaerobia piloto
del residuo procedente de una planta de
bioetanol*

Intensificación:

TRATAMIENTO DE AGUAS

Autor:

PATÓN GASSÓ, MAURICIO

Director/es:

GONZÁLEZ ROMERO, JUAN ANDRÉS

SERRALTA SEVILLA, JOAQUÍN

Fecha: **SEPTIEMBRE, 2012**

Título del Trabajo Fin de Máster:

Modelación de la digestión anaerobia piloto del residuo procedente de una planta de bioetanol

Autor: ***Patón Gassó, Mauricio***

Tipo	A <input checked="" type="checkbox"/> B <input type="checkbox"/>	Lugar de Realización	VALENCIA
Director	<i>Juan Andrés González Romero</i>	Fecha de Lectura	09/2012
Codirector1	<i>Joaquín Serralta Sevilla</i>		
Codirector2			
Tutor			

Resumen:

Castellano

En el presente trabajo se plantea la modelación del proceso de digestión anaerobia a escala de planta piloto del agua residual producida en una planta de bioetanol. El modelo escogido para llevar a cabo este objetivo es el ADM1 (Batstone, 2002).

Para poder llevar a cabo esta modelización se estudian e interpretan los datos recogidos durante el periodo de funcionamiento de la planta piloto. En este estudio se plantean ciertas hipótesis que posteriormente son utilizadas en la aplicación del modelo y se justifican problemas encontrados en el funcionamiento de la planta piloto.

Se describen el modelo ADM1 propuesto originalmente en el software SIMBA (componentes, procesos biológicos y fisicoquímicos, estequiometría y cinética) y la extensión al modelo propuesta (incluyendo los nuevos componentes considerados y los procesos asociados). Dicha extensión ha consistido en la incorporación de los procesos en los que participan las bacterias sulatorreductoras según la implementación propuesta por Batstone (2006). Asimismo, se describe el proceso de conversión entre las variables medidas y las consideradas en el modelo y los criterios de tiempo de cálculo y métodos numéricos considerados.

Se presentan los resultados de simulación obtenidos, tanto con el modelo ADM1 (propuesto originalmente en SIMBA) como con el modelo extendido propuesto mostrando este último una mayor capacidad de reproducción de las observaciones experimentales, siendo capaz de simular alguna variable más (ácido sulfhídrico y sulfato) y de predecir mejor las concentraciones de metano producidas, así como la acumulación de ácidos registrada en el efluente.

Valencià

Al present treball es planteja la modelació del procés de digestió anaeròbia a escala de planta pilot de l'aigua residual produïda a una planta de bioetanol. El model escollit per a aconseguir aquest objectiu es l'ADM1 (Batstone, 2002).

Per poder dur a terme esta modelització s'estudien i s'interpreten les dades recollides durant el període de funcionament d'aquesta planta pilot. En aquest estudi es plantegen certes hipòtesi que posteriorment son utilitzades en l'aplicació del model i es justifiquen els problemes observats en el funcionament de la planta.

Es descriu el model ADM1 propost originalment en el software SIMBA (els components, els processos biològics i fisicoquímics, l'estequiometria i la cinètica) i de l'extensió proposada (incloent

els nous components considerats i els processos associats). Aquesta extensió ha consistit en la incorporació dels processos en els quals participen els bacteris sulfatorreductors segons l'implementació plantejada per Batstone (2006). A més, es descriu el procés de conversió entre les variables mesurades i les considerades al model, els criteris de temps de càlcul i el mètode numèric utilitzat.

Es presenten els resultats de simulació obtesos, tant al model ADM1 (proposat originalment en SIMBA) com en el model extés proposat, mostrant aquest últim una major capacitat de reproducció de les observacions experimentals, sent capaç de simular alguna variable més (àcid sulfhídric i sulfat) i de predir millor les concentracions de metà produïdes, així com l'acumulació d'àcids registrada a l'efluent.

English

In the current paper it is presented the modelling of the anaerobic digestion process in a pilot plant which treats the wastewater produces in a bioethanol plant. The model chosen for this work has been the ADM1 (Batstone, 2002).

To achieve this goal, the collected data during pilot plant operation has been studied and interpreted. This study raises some hypotheses that are subsequently applied into the model and justify some of the operational problems encountered during the pilot plant operation.

The original ADM1 proposed in Simba is described (Fractions, biological and physicochemical processes, stoichiometry and kinetics) and the extension to the model (including the new considered fractions and processes). This extension adds to the model the processes involving the sulfate-reducing bacteria. The conversion process between the measured variables and the ones considered in the model is also described, and the criteria for time used and the numerical method is explained.

The results of the simulations are presented, both with the ADM1 model proposed in SIMBA and with the proposed extension. The latter is able to reproduce better the observed data being able to simulate some new variables (sulfhidric acid, sulfate) and predicting better the methane concentration and the accumulation of volatile fatty acids that is produced in the effluent

Palabras clave:

digestión anaerobia, planta piloto, modelización, ADM1, SIMBA

***MODELACIÓN DEL PROCESO DE
DIGESTIÓN ANAEROBIA EN UNA
PLANTA DE BIOETANOL***

A mi padre

ÍNDICE

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. DIGESTIÓN ANAEROBIA.....	2
1.1.1. Factores ambientales que afectan a la digestión anaerobia.....	7
1.1.2. Factores operacionales que afectan a la digestión anaerobia	12
1.1.3. Características del biogás	15
1.1.4. Ventajas e inconvenientes de los procesos anaerobios.....	17
1.2. APLICACIONES DE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA EN LA INDUSTRIA.....	19
1.3. MODELOS EXISTENTES DE DIGESTIÓN ANAEROBIA.....	22
1.3.1. Modelo de Graef y Andrews.....	23
1.3.2. Otros modelos que incluyen limitación en el crecimiento de los microorganismos.....	24
1.3.4. Modelo de Hill	25
1.3.5. Modelo de Angelidaki.....	26
1.3.6. Modelo de Siegrist.....	27
1.3.7. Modelo ADM1	29
1.3.8. Otros modelos de digestión anaerobia: los modelos globales	31
1.4. LA HERRAMIENTA DE SIMULACIÓN SIMBA.....	34
2. OBJETIVOS.....	39
3. EXPERIMENTOS REALIZADOS EN LA PLANTA PILOTO	43
3.1. ENTIDADES PARTICIPANTES EN LA EXPERIENCIA PILOTO	45
3.2. DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA PILOTO UTILIZADA	47
3.3. VARIABLES DE CONTROL	49
3.4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE LAS MEDICIONES	52
3.4.1. DQO	53
3.4.2. Sólidos Suspendidos Totales.....	55

3.4.3. Nitrógeno.....	57
3.4.4. Fósforo.....	58
3.4.5. Alcalinidad.....	59
3.4.6. Carga orgánica.....	60
3.4.7. Ácidos grasos volátiles.....	61
3.4.8. Biogás producido.....	63
4. MODELO APLICADO PARA SIMULAR LA PLANTA.....	67
4.1. DESCRIPCIÓN DEL MODELO ADM1 PROPUESTO EN SIMBA.....	68
4.1.1. Componentes representados en el modelo.....	69
4.1.2. Descripción de los procesos representados.....	72
4.2. PROCESOS REPRESENTADOS EN LA DIGESTIÓN ANAEROBIA.....	76
4.2.1. Desintegración e hidrólisis.....	76
4.2.2. Acidogénesis.....	78
4.2.3. Acetogénesis.....	81
4.2.4. Metanogénesis.....	85
4.2.5. Procesos de pérdida de biomasa.....	87
4.2.6. Mecanismos de inhibición en el modelo.....	91
4.2.7. Procesos de equilibrio ácido-base.....	92
4.2.8. Transferencia entre las fases líquida y gaseosa.....	103
4.3. MATRIZ DE COMPONENTES Y PROCESOS.....	105
4.4. TABLAS DE VARIABLES UTILIZADAS EN EL MODELO.....	109
4.4.1. Parámetros del modelo.....	109
4.4.2. Variables internas del modelo.....	115
4.4.3. Cinéticas de los procesos.....	118
4.5. MODIFICACIONES PROPUESTAS AL MODELO ADM1.....	120

5. APLICACIÓN DEL MODELO DE DIGESTIÓN ANAEROBIA	133
5.1. DESCRIPCIÓN DE LA HERRAMIENTA DE CONVERSIÓN EMPLEADA.....	134
5.2. CONSIDERACIONES A LA HORA DE REALIZAR LAS SIMULACIONES.....	139
5.3. ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD DEL MODELO	143
6. RESULTADOS	151
6.1. RESULTADOS DEL MODELO ADM1 PROPUESTO EN SIMBA.....	152
6.2. RESULTADOS OBTENIDOS CON EL MODELO ADM1 MODIFICADO	158
7. CONCLUSIONES.....	165
8. BIBLIOGRAFÍA.....	169

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental es uno de los grandes desafíos que el ser humano debe afrontar en el siglo XXI. Además, deben afrontarse las consecuencias del cambio climático, el aumento de la demanda de combustibles fósiles, y la continua explotación de los recursos naturales. El enfoque tradicional del control de la contaminación basado en librarse de los contaminantes a partir de transformarlos de fase líquida a gaseosa o viceversa no es una opción deseable actualmente. Por ello, es importante dirigir los esfuerzos hacia métodos sostenibles que no solo aligeren la contaminación, sino que sean capaces de aflojar el estrés sobre los recursos naturales. Dentro de este enfoque encontramos los procesos anaerobios, los cuales combinan el tratamiento de residuos con la producción de energía (Khanal, 2008).

A pesar del importante avance que se ha logrado en el desarrollo de la tecnología anaerobia, se requiere la optimización de aspectos del proceso que permitan su incorporación a nivel industrial. Por ello, las técnicas de modelación del proceso pueden utilizarse para predecir el comportamiento en distintos escenarios y ayudar al manejo operacional, pudiendo así desarrollar estrategias que mejoren la estabilidad del proceso (Silva et al., 2009).

En el presente trabajo, se pretende simular el proceso de digestión anaerobia de una planta de tratamiento de bioetanol mediante el modelo ADM1 (Batstone et al., 2002). Previamente a la descripción del trabajo realizado se describe el proceso de digestión anaerobia, sus aplicaciones industriales así como una revisión del estado del arte correspondiente a los modelos de digestión anaerobia.

Por último, se describe la herramienta de simulación empleada para llevar a cabo este estudio.

1.1. DIGESTIÓN ANAEROBIA

La digestión anaerobia es uno de los procesos más antiguos utilizados para la estabilización de fangos. En este proceso se produce la descomposición de la materia orgánica e inorgánica en ausencia de oxígeno molecular. Su principal aplicación ha sido la estabilización de los fangos concentrados producidos en el tratamiento del agua residual.

En este proceso de digestión en ausencia de oxígeno, la materia orgánica contenida en el residuo a tratar se convierte biológicamente en biogás (corriente gaseosa formada en su mayor parte por metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2)). El proceso se lleva a cabo en un reactor completamente cerrado, en el cual el residuo a tratar se puede introducir en él de forma continua o discontinua, y es retenido durante un periodo de tiempo durante el que se llevará a cabo la digestión. Tras ser sometido a este proceso el residuo que se extrae no es putrescible, y el contenido en organismos patógenos que presenta es bajo. Además, presenta la ventaja de que se obtiene una fuente de energía renovable en forma de biogás. Si bien es un proceso que se usa en todo el mundo para el tratamiento de los fangos producidos en el tratamiento de las aguas residuales urbanas los procesos anaerobios tienen también gran importancia en el tratamiento global de distintos tipos de residuos, tal y como se expone más adelante.

En la Figura 1 se muestra un esquema de funcionamiento de un digestor anaerobio en una planta de tratamiento de agua residual urbana:

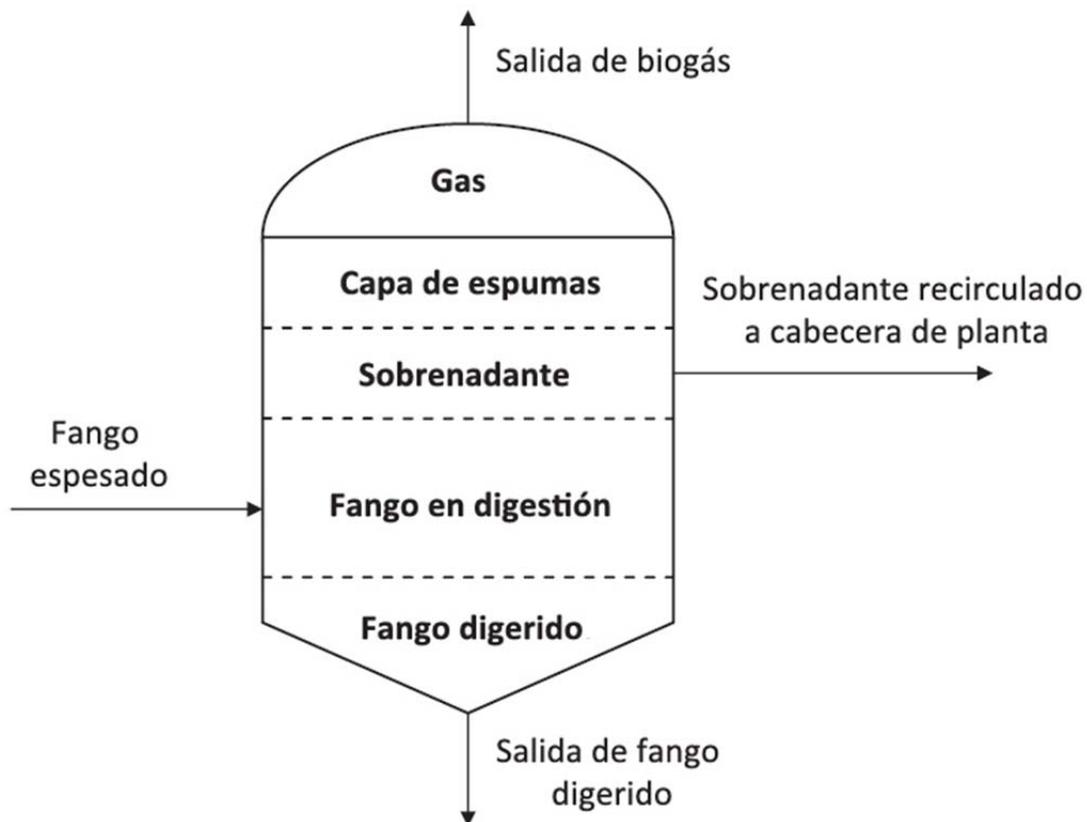


Figura 1: Esquema de un digestor en una EDAR.

Los digestores pueden ser de dos tipos: de baja o de alta carga. En los procesos de baja carga (Figura 1) no se calienta ni se mezcla el contenido en el digestor, y tienen unos tiempos de retención de entre 30 y 60 días (Appels et al., 2008). En los procesos de digestión de alta carga, el sustrato a tratar se calienta y se mezcla completamente, bien por recirculación del gas, por bombeo o una combinación de ambos. Con este sistema, se reduce el tiempo de retención a 15-20 días como máximo y se consigue disminuir el volumen del reactor.

Si los procesos se combinan se conoce como una digestión de doble etapa (Figura 2), donde un digestor de alta carga se combina con un segundo digestor cuya función consiste en separar los sólidos digeridos del líquido sobrenadante. Y puede

utilizarse también para almacenar gas producido en el digestor. Este tipo de digestión mediante dos tanques era muy popular en el pasado, pero raramente es utilizado en nuevas plantas de tratamiento (Appels et al., 2008).

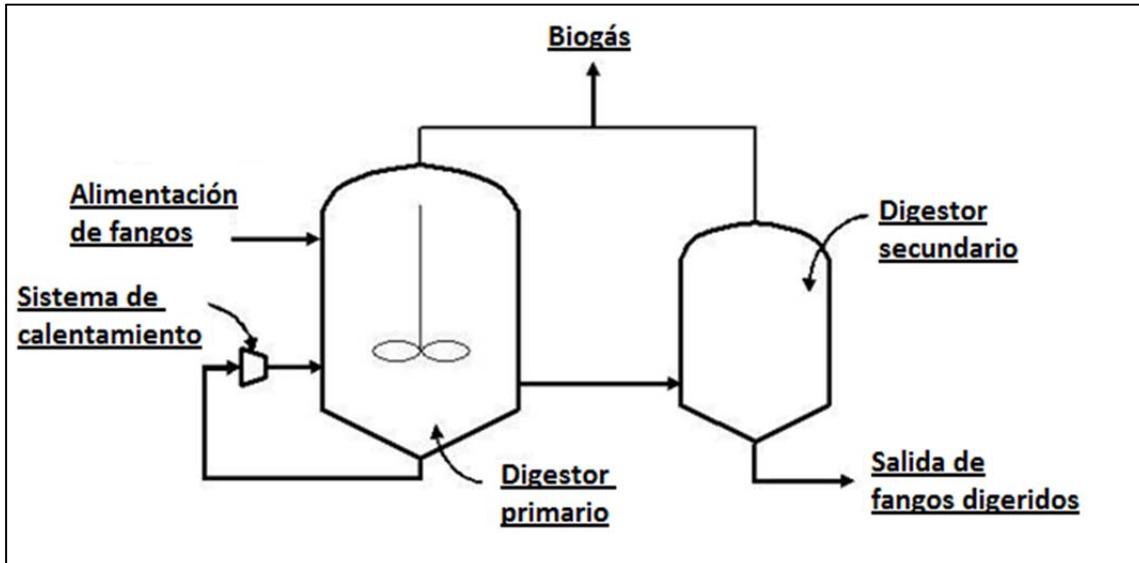


Figura 2: Diagrama de flujo de un proceso de digestión anaerobia de doble etapa en modo continuo.

Hay varios tipos de digestores en función del tipo de alimentación:

- Discontinuo o en *batch*: Se introduce el residuo a digerir en el reactor y tiene lugar la digestión anaerobia hasta que se detiene la producción de biogás.
- Continuo: El digestor es un reactor continuo de tanque agitado (RCTA). Funciona en modo de operación en continuo o semicontinuo, con alimentación y extracción periódicas. Se admite que la concentración de la corriente de salida es la misma que la del interior del reactor. Incluye una homogeneización que se puede realizar mecánicamente o por la recirculación del biogás o del líquido. Es el digestor que generalmente se utiliza para el tratamiento de los fangos en una estación de depuración de aguas residuales.

Por lo que respecta a la conversión biológica de la materia orgánica de los fangos, parece producirse en tres etapas. La primera etapa constituye en una hidrólisis la cual incluye la transformación mediante enzimas de los compuestos de alto peso molecular en otros que pueden servir para su uso como fuente de energía y carbono celular. La segunda fase, conocida como acidogénesis, implica la conversión bacteriana de los compuestos resultantes de la hidrólisis en compuestos intermedios de un menor peso molecular que serán degradados en una tercera etapa conocida como metanogénesis, en la que se forman productos finales más simples, principalmente metano y dióxido de carbono.

Entre los microorganismos que actúan en la segunda fase, en la que se fermentan los compuestos orgánicos a ácidos grasos volátiles, principalmente en forma de propionato y acetato, encontramos un grupo compuesto por bacterias facultativas y anaerobias obligadas, a las cuales se las denomina como bacterias formadoras de ácidos. Entre las bacterias acidogénicas aisladas en digestores anaerobios se encuentran las siguientes especies: *Clostridium spp.*, *Peptococcus anaerobus*, *Bifidobacterium spp.*, *Desulphovibrio spp.*, *Corynebacterium spp.*, *Lactobacillus*, *Actinomyces*, *Staphylococcus* y *Escherichia coli*.

El segundo grupo de microorganismos que actúan en este proceso de digestión anaerobia se encarga de convertir los ácidos orgánicos formados por el primer grupo en gas metano y dióxido de carbono. Las bacterias que se encargan de este proceso son anaerobias estrictas, y se las conoce como bacterias metanogénicas o formadoras de metano. Los organismos identificados en estos digestores anaerobios son muy similares a los encontrados en los estómagos de animales rumiantes o a los que se encuentran en los sedimentos orgánicos de lagos y ríos. Entre los géneros principales encontramos los siguientes: *Methanobacterium*, *Methanobacillus*, *Methanococcus* y *Methanosarcina*.

Las bacterias sulfatorreductoras son un grupo de procariotas anaerobias estrictas (Postgate, 1984). Estas bacterias tienen similitudes tanto fisiológicas como ecológicas con las bacterias formadoras de metano (Odom and Singleton, 1993).

Este grupo de bacterias reductoras de sulfato degradan la materia orgánica a CO_2 con el sulfato como aceptor de electrones que transforman en sulfuro. Además, reducen la producción de metano, al tratarse de bacterias que son competidoras con las bacterias metanogénicas tanto por el acetato como por el hidrógeno cuando existe presencia de sulfato. Por último, son capaces de generar H_2S , el cual es un gas altamente corrosivo y dificulta el aprovechamiento energético del biogás.

Las ventajas e inconvenientes del tratamiento anaerobio frente al aerobio provienen del lento crecimiento de las bacterias metanogénicas, las cuales son particularmente importantes en la producción del biogás. Este bajo rendimiento celular implica que sólo una pequeña parte del residuo orgánico está siendo sintetizado en nuevas células. Debido a esta baja velocidad de crecimiento, los procesos anaerobios deben operarse con altos tiempos de retención celular y a elevadas temperaturas. Por la acción de este tipo de bacterias, la mayoría del residuo orgánico se transforma en gas metano, el cual es combustible, siendo por ello un producto final útil.

Debido a la pequeña tasa de crecimiento celular y la conversión de la materia orgánica en metano y anhídrido carbónico, la materia sólida resultante está bastante bien estabilizada y es apta para su descarga frecuentemente, previo secado o deshidratación. Se puede enviar a vertederos o extenderse sobre la tierra como acondicionador de la misma o como material similar al humus. Por otro lado, los sólidos del fango de los procesos aerobios generalmente deben ser digeridos de forma anaerobia, o deshidratados e incinerados, ya que tienen una gran proporción de materia orgánica celular.

1.1.1. Factores ambientales que afectan a la digestión anaerobia

Los factores ambientales que influyen en la digestión anaerobia se enumeran y describen a continuación:

1.1.1.1. Temperatura

La temperatura afecta de forma directa a la velocidad de descomposición de los residuos y al rendimiento del proceso (m^3 de biogás/kg de materia orgánica).

En función de la temperatura, se establecen tres rangos de operación ((Velsen, 1981); (Kopiske and Eggerglub, 1982); (Stevens and Schulte, 1982); (Wellinger, 1982); (Lettinga et al., 1983)):

- Psicrófilo: (T < 25° C)

La producción de biogás a bajas temperaturas se considera independiente de la temperatura. Sin embargo, entre 15 y 25 ° C, la producción aumenta linealmente con la temperatura. A bajas temperaturas el proceso de aclimatación de los microorganismos es lento.

La digestión anaerobia en el rango psicrófilo se aconseja en ocasiones para el tratamiento de algunos residuos ganaderos, o incluso vertidos industriales o urbanos, siempre que las condiciones ambientales no sean extremas.

- Mesófilo: (T entre 25 y 45° C)

En este intervalo es en el que trabajan la mayoría de los digestores de fangos en las estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas. El óptimo de producción se establece según autores, dependiendo del residuo a tratar, situándose este óptimo a una temperatura en los 35° C. Cuando se aumenta la temperatura de 25 a 40° C, la producción de biogás aumenta un 1% por grado. El balance energético óptimo se encuentra entre 25 y 35 ° C.

- Termófilo: (T > 45° C)

La digestión anaerobia a temperaturas elevadas presenta ciertas ventajas, como son la eliminación de ciertos gérmenes patógenos, la mayor rapidez del proceso, la disminución del tiempo de retención, la reducción del tamaño de las instalaciones, y un mayor rendimiento del proceso.

Para este intervalo, se sitúa como temperatura óptima alrededor de 60°C (Pfeffer, 1973; Pfeffer, 1974). Aunque la producción de gas se incrementa al pasar de 50° C a 60° C, el balance energético es más desfavorable.

En este rango de temperaturas se suelen tratar residuos de industrias agroalimentarias, los cuales son vertidos a altas temperaturas.

La estabilidad de la temperatura es fundamental para un buen funcionamiento del digester en el rango termófilo, ya que los márgenes de fluctuación son más estrechos que en el rango mesófilo, e implica un mayor control del proceso.

A pesar de todas las ventajas citadas anteriormente, también hay que citar las desventajas que han hecho que no tenga una gran aceptación el proceso de digestión en este rango de temperatura. Ello es debido a que:

- Las bacterias termófilas son muy sensibles a cualquier cambio en las condiciones del proceso.
- El periodo de aclimatación de las bacterias en el rango termófilo es relativamente largo.
- El rendimiento energético neto del proceso es pequeño, debido a ciertas pérdidas caloríficas en el mantenimiento del digester a temperaturas elevadas.
- El poder fertilizante de los lodos digeridos es más pequeño.

1.1.1.2. pH

El pH del medio es función de la alcalinidad bicarbonatada, de la presión parcial del dióxido de carbono, y de la concentración de los ácidos volátiles. El pH es una importante variable de control del proceso, ya que las bacterias acetogénicas y metanogénicas son muy sensibles a este parámetro. Las bacterias acidogénicas prefieren un pH entre 5.5 y 6.5, mientras que las metanogénicas prefieren un rango entre 6.8 y 8.2 siendo inhibidas a partir de valores situados por debajo de 6.2. En un sistema en el que ambos microorganismos coexisten, el pH óptimo de operación se encuentra entre 6.8 y 7.4, siendo necesario mantener el pH muy cerca de un valor neutro, ya que la metanogénesis está considerada como el proceso limitante (Khanal, 2008).

La naturaleza y el pH de los residuos a tratar determinan el pH del medio. Algunos tienen una fuerte capacidad reguladora que es suficiente para mantener el pH dentro del rango favorable, en los casos en que esto no sucede se hace necesario añadir ácidos o bases.

En el proceso de digestión anaerobia, el pH varía de forma significativa. La acidogénesis es una etapa por la que se forman ácidos en el digestor, y por tanto, el pH disminuye. Por otra parte, la metanogénesis es la etapa final en la que se consumen estos ácidos formados para producir biogás. Este consumo de ácidos provoca una subida del pH. El problema a la hora de controlar el pH radica en que si el descenso de este es demasiado acusado al producir una alta concentración de ácidos, las bacterias formadoras de metano no encuentran condiciones adecuadas para consumirlos, y por tanto, se acumulan los ácidos en el digestor y el pH cae bruscamente.

En un proceso discontinuo o por cargas el pH experimenta al principio un descenso hasta un valor mínimo comprendido entre 4.5 y 6.0 según el tipo de residuo utilizado, iniciando a continuación un ascenso hasta los valores estables en donde se sitúa el óptimo (McCarty, 1964). A partir de este momento se puede iniciar una alimentación continua o semicontinua por cargas periódicas del digestor, e ir incrementándola gradualmente hasta un valor máximo que no provoque un descenso del pH por debajo del intervalo de régimen ya citado.

1.1.1.3. Alcalinidad

La alcalinidad es una medida del contenido de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos de calcio, magnesio, sodio y potasio fundamentalmente. Se expresa en mg CaCO₃/L, y representa la capacidad tampón del contenido del digestor.

Un digestor con una alcalinidad superior a 1000 mg/L (a pH 6.0), presenta una buena capacidad de respuesta frente a rápidos aumentos del contenido en ácidos volátiles (Kotze et al., 1969). Se establece que para un valor de la alcalinidad comprendido entre 2500 y 5000 mg CaCO₃/L se obtiene un margen de operación seguro en el tratamiento anaerobio de residuos.

1.1.1.4. Ácidos grasos volátiles

El contenido en ácidos grasos volátiles en el interior de un digestor, es uno de los parámetros más útiles en el control del estado metabólico del proceso. Teniendo en cuenta que estos ácidos juegan un importante papel como intermediarios en la formación del metano, la acumulación de alguno de ellos indica la modificación de las condiciones metabólicas en el digestor; por tanto cualquier inhibición de las etapas finales de la metanogénesis provocará un aumento de la concentración de ácidos volátiles y un descenso acusado del pH.

Como medida de control suele tenerse en cuenta la proporción entre la concentración de ácidos grasos volátiles y la alcalinidad que se tiene en el reactor, con el fin de prevenir una acidificación excesiva del medio. Por lo general se establece que el cociente ácidos grasos volátiles/alcalinidad debe ser < 0.25.

1.1.1.5. Nutrientes

Generalmente, las bacterias que intervienen en el proceso de fermentación anaerobia tienen requerimientos nutritivos simples para su desarrollo. Los principales nutrientes son carbono, nitrógeno, fósforo y pequeñas cantidades de azufre, vitaminas, ácidos grasos, aminoácidos (que pueden ser aportados por otras bacterias) y una serie de elementos minerales como K, Na, Ca, Mg y Fe en concentraciones traza (Khanal, 2008).

Cuando hay poco nitrógeno disponible en el medio, las bacterias no son capaces de producir los enzimas necesarios para utilizar el carbono. Si hay exceso de nitrógeno, entonces puede existir una inhibición del crecimiento de las bacterias.

Se acepta una relación óptima de C/N/P del orden de 250/7/1, aunque pueda variar dependiendo del tipo de residuo (Vicent, 1984).

Los lodos de aguas residuales urbanas contienen normalmente todos los nutrientes necesarios en cantidades adecuadas. Sin embargo, si el residuo es deficitario en nutrientes, puede ser necesaria la adición de amoníaco, fosfatos o sulfuros, cuando se pretende fermentarlas sin incorporar materiales de otros orígenes (Pfeffer and Liebman, 1976), aunque rara vez suele darse el caso en un tratamiento anaerobio, debido fundamentalmente a los bajos índices de producción de biomasa.

1.1.1.6. Toxicidad e inhibición

Los microorganismos anaerobios están inhibidos por sustancias presentes en el residuo de entrada y por productos formados por el metabolismo de los microorganismos. Los metales pesados, los compuestos halogenados y el cianuro son ejemplos de los primeros, mientras que el amoníaco, el sulfuro, y los ácidos grasos volátiles pertenecen al segundo grupo.

1.1.2. Factores operacionales que afectan a la digestión anaerobia

Los factores operacionales que influyen en la digestión anaerobia son los siguientes:

1.1.2.1. Tiempo de puesta en marcha

La puesta en marcha es el periodo durante el cual el proceso de digestión anaerobia se lleva a un punto donde se puede obtener un rendimiento normal del sistema de tratamiento biológico con una alimentación continua de sustrato.

Este periodo de puesta en marcha es una de las consideraciones más importantes a tener en cuenta en los procesos anaerobios debido a la lenta velocidad de crecimiento de los microorganismos anaerobios, especialmente los metanogénicos. Este tipo de sistemas de tratamiento normalmente requieren un largo periodo de puesta en marcha, motivo por el cual les resta competitividad ante otro tipo de tratamientos aerobios. Mientras que para los sistemas aerobios se requieren unos tiempos de puesta en marcha de 1 o 2 semanas, para los tratamientos de tipo anaerobio se necesitan de 2 a 4 meses en el caso de estar trabajando en un rango de temperatura mesofílico (37º C), y puede ser necesario más de un año en el caso que se trabaje en un rango de temperatura termofílico (55º C), debido a la alta velocidad de desaparición de la biomasa (Khanal, 2008). También depende este tiempo de puesta en marcha de la cantidad de biomasa inicial presente en el reactor, siendo menor el tiempo de puesta en marcha cuanto mayor de cantidad biomasa inicial exista en el reactor.

1.1.2.2. Agitación

La agitación de un digestor mejora el proceso, ya que se consigue una mezcla homogénea que facilita el contacto continuo entre los microorganismos y el sustrato, con un mejor aprovechamiento de éste al estar distribuido uniformemente y no existir gradientes de concentración ni de temperatura. Además, con la agitación se evita la formación de espumas en la superficie.

Los tipos de agitación aplicados en los digestores pueden ser de tipo mecánico o neumático por recirculación del gas o líquido.

La agitación mecánica consiste en la aplicación de un dispositivo de paletas o hélice dentro del digestor.

La agitación neumática por recirculación del gas consiste en inyectar de nuevo parte del gas producido, por la parte inferior del digestor con lo que se consigue la creación de un flujo turbulento en el interior. Éste método proporciona una mayor producción de gas y una estabilización más rápida de la materia orgánica. Si se hace por recirculación de la parte líquida contenida en el digestor, se realiza por medio de una bomba, que se aprovecha en ocasiones para calentar el digestor con un intercambiador de calor externo.

La producción de gas se ve afectada por la velocidad de agitación. Se ha comprobado que altas velocidades son perjudiciales, porque pueden romper los agregados bacterianos entre las bacterias productoras de hidrógeno y las que lo consumen, y los flóculos que se hayan formado. En un digestor de lodos de aguas residuales (Stafford, 1982) se observaron que entre velocidades de agitación comprendidas entre 140 y 1000 rpm la producción de gas no se vio afectada de manera sensible. Sin embargo, a mayor velocidad se observó una reducción de la cantidad de gas obtenido.

1.1.2.3. Tiempo de retención

El tiempo medio de retención hidráulico (TRH) en el sistema se calcula como el cociente entre el volumen del digestor y el caudal alimentado mientras que el tiempo de retención celular (TRC) es el tiempo medio que un sólido permanece en el reactor. Dada la dificultad de que el fango anaerobio sedimente los digestores anaerobios se suelen operar sin recirculación de fangos por lo que $TRH=TRC$, lo que implica que son necesarios elevados volúmenes para conseguir elevados TRC.

En la digestión anaerobia, como ocurre en otros procesos microbiológicos, la velocidad con la que se generan los microorganismos es igual a la velocidad con la que son eliminados del reactor cuando éste alcanza el estado estacionario. Esto implica que el tiempo de residencia en un digestor de mezcla perfecta debe ser superior a un valor mínimo para que el proceso dé lugar.

El tiempo de retención afecta también a la velocidad de producción de gas. La eficacia de un proceso aumenta con el tiempo de retención hasta llegar a un valor asintótico.

1.1.3. Características del biogás

El biogás es el producto gaseoso resultante del proceso de digestión anaerobia de compuestos orgánicos. Su composición está en función del sustrato digerido y del tipo de tecnología que se vaya a emplear. Una relación podría ser la siguiente:

- 55-65 % de metano (CH_4)
- 30-40 % de dióxido de carbono (CO_2)
- <5 % de hidrógeno (H_2), ácido sulfhídrico (H_2S) y otros gases.

Gracias a su alto contenido en metano, el poder calorífico del biogás producido en 1 m^3 es el mismo que el que se genera con el 60% del volumen de gas natural. Por esto, es un combustible ideal, salvo por su contenido en H_2S . En la Figura 3 podemos comparar las equivalencias de 1 m^3 de biogás con distintos componentes.

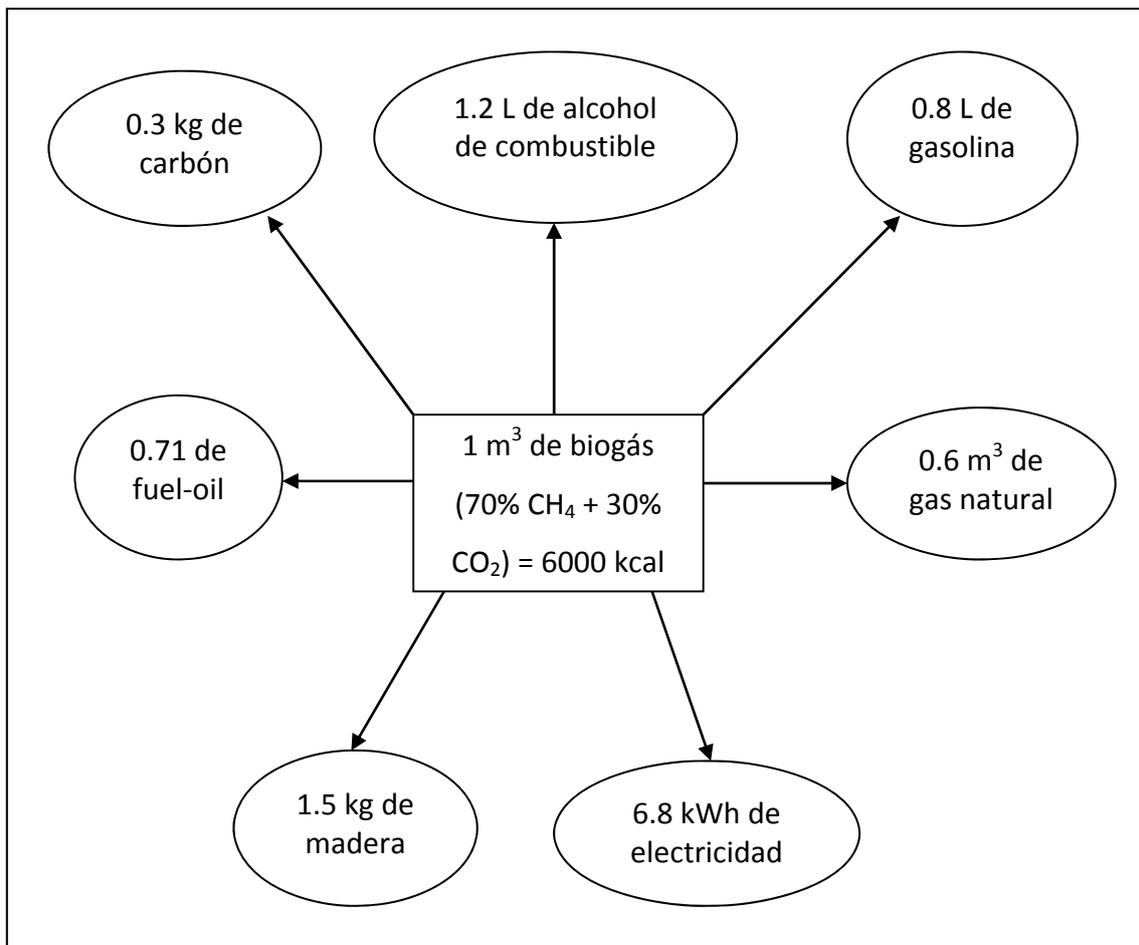


Figura 3: Equivalencias del biogás con distintos elementos (IDAE, 2007)

El biogás producido en los procesos de digestión anaerobia puede tener diferentes usos:

- En una caldera para generación de calor o electricidad.
- En un motor o una turbina para generar electricidad.
- En pilas de combustible, previa limpieza de H₂S y otros contaminantes de las membranas.
- Purificarlo y añadir los aditivos necesarios para introducirlo en una red de transporte de gas natural.
- Uso como material base para la síntesis de productos de elevado valor añadido como es el caso del metanol o el gas natural licuado.
- Combustible de automoción.

Además del metano, en el biogás encontramos otra serie de compuestos que se comportan como impurezas (agua, sulfuro de hidrógeno, monóxido de carbono, y compuestos orgánicos volátiles como hidrocarburos halogenados). Por tanto, será necesaria la limpieza del combustible en función de cual vaya a ser su uso final.

1.1.4. Ventajas e inconvenientes de los procesos anaerobios

Debe considerarse que, como todo proceso, los procesos anaerobios tienen sus ventajas e inconvenientes. A continuación se exponen ambos, y se exponen ciertas aplicaciones que se pueden obtener con este tipo de procesos.

Entre las ventajas de los procesos anaerobios encontramos las siguientes:

- Producción de energía a partir del biogás, a diferencia de los procesos aerobios convencionales.
- Menor generación de lodos que los procesos aerobios.
- Menor requerimiento de nutrientes (N y P).
- Mayor capacidad de carga orgánica a tratar.
- Mejor control de olores al tratarse en un reactor sin oxígeno y cerrado.
- Capacidad de reducir la concentración de compuestos orgánicos refractarios en condiciones adecuadas.

Por otra parte, entre los inconvenientes de este tipo de procesos encontramos los siguientes:

- Largo tiempo de puesta en marcha.
- Largo tiempo de recuperación ante cualquier contratiempo en el proceso.
- Necesidad específica de concentraciones de metales traza.
- Susceptibilidad a los cambios ambientales.
- Elevados tiempos de retención celular y temperaturas que permitan compensar las bajas velocidades de crecimiento de los microorganismos.
- La calidad del efluente es menor puesto que no se pueden eliminar nutrientes bajo condiciones anaerobias.

Por otra parte, hay que considerar que además de las ventajas anteriormente expuestas, mediante procesos de tecnología anaerobia se pueden obtener biocombustibles provenientes de una fuente de energía renovable y productos

valiosos a partir de materias primas de bajo valor como son los residuos a tratar, motivo por el cual la tecnología anaerobia se ha hecho muy popular.

1.2. APLICACIONES DE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA EN LA INDUSTRIA

El motivo de la popularidad de la tecnología anaerobia radica en el potencial de producir una fuente de energía renovable. Normalmente, la digestión anaerobia se ha empleado en el tratamiento de los fangos producidos en la depuración de aguas residuales de tipo urbano pero también se ha utilizado en distintos tipos de industrias. La Tabla 1 ilustra el número de industrias que utilizaban este tipo de tratamiento en el año 2001:

Tabla 1: Aplicaciones de la tecnología anaerobia en el tratamiento de aguas residuales industriales. (Frankin, 2001)

Tipos de Industrias	Número de plantas
Cervecerías y bebidas	329
Destilerías y fermentación	208
Química	63
Papelera	130
Alimentación	389
Lixiviados de vertedero	20
Desconocidas/No definidas	76
Total	1215

Además, este tipo de tecnología ha sido empleada para distintas aplicaciones, entre las que podemos enumerar las siguientes (Khanal, 2008):

- Producción de metano.
- Producción de hidrógeno. (Koutrouli et al., 2009; Peiris et al., 2006)
- Producción de butanol.
- Producción de biodiesel a partir de biogás.
- Generación de electricidad utilizando una célula de combustible microbiana. (Piciooreanu et al., 2008)

También se pueden recuperar productos útiles tales como:

- Recuperación de ácido acético (Miller and Wolin, 1995)
- Producción de nisina, utilizada como bioconservante.
- Producción de ácido láctico.

Este incremento del uso de las tecnologías anaerobias se ha visto reflejado también en la publicación de distintos artículos científicos. Cabe destacar que durante los últimos años se ha producido un incremento de las publicaciones correspondientes a la modelación de la digestión anaerobia, con el fin de entender y poder predecir mejor el proceso, tal y como puede observarse en la Figura 4:

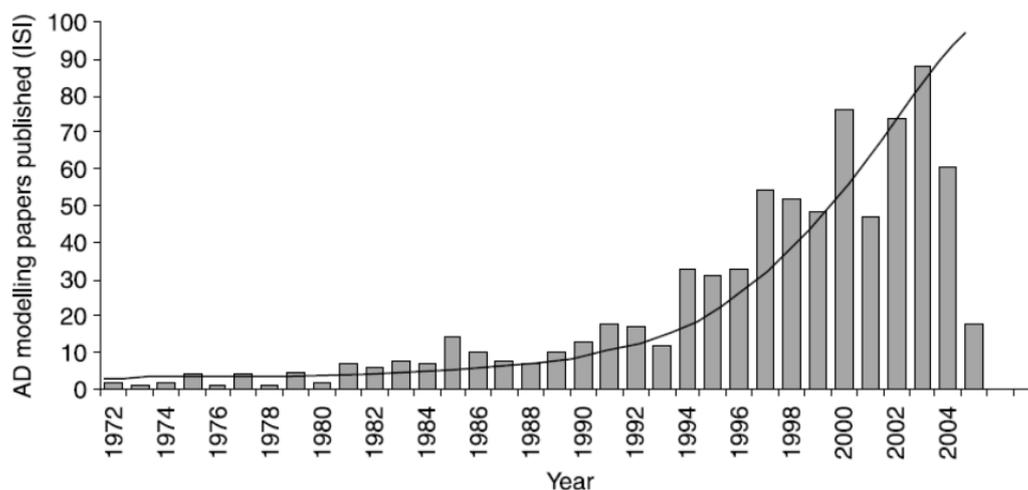


Figura 4: Publicaciones correspondientes a la modelación de la digestión anaerobia desde el año 1972 al año 2004. (Batstone et al., 2006).

Como ejemplos de artículos publicados en el ámbito industrial encontramos diversos autores que han publicado estudios sobre la modelación de la digestión anaerobia en procesos industriales como es el caso de residuos de aguas residuales de industrias papeleras o residuos del procesado de gelatinas (Batstone and Keller, 2003). Otros casos como tratamiento de aguas residuales procedentes del procesamiento del maíz (Ersahin et al., 2007), para la codigestión de residuos de olivas (Boubaker and Cheikh, 2009; Kalfas et al., 2005; Koutrouli et al., 2009) o incluso una modificación del modelo para el tratamiento de residuos procedentes de actividades agrícolas tales como la manzana, naranja, pera, uva o el girasol (Galí et al., 2009) también han sido reportados.

Por lo que respecta a la situación en España, encontramos diversos ejemplos, bien en la digestión anaerobia de los residuos procedentes de productoras de vino, o el caso de una planta de co-digestión (Ecologic Biogás) de purines de cerdo y restos orgánicos tales como los lodos de depuradoras industriales, derivados de alcohol,

derivados de frutas, cebolla y leche de la comarca de Lleida. En la misma provincia de Lleida, en el municipio de Juneda encontramos otra planta de digestión de purines propiedad de TRACJUSA, S.A (IDAE, 2007). Por otro lado, este año en Requena (Valencia) se ha instalado una planta de digestión anaerobia para tratar el estiércol vacuno construida por la empresa INPER S.L., con la colaboración técnica de la empresa alemana IHB Bioenergie GmbH.

1.3. MODELOS EXISTENTES DE DIGESTIÓN ANAEROBIA

La modelación de la digestión anaerobia comenzó a principios de la década de los 70 (Figura 4) cuando la necesidad por diseños y operaciones eficientes de sistemas anaerobios se hizo evidente. Desde entonces estos modelos se han vuelto mucho más complejos, debido a la creciente investigación de los factores y mecanismos que afectan a la digestión anaerobia. Se han desarrollado varios modelos aplicados a la digestión anaerobia con distintas consideraciones, configuraciones y complejidades. A continuación veremos a nivel general algunos modelos que se han ido planteando y la complejidad que han ido adquiriendo con el tiempo.

Como se ha descrito anteriormente, el proceso de digestión anaerobia tiene múltiples pasos que incluyen la acción de múltiples microorganismos. Normalmente, dentro de todos esos procesos hay un paso particular que limita a todo el proceso global, ya que es el más lento de todos y retrasa o limita la velocidad global del proceso (Hill and Barth, 1977). También encontramos otra definición para el paso limitante como “aquel paso que provoca que el proceso falle bajo unas condiciones impuestas de estrés cinético” (Lawrence and McCarty, 1969).

Los primeros intentos en modelar la digestión anaerobia llevó a modelos que sólo describían este paso limitante. Sin embargo, en un rango amplio de condiciones de operación el paso limitante no es siempre el mismo. Puede depender de las características de las aguas residuales, de la carga hidráulica, de la temperatura, etc. (Speece, 1983). (Andrews, 1969) consideró el proceso de la metanogénesis acetogénica como el paso limitante, (O'Rourke, 1968) eligió la conversión de ácidos grasos a biogás, mientras que (Eastman and Ferguson, 1981) la hidrólisis de los sólidos suspendidos biodegradables.

Aparentemente, la hipótesis del proceso limitante da lugar a modelos simples y fáciles de emplear. No obstante, esos modelos no describen muy bien el comportamiento de la digestión anaerobia en el sistema sobre todo, bajo condiciones transitorias.

1.3.1. Modelo de Graef y Andrews

Este modelo (Graef and Andrews, 1974) sólo implica a los organismos metanogénicos acetoclásticos. La conversión de ácidos grasos en biogás se considera como el proceso limitante. Los ácidos volátiles se expresan como ácido acético y la composición de los microorganismos metanogénicos se asume que es $C_5H_7NO_2$.

El ácido acético no disociado se considera como el sustrato limitante, y también como el inhibidor. Su concentración se determina basándose en el estado de equilibrio de la reacción de disociación del ácido acético. Por otra parte, el pH se estima con un balance total de iones. Según este modelo, se espera que falle el digestor cuando, por cualquier motivo, la concentración de ácidos grasos aumenta. Esto provoca una disminución del pH y un aumento en la concentración del ácido acético no disociado. Esto por su parte, causa un descenso en la tasa de crecimiento de la población metanogénica, siendo lavados si se prolonga la situación.

1.3.2. Otros modelos que incluyen limitación en el crecimiento de los microorganismos

Otros modelos que asumen la limitación del crecimiento mediante cinéticas Monod (Andrews, 1969) de los microorganismos durante el proceso de digestión anaerobia son los siguientes:

- (Hill and Barth, 1977) quienes consideraron también la inhibición en la hidrólisis, la acidogénesis y la inhibición por amoníaco.
- (Kleinstreuer and Poweigha, 1982), que implica la hidrólisis de los sólidos biodegradables, acetogénesis y metanogénesis, dependientes del pH y de la temperatura.
- (Moletta et al., 1986) que incluyen también un paso acidogénico, que forma acetato desde la glucosa, y son inhibidos por el ácido acético no disociado.

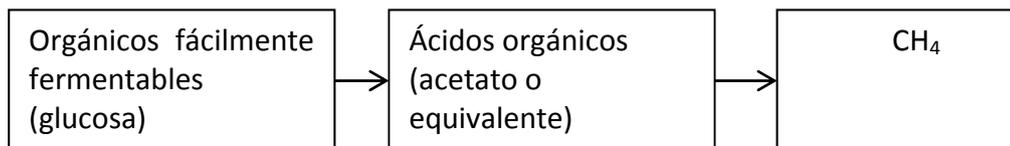


Figura 5: Diagrama de flujo del modelo de Moletta (1986)

- (Smith et al., 1988): En este modelo se asume un lento y un rápido proceso de hidrólisis, y se tiene también en cuenta la acidogénesis de los productos solubles intermedios y la metanogénesis.

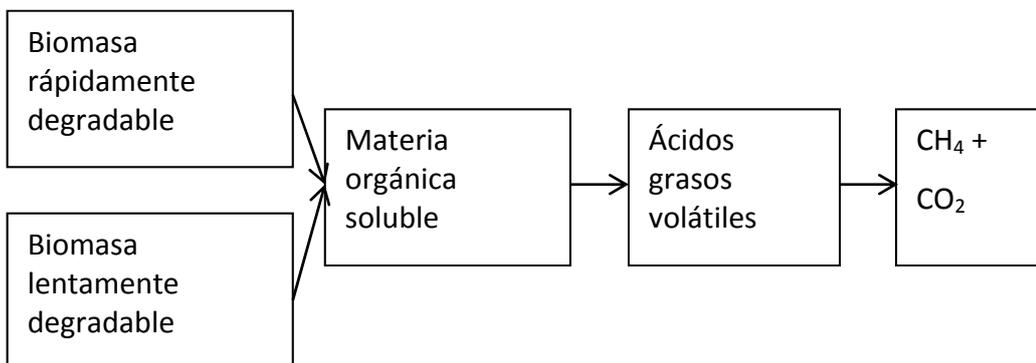


Figura 6: Diagrama de flujo del modelo de Smith (1988)

1.3.4. Modelo de Hill

Este modelo (Hill, 1982) asume que la metanogénesis depende de la concentración total de ácidos grasos. Este modelo fue especialmente desarrollado para describir la digestión de estiércol y de residuos animales. El modelo asume la inhibición debido a la concentración total de ácidos grasos. Los siguientes grupos de bacterias se asume que participan en el proceso general de la digestión anaerobia:

- Acidogénicos: Crecen a partir del consumo de la glucosa, forman una mezcla de ácidos grasos volátiles tales como el acético, el propiónico y el butírico.
- Hidrogénicos: Tienen un lento crecimiento, convierten ácidos propiónico y butírico en acético y CO₂.
- Homoacetogénicos: Transforman el hidrógeno y el CO₂ en acético.
- Metanogénicas hidrogenotróficas: Producen metano y agua a partir del hidrógeno.
- Metanogénicas acetoclásticas: Producen metano y anhídrido carbónico a partir del ácido acético.

1.3.5. Modelo de Angelidaki

El modelo de Angelidaki (Angelidaki et al., 1993) tiene en cuenta los siguientes procesos: la hidrólisis, la acidogénesis, la acetogénesis y la metanogénesis. Se asume que el amoníaco libre inhibe a la metanogénesis, que el ácido acético inhibe a la acetogénesis, y que el total de ácidos grasos volátiles inhibe la acidogénesis. La tasa de crecimiento máxima de las bacterias y el grado de ionización del amonio se asume que dependen de la temperatura y del pH. La autorregulación del pH ocurre de la siguiente manera: Cuando el amoníaco libre (en concentraciones altas para un elevado pH) inhibe la metanogénesis, el ácido acético se acumula. Esto provoca la inhibición de la acetogénesis, y consecuentemente una acumulación del ácido butírico y propiónico, causando la inhibición de la acidificación. La acumulación de los ácidos grasos volátiles provoca que el pH se disminuya, lo que provoca que la concentración de amoníaco libre disminuya y con ello la inhibición de la metanogénesis. El proceso es autorregulatorio, a menos que la magnitud de la alteración sea mayor que la que el sistema puede soportar. Cuando esto ocurre, el pH cae de forma significativa, y provoca el fallo del proceso de digestión. Este modelo es muy bueno para describir los digestores en los que se emplea estiércol como sustrato en la digestión anaerobia.

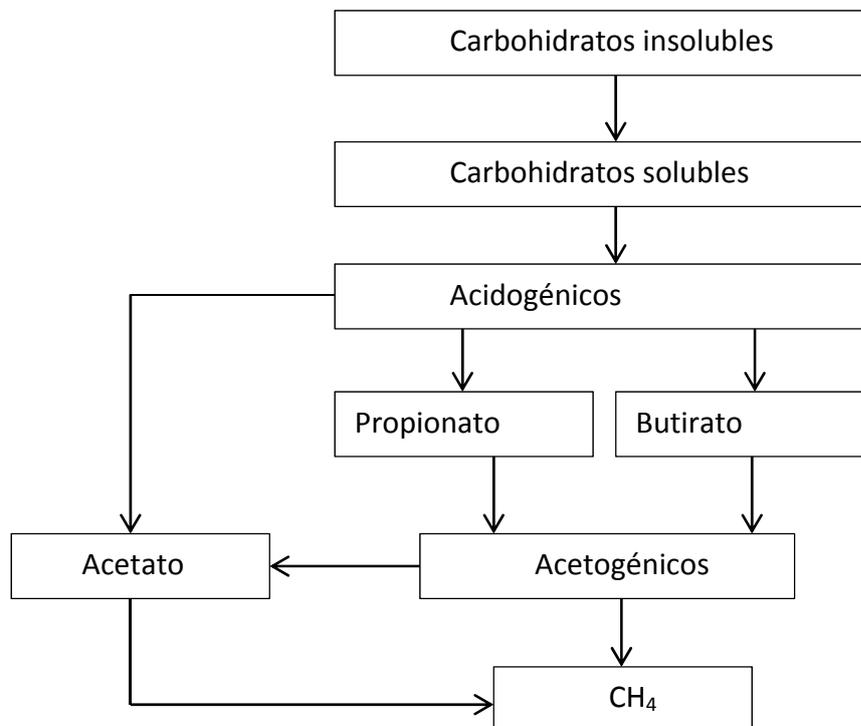


Figura 7: Diagrama de flujo del modelo de Angelidaki (1993)

1.3.6. Modelo de Siegrist

Este es un modelo (Siegrist et al., 2002) mucho más complicado que el anterior, que tiene en cuenta la inhibición del amoniaco, la lisis e hidrólisis de las células de la biomasa y la descripción de un sistema fisicoquímico a nivel de pH. En la Figura 8 se representa de forma esquemática este modelo, el cual distingue entre los distintos compuestos orgánicos (proteínas, carbohidratos y lípidos).

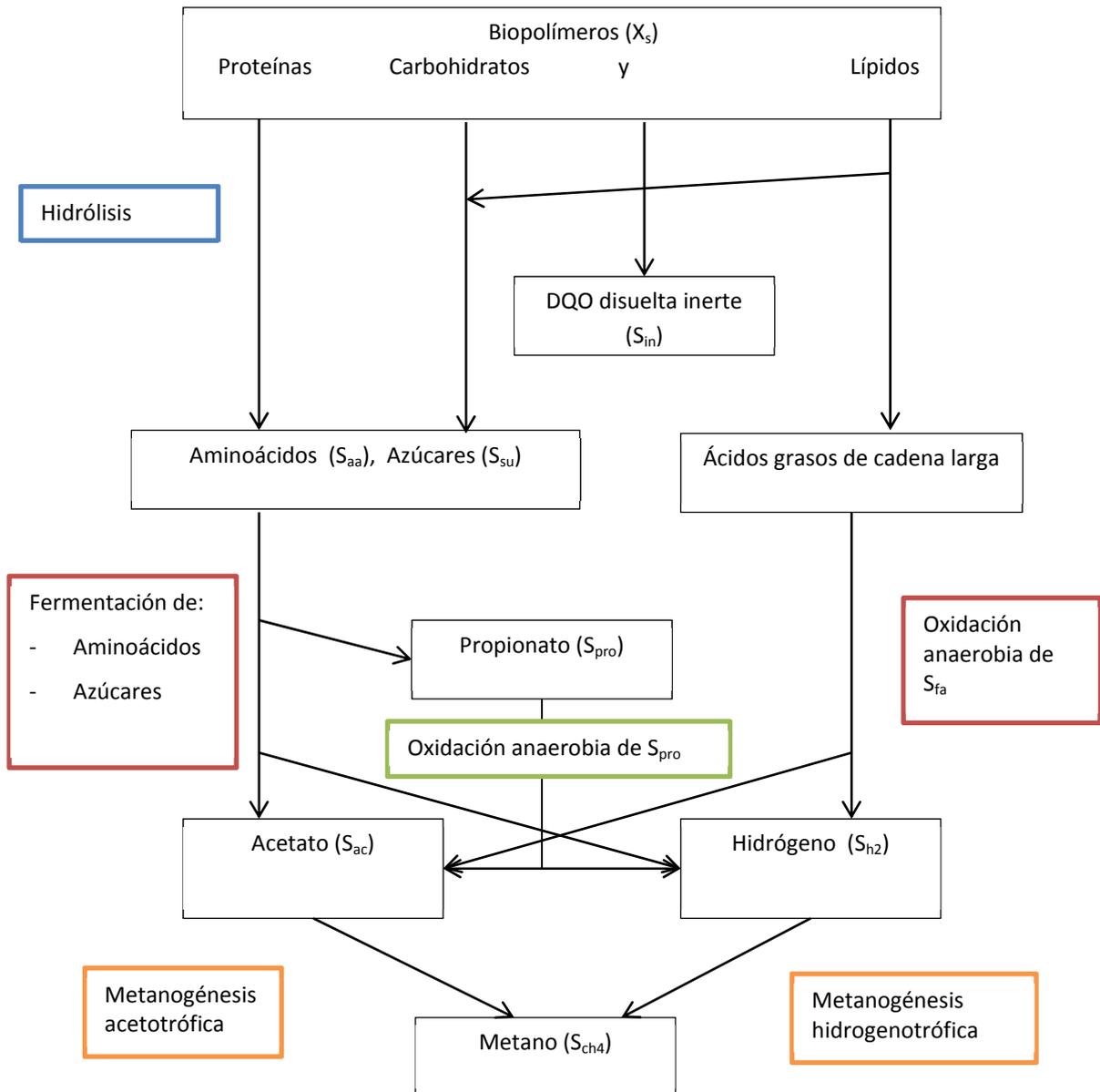


Figura 8: Diagrama de flujo del modelo de Siegrist (2002)

La mayoría de los modelos descritos hasta el momento consideran la materia orgánica como un conjunto, sin atender a la naturaleza de las macromoléculas orgánicas en el alimento de entrada. Sólo algún modelo, como el de Gavala (1996) y el de Siegrist (2002) hasta la fecha proponían que el alimento de entrada estuviese descompuesto en carbohidratos, proteínas, ácidos grasos volátiles y otros compuestos orgánicos en el cual se describía el proceso de codigestión de aguas residuales agroindustriales. En el modelo de Siegrist se asume que las aguas residuales contienen carbohidratos y proteínas (disueltas y no disueltas) y otros componentes disueltos en la materia orgánica. En el paso de hidrólisis, los carbohidratos no disueltos y las proteínas son hidrolizados a carbohidratos y proteínas disueltos.

1.3.7. Modelo ADM1

En el 2002, la Asociación Internacional del Agua (IWA) publicó un modelo de digestión anaerobia, el modelo de digestión anaerobia nº 1 (ADM1) (Batstone et al., 2002). Este modelo incluye 19 procesos bioquímicos y será el modelo empleado como base para el desarrollo del trabajo, el cual se puede considerar una evolución de los modelos anteriormente presentados, ya que algunos autores de los citados anteriormente (Angelidaki, Siegrist) han colaborado en la elaboración de este nuevo modelo.

El modelo engloba:

Dos etapas extracelulares:

- Desintegración: Descomposición de la materia orgánica compleja particulada en proteínas, carbohidratos y lípidos.
- Hidrólisis: Conversión de proteínas, carbohidratos y lípidos en glucosa, aminoácidos y ácidos grasos de cadena larga.

Siete grupos de bacterias:

- Dos grupos de organismos acidogénicos que consumen glucosa y aminoácidos.
- Tres grupos de organismos acetogénicos que consumen butirato, valerato y propionato.
- Dos grupos de organismos metanogénicos consumidores de hidrógeno y acetato.

El modelo también incluye procesos fisicoquímicos, con ecuaciones de balance de cargas y ecuaciones de equilibrio químico de los iones considerados en la fase líquida del reactor para calcular el pH, y ecuaciones de transferencia entre la fase líquida y la gaseosa.

También incluye funciones de inhibición por pH para todos los grupos de bacterias, inhibición por amoníaco libre en el grupo metanogénico acetoclástico y para

los acetogénicos hidrogenotróficos, e inhibición por falta de nitrógeno inorgánico en el sistema.

Por último, incluye el aumento de la concentración de la materia orgánica a causa de la muerte celular de los degradantes de los compuestos solubles.

1.3.8. Otros modelos de digestión anaerobia: los modelos globales

Actualmente, existe para las EDAR la necesidad de modelar no sólo un dispositivo de tratamiento sino la toda la estación de depuración, desde que entra el agua para ser tratada hasta que la obtención de un efluente apto para ser vertido, con el fin de minimizar y dar un tratamiento a los fangos producidos. Este enfoque difiere de los modelos comentados anteriormente, y se explica a continuación.

Estos modelos únicos intentan describir todos los procesos que tienen lugar en cada uno de los elementos de una planta de tratamiento, teniendo en cuenta la línea de aguas y la de fangos. Lógicamente, contienen un mayor número de procesos que los modelos de digestión anaerobia, ya que comprenden situaciones con oxígeno, anóxicas y anaerobias.

Los modelos globales desarrollados están implementados en diversos softwares comerciales, entre los que se describen cómo se modela la digestión anaerobia en BioWin[®], WEST[®], DESASS[®] y GPS-X[®]. Cabe citar que de estas cuatro herramientas solo GPS-X utiliza el modelo ADM1, aunque también propone un modelo simplificado, mientras que las otras tres (BioWin, WEST y DESASS) se centran en el uso de modelos más simples en lo que se refiere a la digestión anaerobia.

El software BioWin describe el proceso de digestión anaerobia mediante el modelo de Siegrist propuesto en el 2002 y explicado anteriormente, incluyendo procesos de fermentación, crecimiento y desaparición de las bacterias acetogénicas y de las metanogénicas (Grau, 2007). Por otra parte, Biowin también contempla los procesos de precipitación química, procesos que se llevan a cabo también en los digestores anaerobios y no están reflejados en el modelo ADM1. La importancia de la simulación de estos procesos radica en la producción de precipitados químicos posteriormente aprovechables (principalmente de fósforo). Además, una excesiva precipitación química es responsable del atascamiento de las conducciones.

El modelo BNRM1, que es el modelo que utiliza la herramienta de simulación DESASS[®] describe el proceso de digestión anaerobia de forma simplificada a partir de los siguientes procesos: Hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis, junto a

la muerte y lisis de las bacterias que realizan estas transformaciones (Grady, 1999). Además, incluye también la transferencia líquido gas de los gases formados.

Por último, en la metodología *Plant Wide Model* (Grau-Gumbau, 2007) la cual está implementada en el software WEST, se describen los siguientes procesos anaerobios:

- Desintegración anaerobia de los componentes complejos en el influente (X_{c1}) y obtenidos por la lisis de la biomasa (X_{c2})
- Acidogénesis de azúcares
- Acidogénesis de aminoácidos
- Acetogénesis de ácidos grasos de cadena larga.
- Acetogénesis del ácido valérico, butírico y propiónico.
- Metanogénesis hidrogenófila.
- Metanogénesis acetoclástica.
- Desaparición de los organismos que llevan a cabo este proceso.

Por lo que respecta a GPS-X®, Hydromantis plantea un enfoque en su modelo global para la digestión anaerobia de dos formas distintas:

Plantean un modelo básico de digestión anaerobia, basado en el modelo de Andrews et al. (1969) con una serie de modificaciones. Estas son las siguientes:

- Adición de la sensibilidad por la temperatura para la hidrólisis de los sólidos suspendidos volátiles y el crecimiento de los organismos metanogénicos.
- Equilibrio químico modificado con el modelo de pH desarrollado en GPS-X® (Hydromantis, 2011).
- Introducción de material inorgánico inerte particulado para simular el impacto que puede causar en otros procesos situados tras el digester.
- Adición de una cinética para la degradación de sustancias tóxicas.

Por otra parte, el otro modelo de digestión anaerobia utilizado en GPS-X® es el ADM1 (Batstone et al., 2002) implementado siguiendo la metodología descrita en el ADM1 COST Benchmark (Copp et al., 2002) con los siguientes cambios:

Las reacciones de equilibrio ácido-base se presentan como ecuaciones algebraicas para agilizar el cálculo, ya que son procesos que se realizan de manera muy rápida.

La ecuación para la variable del hidrógeno se ha planteado de forma algebraica para mejorar la velocidad de simulación, siguiendo el enfoque descrito para implementar el modelo ADM1 en MatLab/Simulink (Rosen et al., 2006).

Para este trabajo, se ha utilizado otro software comercial de similares características a los descritos anteriormente, conocido como SIMBA®. En el siguiente punto se describe la herramienta empleada y los modelos de digestión empleados en ésta.

1.4. LA HERRAMIENTA DE SIMULACIÓN SIMBA

La herramienta de simulación SIMBA es un software desarrollado por el instituto alemán IFAK (Institut für Automation und Kommunikation) para la modelación y simulación de los procesos de tratamiento de aguas residuales. Este software se integra como una extensión más dentro del paquete MatLab®/Simulink™ y permite simular plantas de tratamiento biológicas utilizando como los principales componentes de la planta bloques de la librería de Simulink™. Con estos bloques, se puede simular procesos de tratamiento biológico de tipo aerobio bien utilizando el modelo ASM1, ASM2 o ASM3 o de tipo anaerobio utilizando el modelo de Siegrist o el ADM1 con relativa facilidad. Además, permite la adición bloques que corresponden a la entrada de datos con los que se puede simular un influente dinámico en el caso en el que se dispongan datos.

La librería principal contiene distintos bloques con los que se puede simular cualquier tipo de planta de tratamiento. Los bloques que contiene SIMBA se pueden agrupar de la siguiente manera:

- Datos de entrada
- Tanques de sedimentación
- Caudales de agua residual y de fangos
- Bloques de reactores y de dispositivos de almacenamiento.
- Datos de salida
- Bloques de mediciones de alguna variable concreta
- Otros bloques de Simulink™

Esta librería principal de SIMBA puede observarse en la Figura 9:

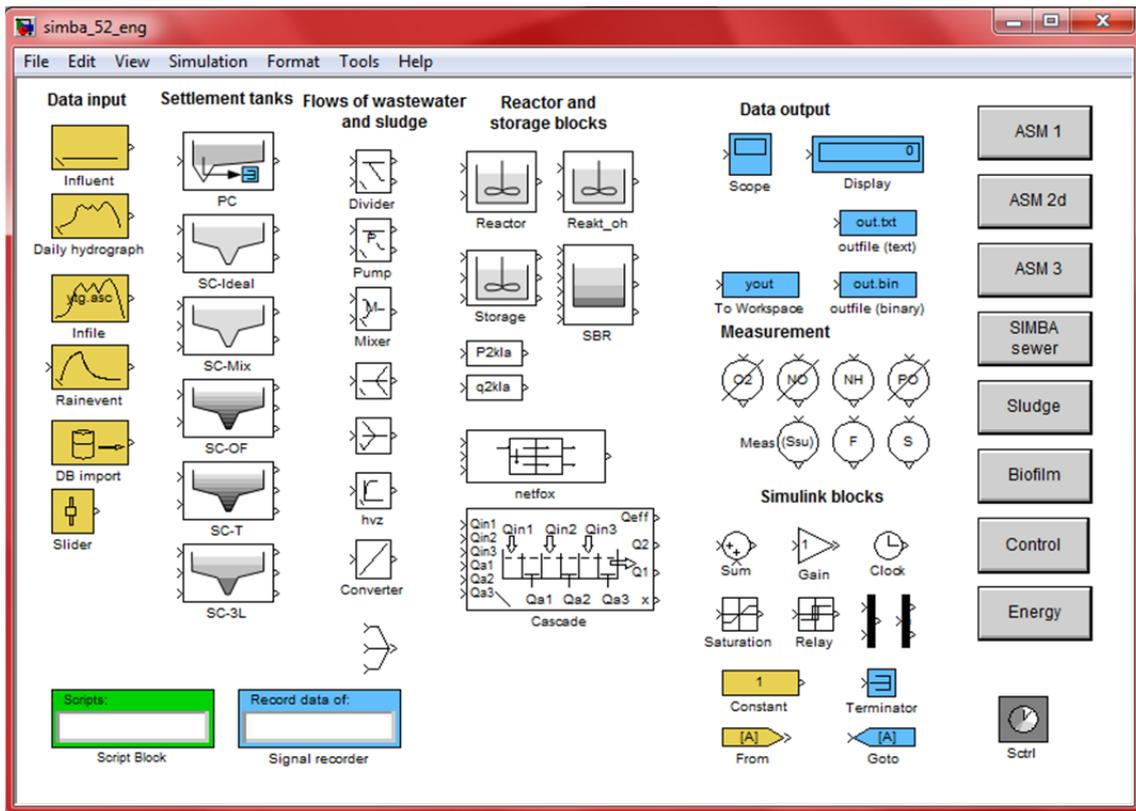


Figura 9: Librerías principales proporcionadas por SIMBA en Simulink™.

Además, junto a estos bloques de la librería principal es posible cargar otros bloques correspondientes a modelos concretos, como es el caso de los modelos de fangos activados (ASM1, ASM2, ASM3) o de tratamiento de fangos, entre los que se encuentra la digestión anaerobia. Dichos bloques se cargan seleccionando una de las opciones que encontramos a la derecha de la librería principal.

Por lo que respecta a la digestión anaerobia, podemos utilizar distintos tipos de modelos, donde encontramos 3 modelos de Siegrist y el modelo ADM1 explicado anteriormente.

Estos modelos de digestión disponibles en el software se presentan en la Figura 10:

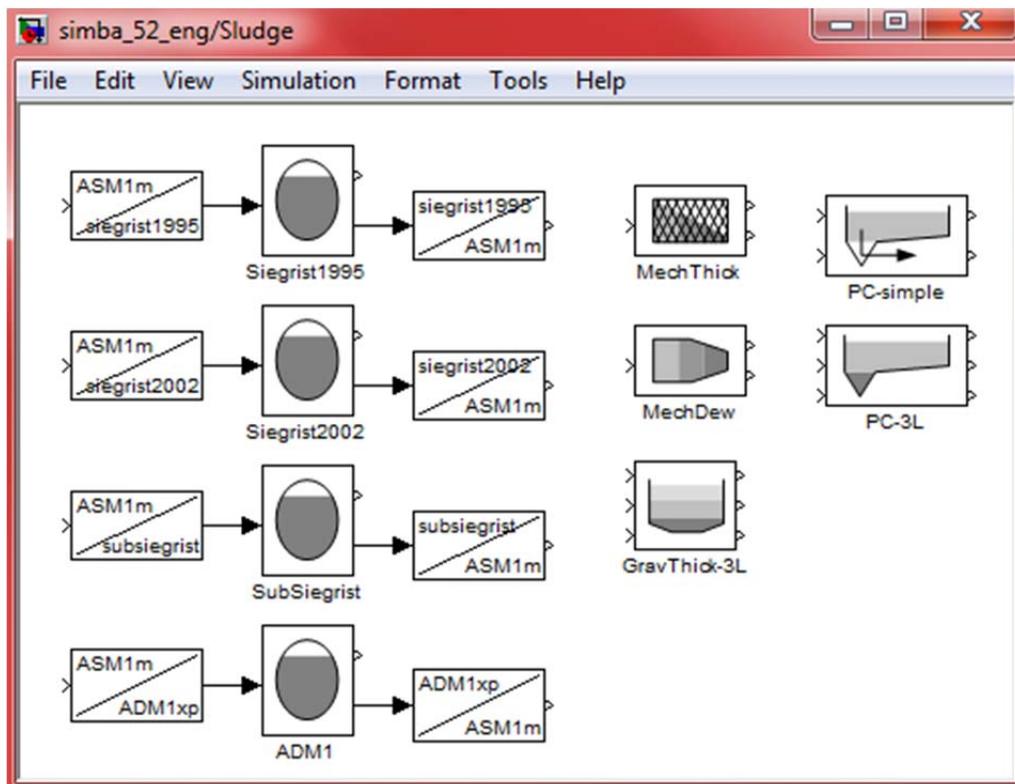


Figura 10: Bloques de SIMBA para la simulación de la digestión anaerobia

Puede observarse que para cualquier modelo de simulación de digestión anaerobia, viene precedido de un bloque de entrada. Este bloque de entrada se denomina conversor, y se encarga de transformar las variables típicamente utilizadas en las mediciones de tratamiento de aguas, tales como la DQO, tanto soluble como suspendida, el amonio, u otras variables de medición que se tengan en componentes del modelo. El fin es transformar las variables medidas en variables adecuadas para la aplicación del modelo.

Además, cabe citar que cualquier modelo utilizado en SIMBA es editable, por lo que pueden ser añadidas nuevas variables y procesos en el caso de que se considere necesario ampliar cualquier modelo utilizado o se pretenda variar cualquier cinética.

Con todos estos bloques del software SIMBA, lo que se realiza es el diseño de la planta de tratamiento a modelar o simular con los componentes considerados, teniendo un bloque para cada dispositivo de tratamiento.

El objetivo es obtener un esquema en Simulink™ de la planta tal y como el que se muestra en la Figura 11:

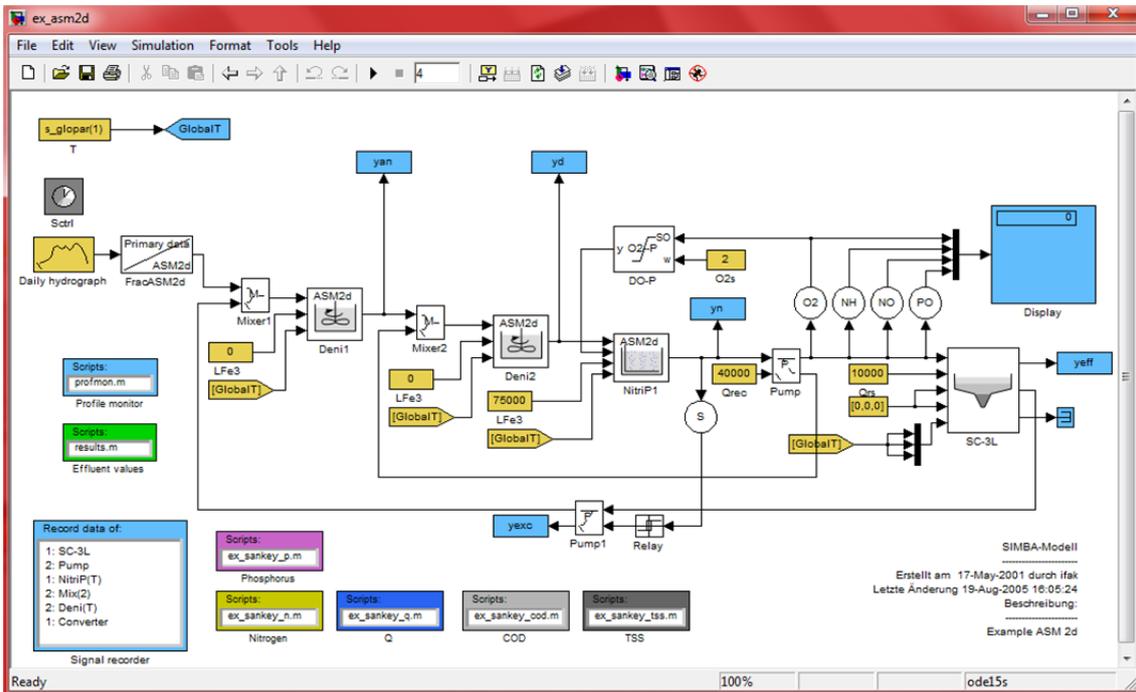


Figura 11: Esquema en Simulink™ de una planta de tratamiento con los siguientes procesos: desnitrificación, nitrificación y sedimentación.

En el esquema anterior puede verse la simulación de una planta de tratamiento que contiene dos tanques de desnitrificación y un tanque de nitrificación, más un decantador secundario. También puede verse cómo se obtienen los valores de oxígeno, amonio, nitratos y fosfatos antes de la entrada al decantador secundario. En cada bloque se define el volumen de cada dispositivo y la temperatura, mientras que el bloque de hidrograma diario permite simular un efluente dinámico a la planta de entrada. El bloque situado a la salida del hidrograma es un convertor que define qué variable es cada cual en el modelo.

Esta planta de tratamiento se pone en marcha con el uso de la aplicación de SIMBA, que se expone a continuación:

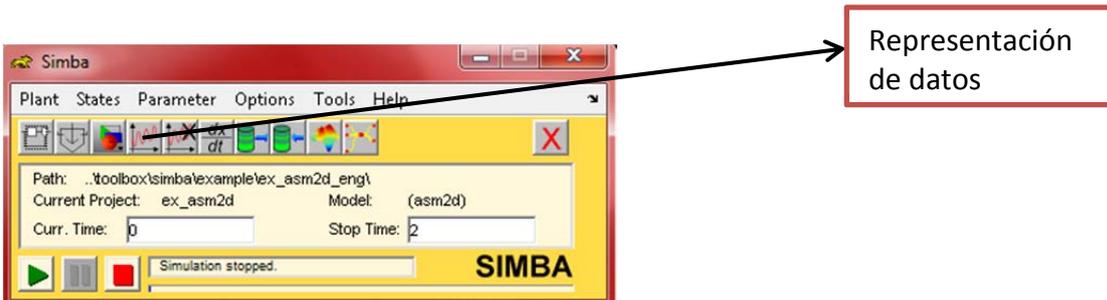


Figura 12: Vista principal de SIMBA

Finalmente, para realizar la simulación de la planta diseñada en Simulink™, sólo queda ejecutar la interfaz proporcionada por SIMBA, donde una vez especificado el modelo a emplear y definido el tiempo inicial y final (en días), dándole a la opción iniciar (botón play) se ejecuta la simulación.

Una vez realizada la simulación, pueden obtenerse los resultados seleccionando en la opción “Open Monitor” (cuarto botón desde la izquierda), donde podremos representar las variables del modelo en el punto en el que se ha especificado en el modelo de Simulink™ que se deben guardar los datos (a la salida del reactor de desnitrificación, a la salida del tanque de aireación, en el efluente, etc.). El monitor de resultados se presenta tal y como se muestra en la Figura 13:

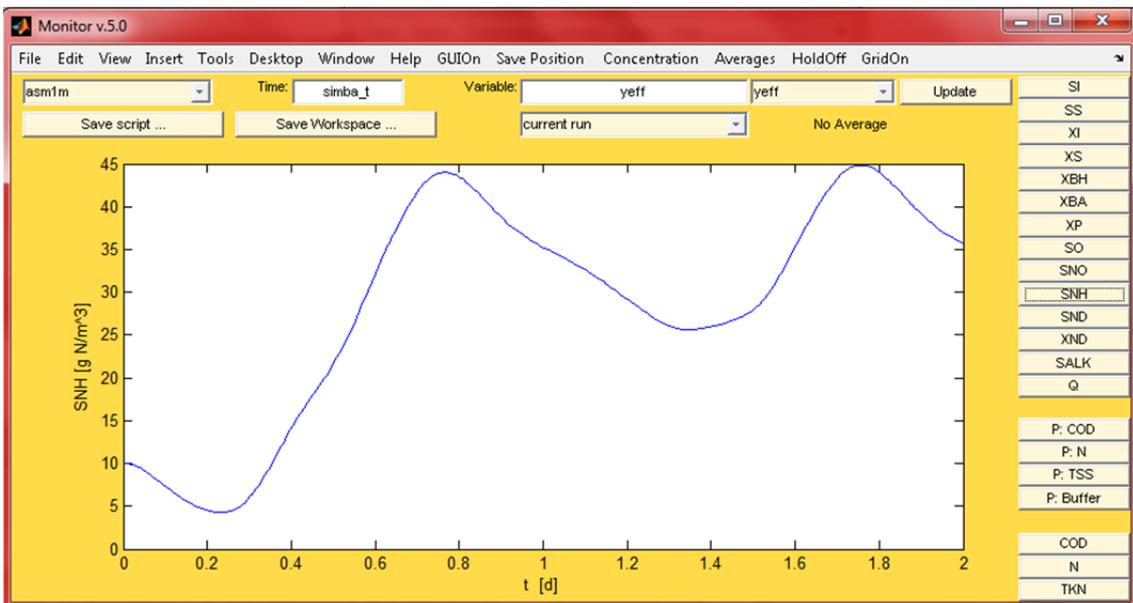


Figura 13: Monitor de resultados de SIMBA

Al tratarse de un software integrado en MatLab®, los datos también pueden ser tratados o utilizados desde allí, haciendo que la presentación de resultados sea más personalizable, lo cual puede ser necesario en el caso que se deban realizar muchas simulaciones seguidas o simplemente se desee una distinta presentación.

2. OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

El objetivo principal en este trabajo es modelizar el proceso de digestión anaerobia a escala de planta piloto del residuo procedente de una planta de tratamiento de bioetanol situada en Hannover (Alemania), con el fin de poder predecir la producción de biogás originada en el proceso y su composición.

Además, se pretende simular con la mayor precisión posible la concentración de materia orgánica (soluble y suspendida) y de ácidos grasos volátiles producidos en el efluente así como el pH en el digestor.

Para llevar a cabo este objetivo principal se han seguido los siguientes objetivos secundarios:

- Interpretar los datos obtenidos durante el periodo de seguimiento de la planta piloto, identificando las posibles anomalías que se puedan presentar.
- Justificar, en el caso de encontrarlas, las anomalías o las causas por las que la planta presenta un mal funcionamiento.
- Preparar los datos obtenidos para poder ser introducidos adecuadamente en el modelo.
- Definir las variables a introducir en el modelo y la obtención de éstas a partir de los datos que se han medido.
- Simular con el modelo ADM1 propuesto en la herramienta de simulación SIMBA la planta piloto para evaluar la capacidad de predicción del modelo.
- Revisar las cinéticas del modelo, para mejorar la predicción realizada con el modelo original planteado.
- Plantear posibles ampliaciones al modelo, con el fin de hacer una simulación más exacta, e introducir si es posible, nuevas variables en el modelo que hayan sido medidas también en el sistema.
- Proponer mejoras del modelo e identificación de áreas donde potencialmente sea mejorable.

3. EXPERIMENTOS REALIZADOS EN LA PLANTA PILOTO

3. EXPERIMENTOS REALIZADOS EN LA PLANTA PILOTO

Una vez vistos los distintos aspectos correspondientes al proceso de la digestión anaerobia y a su modelación, se procede a exponer las entidades participantes en esta experiencia piloto, el esquema de la planta utilizada y las variables de control que se han tomado durante el periodo que duró el ensayo y con qué frecuencia. Por último, se analizan los resultados obtenidos en las mediciones realizadas para poder preparar los datos que van a ser utilizados en el modelo.

3.1. ENTIDADES PARTICIPANTES EN LA EXPERIENCIA PILOTO

La experiencia piloto se ha realizado en la planta de bioetanol propiedad de una empresa alemana. Esta empresa es “una mediana empresa residente en Hannover de alrededor de unos 150 años de antigüedad, siendo su dedicación la producción y el refinado de alcohol de la máxima calidad.” La empresa se dedica a fabricar productos agrícolas que contienen alcohol para distintos usos. También se encuentran entre sus consumidores industrias cosméticas, químicas y farmacéuticas, así como los fabricantes de pinturas o plásticos.

La empresa produce un volumen de salida anual de 200000 hectólitros y almacena 20000 m³ de etanol, siendo uno de los principales productores de alcohol a partir de materias primas renovables en la región de la Baja Sajonia.

Para el proyecto desarrollado se construyó una planta piloto de digestión anaerobia para tratar el agua residual procedente de una planta de bioetanol. El motivo de llevar a cabo este estudio es la optimización de los procesos individuales en la producción de bioetanol, siendo el objetivo principal la recuperación de energía, con el fin de hacer un uso eficiente de los recursos en la producción de bioetanol y sus subproductos. Con ello, se pretende obtener producción de biogás consiguiendo así un elevado ahorro de energía y una reducción de la emisión de CO₂.

El sobrenadante producido en el tratamiento de las aguas residuales se recircula al proceso de producción, donde se intenta mejorar el proceso con el fin de

conservar los recursos. Por este motivo, se realizan estudios paralelos para mejorar el rendimiento de la producción y la calidad del etanol.

Por su parte, el diseño de la planta y la toma de muestras fue llevado a cabo por el *ISAH* (Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik), perteneciente a la *Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover*.

El *ISAH* es el Instituto de Ingeniería Sanitaria y Gestión de Residuos de la Universidad de Hannover. Con un volumen de personal de alrededor de 40 personas, se divide en distintas secciones:

- Ingeniería Sanitaria, Suministro de Agua y Gestión de Agua Industrial
- Gestión de residuos y recursos, y tratamientos anaerobios
- Hidrobiología y tecnología ambiental

Este proyecto forma parte de unas de las líneas de investigación del departamento, correspondiente a la tecnología anaerobia, de la cual se encarga la sección de gestión de residuos, recursos y de tratamientos anaerobios.

Esta sección del departamento se ha encargado del diseño de la planta piloto como de su posterior control a través de la medición y recogida de datos en la planta.

3.2. DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA PILOTO UTILIZADA

La planta piloto de digestión anaerobia fue diseñada para un caudal de entrada de 5 L/h y consiste en un digestor cuyo volumen es de 2 m³, seguido de un decantador secundario con un volumen de 0.22 m³. Desde el decantador secundario se produce una recirculación de fangos al digestor, y también se produce una recirculación interna en el propio digestor. En la Figura 14, se muestra un esquema de la planta piloto empleada:

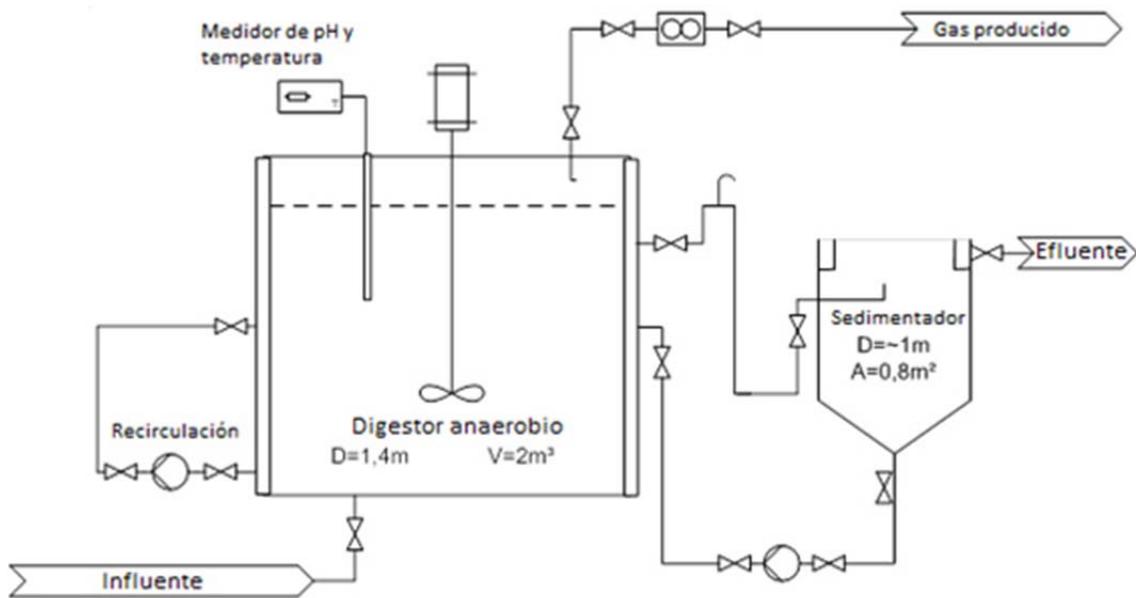


Figura 14: Esquema de la digestión anaerobia piloto para la planta de bioetanol.

El digestor anaerobio consiste en un reactor continuo de tanque agitado (RCTA) donde el tanque dispone de un agitador controlado mediante un transmisor. Además, se efectúa una recirculación interna con un caudal fijo de 40 L/h para asegurar que se produce una mezcla completa.

El agua utilizada para el ensayo se diluyó aproximadamente una vez por semana, y se almacenó en un tanque de homogeneización de 1 m³. El motivo de esta dilución fue la alta concentración de esta y porque la bomba no era capaz de trabajar a menos de 5 L/h. Para evitar que tuvieran lugar los procesos de acidificación se decidió enfriar la muestra hasta una temperatura de 8° C mediante el uso de un criostato. Para iniciar el proceso, el agua era bombeada desde este tanque hasta el digestor. La

bomba viene seguida de un medidor de flujo, donde se determina la potencia necesaria de esta para ajustarla al caudal fijado de 5 L/h, donde se tiene una salida analógica para registrar esta velocidad.

En el digestor, se instalaron sondas de pH y temperatura. Los datos medidos por las sondas eran registrados en un ordenador. Con el uso de una almohadilla eléctrica como calentador y un dispositivo de control, que consiste en un mando situado en la pared del reactor, la temperatura de 37° C es fijada a través de un potenciómetro rotatorio, cuya precisión está especificada y es de $\pm 2^\circ \text{C}$.

El pH del reactor se ha corregido utilizando sosa cáustica como base, debido a los problemas registrados por la acidificación del tanque. Esta corrección se intentó llevar a cabo de manera automática inicialmente, pero a causa de problemas operacionales se terminó realizando de modo manual, ajustando la cantidad de base añadida al valor de pH registrado.

El gas producido asciende hasta la parte superior del reactor, y es detectado por medidores rotatorios de gas. El gas es descargado entonces del dispositivo, y su volumen queda registrado electrónicamente mediante una salida analógica.

El efluente procedente del digestor anaerobio es llevado a un tanque de sedimentación, donde se separa la fase clarificada de los fangos producidos. El fango sedimentado es recirculado con la ayuda de una bomba excéntrica, la cual está protegida por un "flow switch" para detener la bomba en el caso de que no haya flujo, y tiene como destino el reactor anaerobio.

Para evitar la formación de espumas y obtener una mejor sedimentabilidad se ha instalado un rebose entre el digestor y el decantador para permitir la salida del gas por la tubería, ya que se genera bastante gas en las conducciones de salida del digestor.

3.3. **VARIABLES DE CONTROL**

Con el fin de asegurar el buen funcionamiento del proceso, se han llevado a cabo distintas mediciones tanto en la entrada al reactor como en la salida del decantador de la planta piloto.

Durante este ensayo piloto, se llevaron a cabo las siguientes determinaciones:

- Sólidos suspendidos.
- Materia orgánica (DQO).
- Nutrientes.
- Composición del biogás producido.
- Mediciones en continuo de otras variables

Sólidos

Se han medido los sólidos suspendidos totales, tanto en la entrada del digestor como en la salida del decantador.

Por otra parte, también se midió la concentración de sólidos suspendidos volátiles en el agua residual del interior del reactor. Estas determinaciones se llevaron a cabo con una frecuencia quincenal.

Materia orgánica

En la planta piloto, al igual que se han medido los sólidos suspendidos se ha monitorizado la concentración de materia orgánica. Se determinó tanto la DQO total como la disuelta de cada muestra medida. Estas mediciones han sido realizadas tres veces a la semana, tanto en la entrada del digestor como en a la salida del decantador.

Nutrientes

La concentración de amonio, fosfato, sulfato y fósforo total han sido determinadas, tanto a la entrada del digestor como a la salida del decantador, midiéndose 2-3 veces a la semana el amonio y el resto de variables con una frecuencia semanal. En la Tabla 2 se puede ver los puntos de muestreo y la frecuencia con la que se han realizado estos análisis para estas variables.

Además, para determinar el nitrógeno orgánico en las muestras se ha analizado también la concentración de Nitrógeno Kjeldahl Total ($N_{org}+N-NH_4$).

Composición del biogás

Para conocer la composición del biogás, se examinó durante intervalos semanales su composición. Esto se hizo mediante un cromatógrafo de gases, donde se determinó la concentración de CH_4 , CO_2 y H_2S . Con la medición continua del volumen de biogás producido y la composición obtenida se estimó la composición del biogás a lo largo del tiempo.

Ácidos grasos volátiles

Los ácidos grasos volátiles han sido determinados para conocer la gama de estos y la concentración de cada uno. Para ello, se utilizó una cromatografía de gases con muestras procedentes del influente y del efluente del digestor durante 2 veces por semana.

Mediciones en continuo

Además de las determinaciones realizadas anteriormente, se han medido de forma continua durante el ensayo las siguientes variables:

- Volumen de biogás
- Temperatura
- pH
- Caudal

En la Tabla 2 se resumen los parámetros descritos en este apartado, el punto de muestreo y la frecuencia con la que se determinaron las concentraciones de estos:

Tabla 2: Parámetros, lugar y frecuencia de las mediciones realizadas en la planta piloto.

Parámetro	Muestra	Frecuencia
Amonio	Entrada del digestor	2-3 veces / semana
	Salida del decantador	2-3 veces / semana
Fosfato	Entrada del digestor	Semanal
	Salida del decantador	Semanal
Fósforo total	Entrada del digestor	Semanal
	Salida del decantador	Semanal
Sulfato	Entrada del digestor	Semanal
	Salida del decantador	Semanal
Sólidos suspendidos	Entrada del digestor	Quincenal
	Salida del decantador	Quincenal
Sólidos suspendidos volátiles	Entrada del digestor	Quincenal
	Salida del decantador	Quincenal
DQO total	Entrada del digestor	3 veces / semana
	Salida del decantador	3 veces / semana
DQO disuelta	Entrada del digestor	3 veces / semana
	Salida del decantador	3 veces / semana
Ácidos grasos volátiles	Entrada del digestor	2 veces / semana
	Salida del decantador	2 veces / semana
Volumen de biogás	Digestor	Continuo
Composición del biogás	Digestor	Semanal
Temperatura	Entrada del digestor	Continuo
	Digestor	Continuo
pH	Entrada del digestor	Continuo
	Digestor	Continuo
Caudal	Entrada del digestor	Continuo
	Digestor	Continuo

3.4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE LAS MEDICIONES

Las mediciones descritas anteriormente en la planta piloto se hicieron durante el periodo comprendido entre el 1 de diciembre del 2008 y el 17 de agosto del 2009. A continuación, se describen las fracciones medidas sujetas a estudio previo para comprender el funcionamiento de la planta y poder preparar la simulación con el modelo de digestión anaerobia.

Las siguientes variables son analizadas para poder plantear las hipótesis de modelación correspondientes, respecto al funcionamiento del ensayo realizado. A continuación, se analizan las siguientes variables:

- DQO
- Sólidos suspendidos
- Nitrógeno
- Fósforo
- Alcalinidad
- Carga orgánica
- Biogás producido
- Ácidos grasos volátiles

3.4.1. DQO

La Figura 15 muestra la DQO medida en el digestor se encuentra en un rango amplio, entre 10 y 50 g DQO/L, con un valor medio de 25 g/L en el influente. Por otra parte, el efluente tiene una concentración media cercana a los 2 g/L a la salida del decantador. Sin embargo, encontramos dos zonas diferenciadas donde esta concentración es considerablemente mayor, una en los primeros días de marzo, y otra a partir de julio hasta el final del estudio.

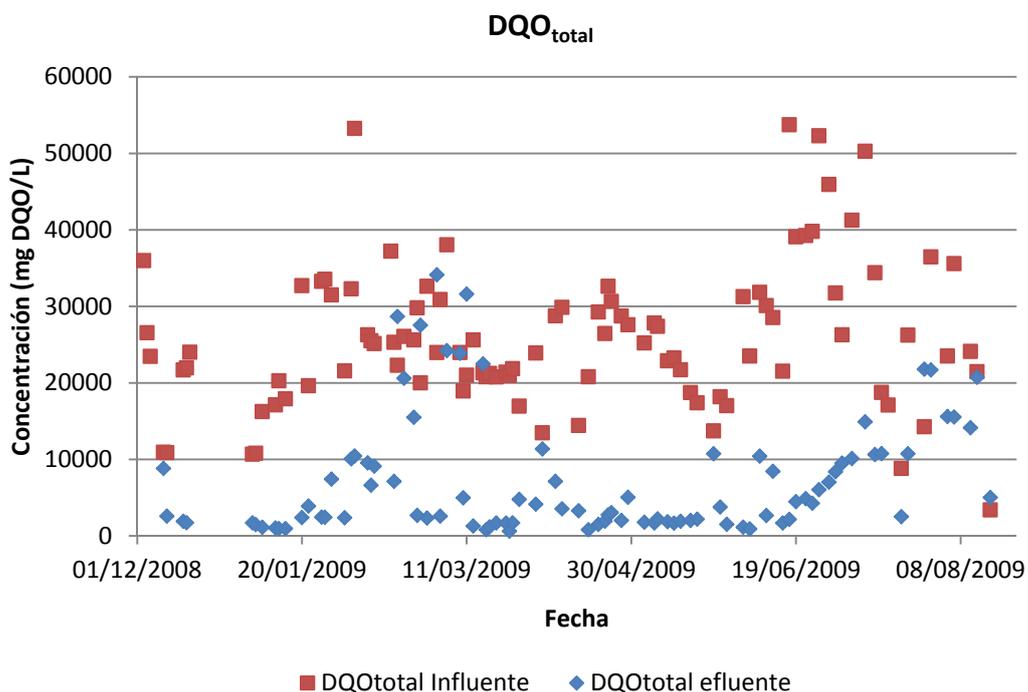


Figura 15: Valores medidos de DQO a la entrada del digestor y a la salida del decantador

Parece existir una buena eficiencia en la eliminación de la materia orgánica, con una eficiencia media alrededor del 90%. Sin embargo, encontramos ciertos problemas en la eliminación de DQO en marzo y en julio, tal como se puede apreciar en la Figura 16, lo cual indica un mal funcionamiento de la planta piloto. Por otro lado, encontramos algún valor aislado en abril o a final de mayo que parecen ser producto de una mala medición, pues no se observa ninguna tendencia.

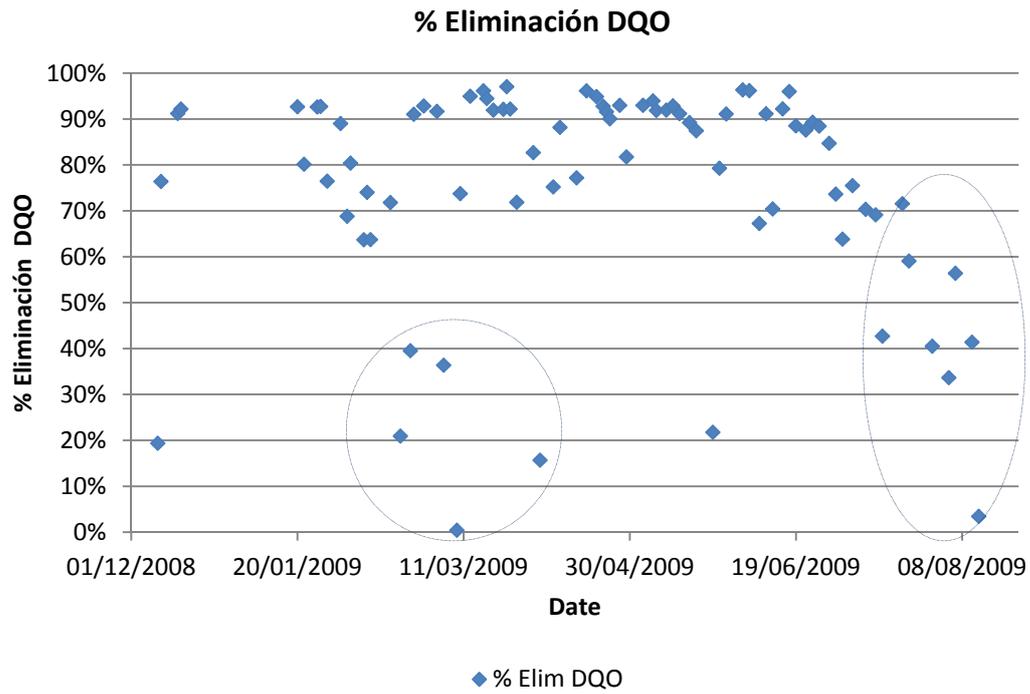


Figura 16: Eficiencia en la eliminación de DQO en la planta piloto

3.4.2. Sólidos Suspendedos Totales

En la siguiente figura se muestra la concentración de entrada y de salida para los sólidos suspendidos totales:

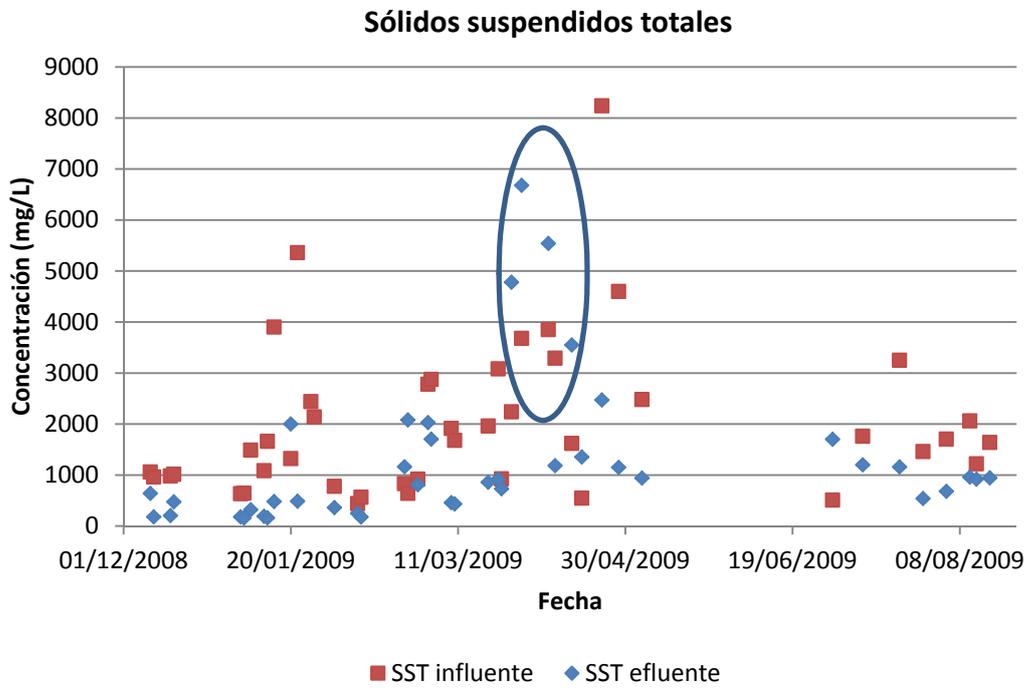


Figura 17: Valores medidos de sólidos suspendidos totales a la entrada del digestor y en el efluente del decantador.

En este caso, se observa un problema en el funcionamiento y es debido a que los sólidos a la salida del decantador son mayores que a la entrada de la planta, tal y como se refleja en la Figura 17 por lo que deben estar escapando sólidos en el decantador secundario. Además, este efecto se produce con un desfase temporal al aumento de la DQO en la salida del decantador, por lo que probablemente ambos procesos están relacionados.

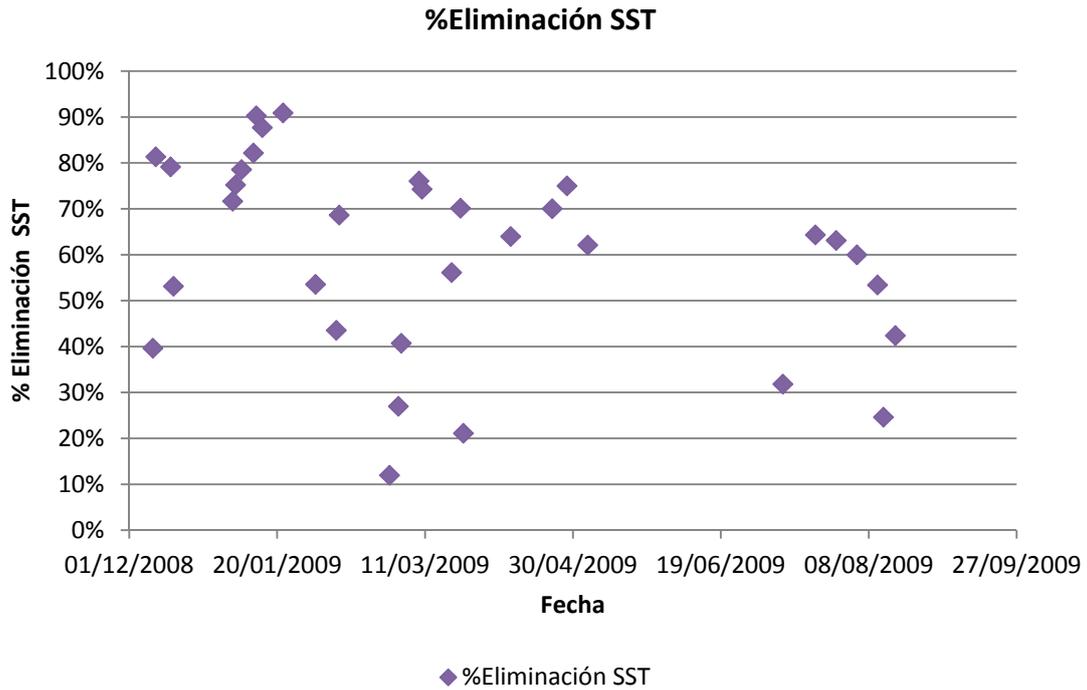


Figura 18: Eficiencia en la eliminación de sólidos suspendidos totales en la planta piloto

Por otra parte, en la Figura 18 se observa que la eficiencia del proceso en la eliminación de sólidos suspendidos totales es menor que la obtenida para reducir la carga orgánica del digestor tal y como se esperaba, porque en el proceso de digestión anaerobia se degradan principalmente sólidos suspendidos volátiles biodegradables, incluidos los microorganismos aerobios que se encuentran en el residuo antes de su tratamiento.

3.4.3. Nitrógeno

La Figura 19 muestra la evolución de la concentración de nitrógeno, la cual como era de esperar, es mayor normalmente en el influente que en el efluente. Esto se debe a que en un digester anaerobio no se elimina nitrógeno de forma biológica, y que solo se elimina el nitrógeno que encontremos en forma suspendida, debido a la decantación. Solo se podrían encontrar concentraciones similares en la entrada y en la salida para este nutriente en el caso de que todo el nitrógeno suspendido se hidrolice y salga con el efluente en forma disuelta. Sin embargo, existen fases donde vemos que esto no ocurre así, y encontramos periodos donde el nitrógeno total a la salida es mayor al de la entrada, de la misma manera que ocurre con las variables anteriormente estudiadas.

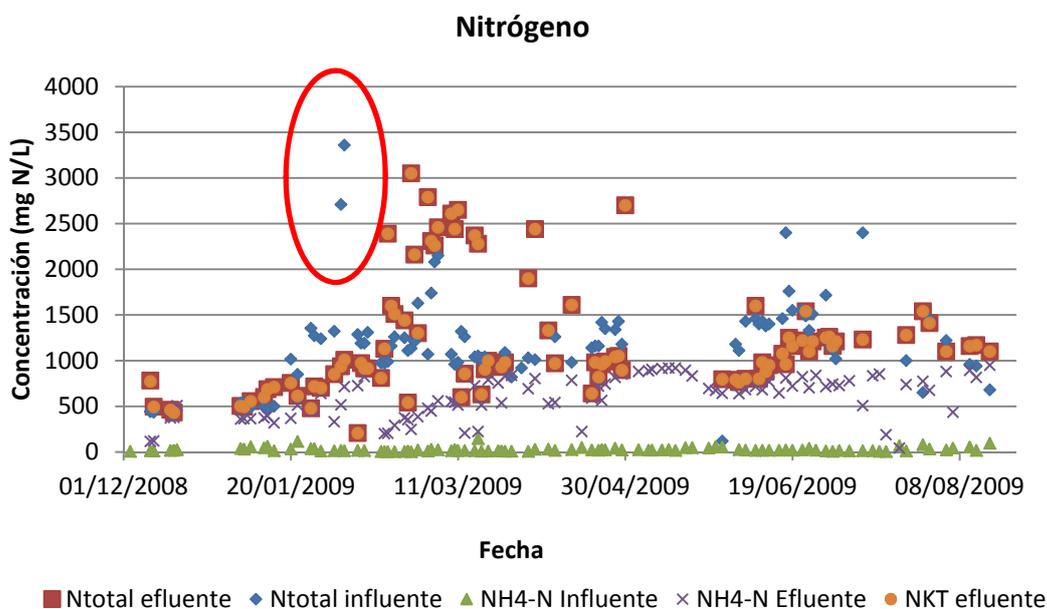


Figura 19: Mediciones de la concentración de nitrógeno en la entrada del digester y en la salida del decantador.

La alta carga que se aprecia en el influente puede explicar los problemas acontecidos fechas después, ya que a altas concentraciones de amoníaco se produce una inhibición del proceso de digestión anaerobia. Según la descripción del ADM1 para un RCTA, se produce una inhibición por amoníaco a partir de una concentración de 1.8 mM (Batstone et al., 2002) Este aumento de nitrógeno (principalmente en forma de nitrógeno orgánico) en la salida junto a los sólidos y DQO anteriormente parece indicar que en estos periodos ha habido una salida de sólidos suspendidos por el efluente en el decantador secundario.

3.4.4. Fósforo

El fósforo revela valores bastante altos en enero, tanto en la entrada como en la salida, tal como vemos en la Figura 20:

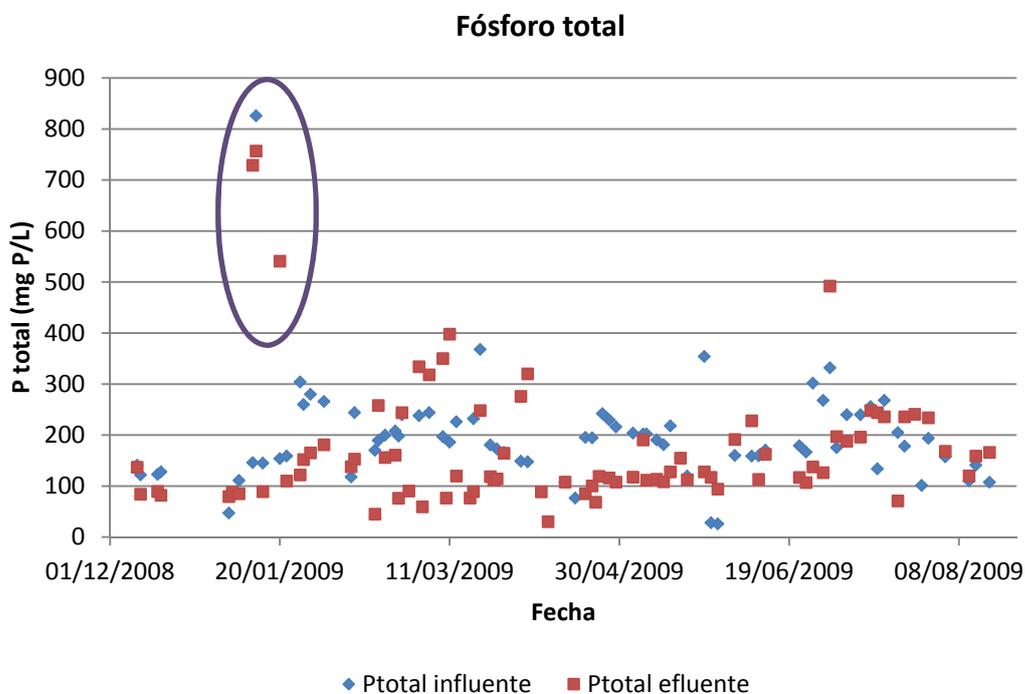


Figura 20: Fósforo total medido en la entrada del digester y en la salida del decantador

Por otra parte, el proceso de digestión consigue una disminución de la concentración de fósforo en el efluente, pero no se aprecia que sea de una magnitud tan considerable como ocurría con la materia orgánica, ya que en este proceso, el fósforo principalmente se elimina por formación de precipitados en el digester. Sin embargo, este proceso no va a ser estudiado posteriormente en el modelo de digestión anaerobia.

Tal y como ocurre con la DQO, vemos que en torno al 11 de marzo el efluente contiene más fósforo en la salida que en la entrada, y ocurre prácticamente lo mismo a finales de julio y durante agosto, aunque con menor magnitud de lo que se observa para la materia orgánica.

3.4.5. Alcalinidad

Los valores de este parámetro se encuentran por encima de 60 mmol/L en la mayoría de las mediciones tal y como podemos ver en la Figura 21:

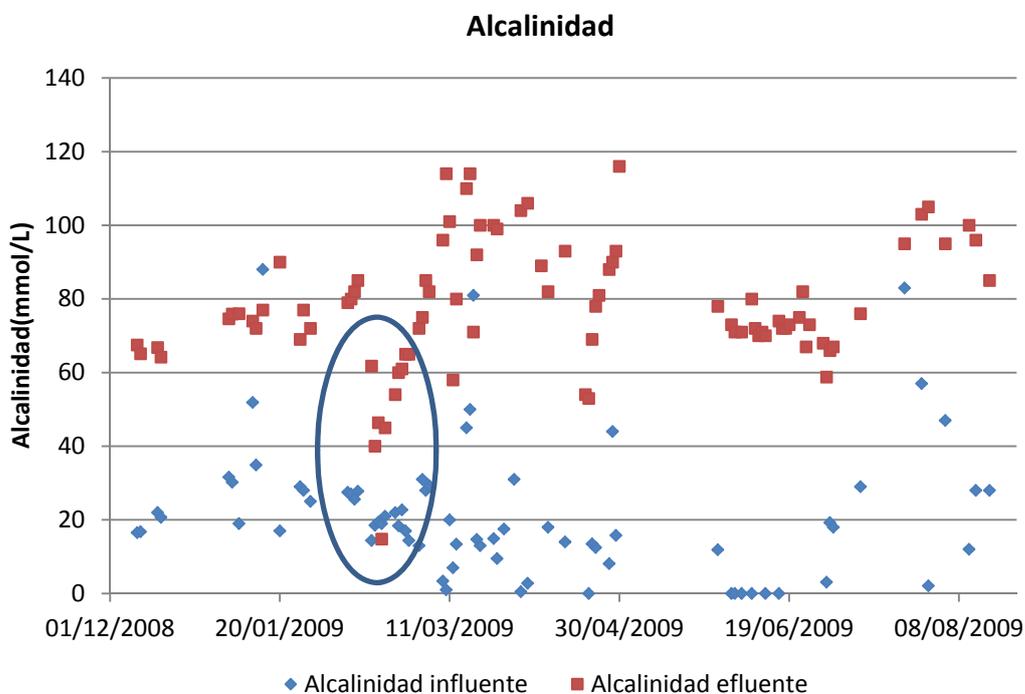


Figura 21: Alcalinidad medida en la entrada del digestor y a la salida del decantador.

Cuando la alcalinidad se encuentra por debajo de 60 mmol/L, la cual cosa ocurre durante el mes de Febrero donde la planta parece experimentar cierta situación problemática. Esta baja alcalinidad revela que hay más ácidos en el sistema consumiendo esta alcalinidad, lo cual justifica su bajada. Como el pH es menor, la mayoría de las bacterias no encuentran una situación adecuada para crecer y acaban muriendo, lo cual resulta en un aumento de DQO y de nutrientes en el efluente, al no poder ser degradada la materia orgánica. Esta bajada de alcalinidad se produce antes que el brusco aumento de DQO observado en la Figura 15, por lo que podemos decir que esta bajada fue la causante de la mayor concentración de DQO en el efluente.

3.4.6. Carga orgánica

La carga orgánica a la entrada del digestor ha sido representada y se muestra en la Figura 22:

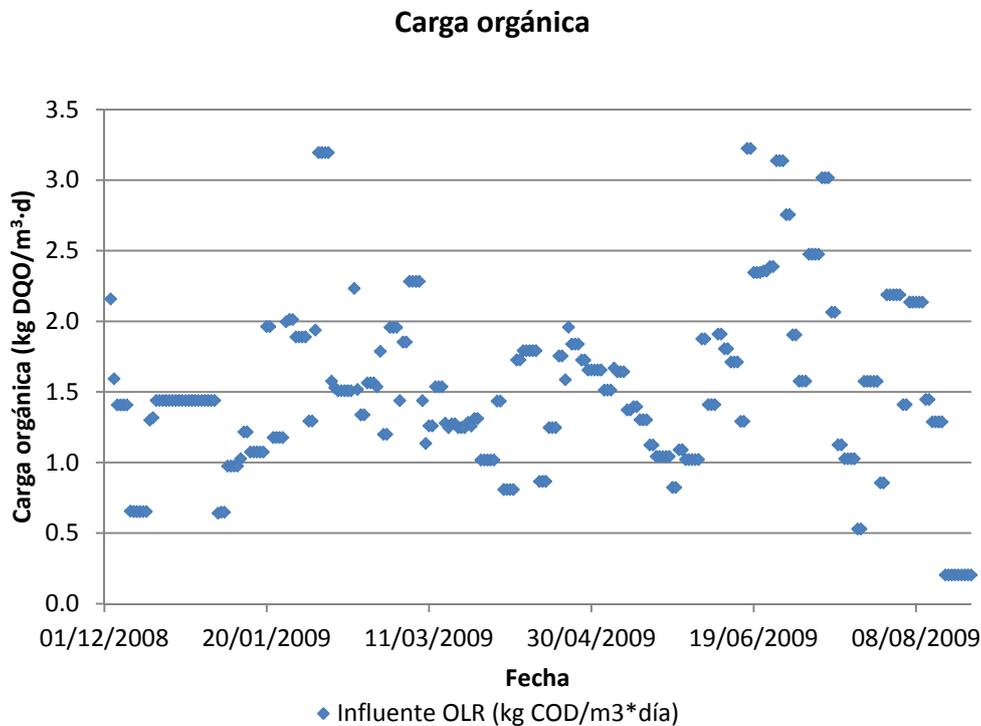


Figura 22: Carga orgánica del digestor anaerobio a lo largo del periodo de estudio.

Valores altos de carga orgánica (mayores de 2.5 - 3 kg DQO/m³·d) parecen ser causantes de un mal funcionamiento de la planta, ya que en fechas posteriores a esos picos superiores a 2.5 kg DQO/m³ · día vemos cómo se han producido bajadas de alcalinidad, con el consiguiente aumento de la concentración de DQO y de sólidos suspendidos totales en el efluente, así como de nutrientes como el fósforo y el nitrógeno. Por tanto, podemos afirmar que estos picos parecen demostrar que las puntas son demasiado pronunciadas para el correcto funcionamiento de esta planta piloto, ya que se produce una hidrólisis y fermentación de esta carga, provocando una acidificación que puede ser temporal o puede llegar incluso a inhibir la metanogénesis.

3.4.7. Ácidos grasos volátiles

También se midió, tal y como se expuso en el punto 3.3 la concentración de cada ácidos grasos tanto en la entrada y en la salida. En la Figura 23 se presentan las concentraciones en la corriente de entrada al digestor:

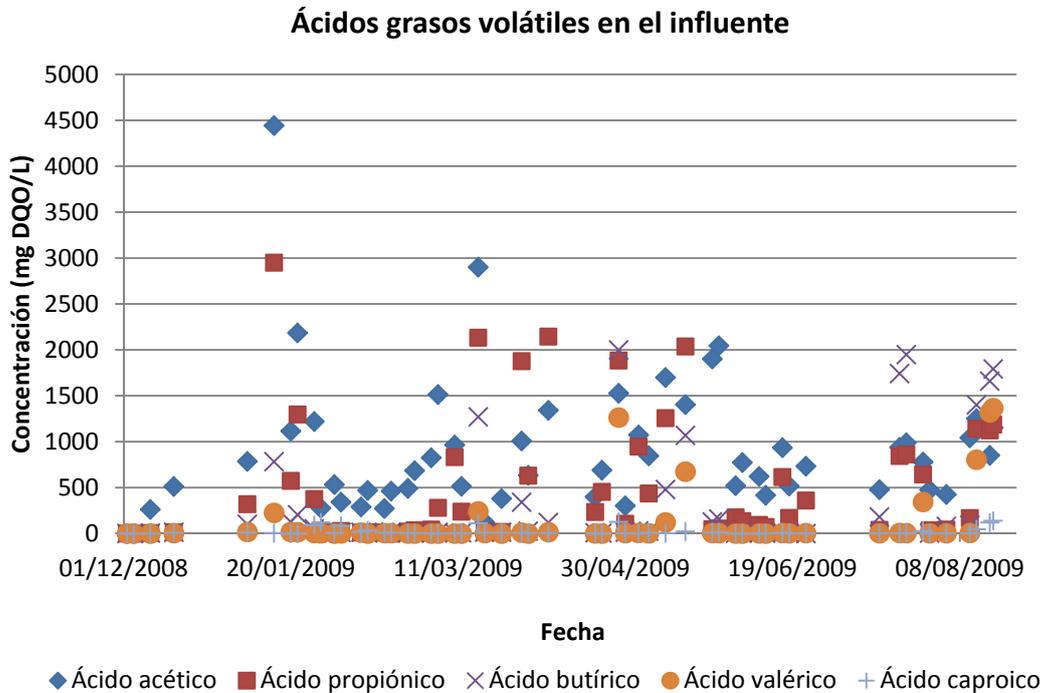


Figura 23: Concentración de los ácidos grasos presentes en la muestra de entrada al digestor.

En el influente se observa como tenemos ciertas puntas en la entrada de ácidos grasos que pueden afectar considerablemente al proceso a finales de enero. Más adelante a mediados de marzo observamos otra punta de ácidos grasos volátiles, mientras que hacia el final del experimento se observan en el influente altas concentraciones de butírico que no deberían

Por otra parte en la salida del decantador se obtuvieron las siguientes concentraciones:

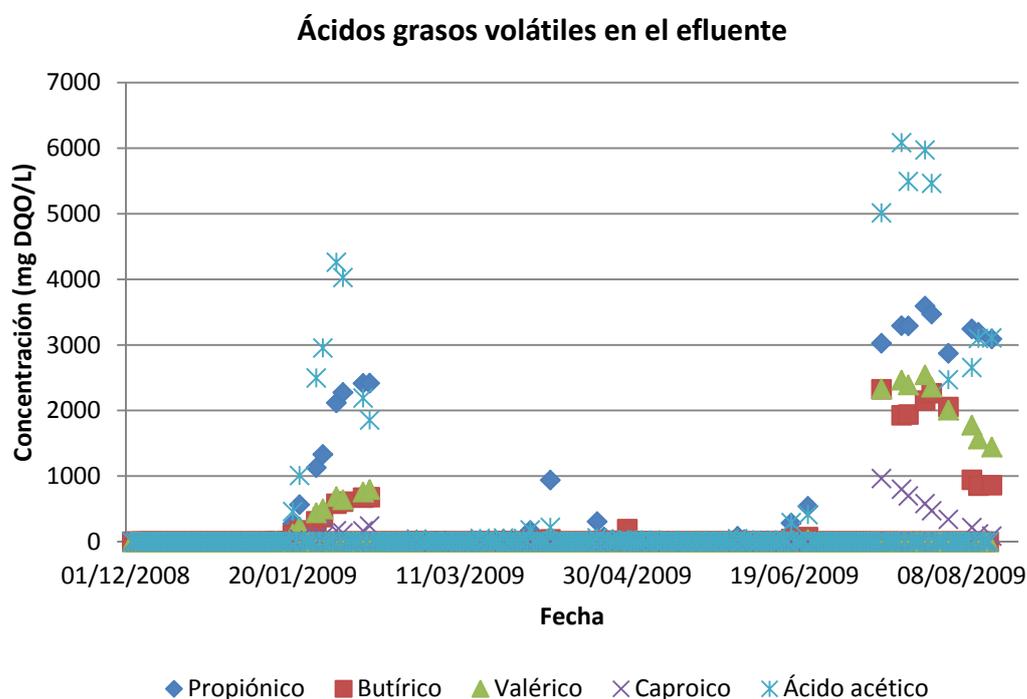


Figura 24: Concentración de ácidos grasos volátiles registrados en la salida del reactor.

En la corriente de salida se observa como la concentración de ácidos grasos se incrementa de forma considerable en 3 puntos: a finales de enero, a principios de abril y a mediados de julio.

El primer incremento coincide con los problemas encontrados junto al fósforo total en el digestor y se traduce en un importante descenso de alcalinidad.

El tercer incremento coincide con el descenso de la producción de biogás observado en la Figura 25, e indica la inhibición del proceso debida a una acumulación de ácidos grasos orgánicos, con la consecuente bajada del pH por debajo de los límites de funcionamiento de las bacterias metanogénicas. Por otra parte, en este periodo observamos que el rendimiento de eliminación de DQO disminuye de forma drástica, por lo que el sistema se ve truncado y deja de funcionar correctamente.

3.4.8. Biogás producido

Durante las mediciones en continuo del gas producido, se registraron los siguientes caudales de biogás, tal y como se muestran en la Figura 25:

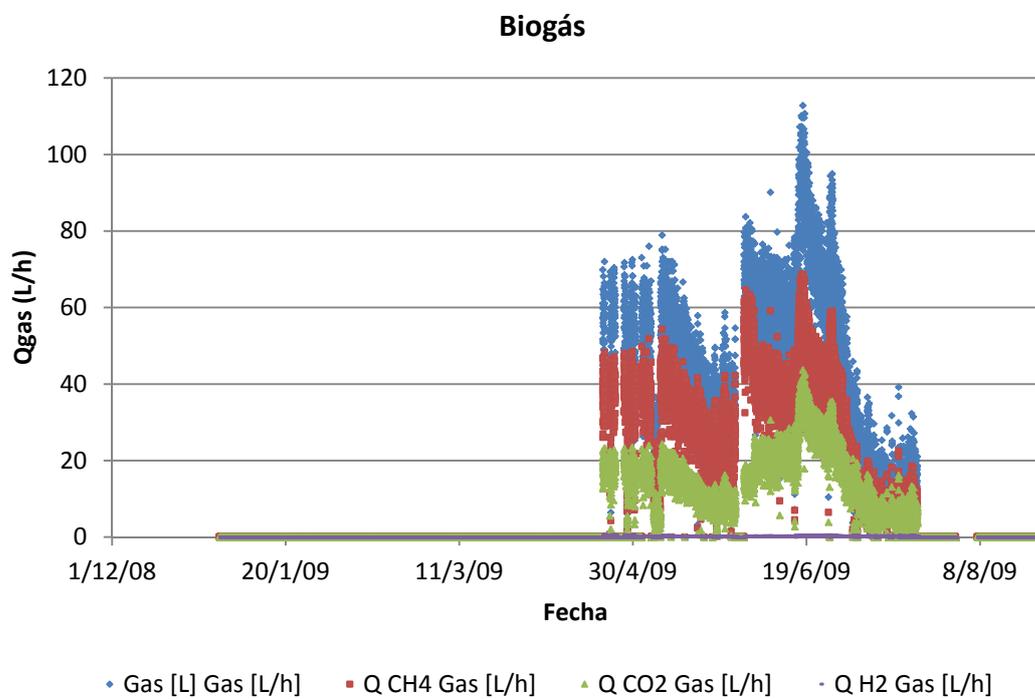


Figura 25: Biogás producido en el digestor anaerobio durante el periodo del ensayo.

En esta figura no se registran valores en los primeros días de operación, debido a problemas a la hora de registrar los datos de biogás producido. Una vez resueltos los problemas iniciales, los valores registrados permiten observar producciones importantes de biogás. En el periodo comprendido entre junio y julio de 2009, se produce un brusco descenso del pH debido probablemente a la acumulación de ácidos grasos volátiles. Tal y como puede observarse en la Figura 24, esta concentración de ácidos grasos volátiles origina un pH demasiado bajo para que las bacterias metanogénicas sean capaces desarrollarse y producir biogás.

4. MODELO APLICADO PARA SIMULAR LA PLANTA

4. MODELO APLICADO PARA SIMULAR LA PLANTA

En el apartado número 3 se ha descrito el experimento realizado así como quién lo ha llevado a cabo. Se ha detallado las variables medidas y analizado el funcionamiento de la planta piloto.

El siguiente objetivo es obtener un modelo válido que permita entender mejor el funcionamiento de ésta y poder predecir en el futuro posibles problemas ante diferentes concentraciones de entrada. En este apartado se describe qué modelo se ha utilizado para representar el funcionamiento de la planta piloto de digestión anaerobia. Además, se propone una la modificación al modelo ADM1 propuesto en SIMBA (Wett et al., 2006) planteando una alternativa don el objetivo de mejorar los resultados de la simulación.

A lo largo del presente apartado, se expone el modelo de forma esquemática, se describen los procesos que quedan representados en el modelo utilizado y se presenta en formato de tablas los componentes, los parámetros y las constantes utilizadas. Además, también se presentan también las variables internas de cálculo utilizadas. Por último, se presenta la matriz de Peterson para presentar el modelo y la matriz de composición para mostrar los materiales a conservar definidos. Por último se presentan las cinéticas correspondientes a cada proceso representado.

Posteriormente, tras la descripción del modelo ADM1 propuesto en SIMBA (Wett et al., 2006), se presenta la modificación aportada en este trabajo a efectos de mejorar los resultados obtenidos por el modelo. Esta modificación incluye los procesos llevados a cabo por las bacterias sulfatorreductoras así como una modificación de las cinéticas de consumo de los ácidos grasos volátiles.

4.1. DESCRIPCIÓN DEL MODELO ADM1 PROPUESTO EN SIMBA

El modelo de digestión anaerobia propuesto en SIMBA corresponde al modelo ADM1 (Batstone et al., 2002) comentado brevemente en el apartado 1.3.7, con una modificación necesaria para cuadrar el balance del nitrógeno (Wett et al., 2006).

Este modelo como cualquier otro, requiere de unas simplificaciones acordes al trabajo empleado en el cálculo matemático del proceso y la fiabilidad de los resultados obtenidos. Con todos los procesos representados que se muestran en posteriores apartados, el modelo de digestión anaerobia ha requerido de ciertas simplificaciones, con el fin de reducir la complejidad de este. Las simplificaciones más importantes se resumen a continuación (Blumensaat and Keller, 2005):

- Producción de lactato a partir de la fermentación de la glucosa.
- Reducción del sulfato e inhibición por el sulfuro.
- Inhibición por ácidos grasos de cadena larga.
- Consumo competitivo de hidrógeno y dióxido de carbono entre las metanogénicas hidrogenotróficas y las bacterias homoacetogénicas.
- Precipitación de sólidos por una elevada alcalinidad o reacciones de precipitación química.

Aún con estas simplificaciones, el modelo ADM1 ha sido considerado como un modelo complejo para unos autores, y simple para otros (Batstone et al., 2006), por lo que el modelo original (Batstone et al., 2002) publicado ha sido origen de muchas extensiones o modificaciones propuestas.

4.1.1. Componentes representados en el modelo

En este punto se presentan los componentes definidos en el modelo de digestión ADM1 utilizado en la herramienta de simulación SIMBA.

Tabla 3: Componentes utilizados en el modelo ADM1 (Wett et al., 2006)

Componentes	Descripción	Unidades
S_{su}	Azúcares	kg DQO · m ⁻³
S_{aa}	Aminoácidos	kg DQO · m ⁻³
S_{fa}	Ácidos grasos de cadena larga	kg DQO · m ⁻³
$S_{va,T}$	Ácido valérico + Valerato	kg DQO · m ⁻³
$S_{va_}$	Valerato	kg DQO · m ⁻³
$S_{bu,T}$	Ácido butírico + Butirato	kg DQO · m ⁻³
$S_{bu_}$	Butirato	kg DQO · m ⁻³
$S_{pro,T}$	Ácido propiónico + Propionato	kg DQO · m ⁻³
$S_{pro_}$	Propionato	kg DQO · m ⁻³
$S_{ac,T}$	Ácido acético + Acetato	kg DQO · m ⁻³
$S_{ac_}$	Acetato	kg DQO · m ⁻³
S_{h2}	Hidrógeno	kg DQO · m ⁻³
S_{ch4}	Metano	kg DQO · m ⁻³
S_{CO2}	Dióxido de carbono	kmol C · m ⁻³
S_{HCO3}	Bicarbonato	kmol C · m ⁻³
S_{nh4}	Amonio	kmol N · m ⁻³
S_{NH3}	Amoníaco	kmol N · m ⁻³

Componentes	Descripción	Unidades
S_I	Solubles inertes	kg DQO · m ⁻³
S_{cat}	Cationes	kg DQO · m ⁻³
S_{an}	Aniones	kg DQO · m ⁻³
X_c	Materia particulada compleja	kg DQO · m ⁻³
X_{ch}	Carbohidratos	kg DQO · m ⁻³
X_{pr}	Proteínas	kg DQO · m ⁻³
X_{li}	Lípidos	kg DQO · m ⁻³
X_{su}	Microorganismos degradantes de azúcares	kg DQO · m ⁻³
X_{aa}	Microorganismos degradantes de aminoácidos	kg DQO · m ⁻³
X_{fa}	Microorganismos degradantes de ácidos grasos de cadena larga	kg DQO · m ⁻³
X_{C4}	Microorganismos degradantes de valerato y butirato	kg DQO · m ⁻³
X_{pro}	Microorganismos degradantes de propionato	kg DQO · m ⁻³
X_{ac}	Microorganismos degradantes de acetato	kg DQO · m ⁻³
X_{H2}	Microorganismos degradantes de hidrógeno	kg DQO · m ⁻³
X_i	Inertes particulados	kg DQO · m ⁻³
X_p	Productos particulados procedentes de la desaparición de la biomasa	kg DQO · m ⁻³

Hay que tener en cuenta que en el presente modelo, la implementación se ha realizado mediante ecuaciones dinámicas para calcular el equilibrio ácido-base, tanto para los ácidos grasos volátiles como para el carbono y el nitrógeno, por lo que las variables S_{IC} y S_{IN} que se emplean en el ADM1 no son utilizadas tal y como se expresa

en el modelo original. En su lugar se emplean las variables S_{CO_2} y S_{HCO_3} , al igual que S_{NH_4} y S_{NH_3} para calcular el equilibrio químico entre estas especies, tal y como recomienda la implementación del modelo mediante este tipo de ecuaciones en un reactor continuo de tanque agitado (Batstone et al., 2002). Este equilibrio ácido-base se describe en detalle en el apartado 4.2.7 más adelante.

4.1.2. Descripción de los procesos representados

El modelo se fundamenta en tres importantes transformaciones biológicas: acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis. También se representan los procesos de hidrólisis y una desintegración extracelular de la materia orgánica particulada compleja.

El residuo a digerir es considerado como un compuesto complejo, el cual primero se desintegra en carbohidratos, proteínas y lípidos, además de convertirse una parte en material inerte soluble y particulado. Esta etapa de desintegración se incluye para facilitar el modelado de la digestión de fango activado, y se considera un paso que precede a unas reacciones hidrolíticas más complejas (Pavlostathis and Gossett, 1986). Todos los procesos extracelulares bioquímicos se asume que son de primer orden, una simplificación que está basada empíricamente (Eastman and Ferguson, 1981).

Tras esta primera etapa de desintegración, actúan dos grupos distintos de bacterias acidogénicas, las cuales degradan los monosacáridos y los aminoácidos a una mezcla de ácidos orgánicos, hidrógeno y dióxido de carbono. Los ácidos orgánicos se convierten en acético, hidrógeno y dióxido de carbono por los grupos acetogénicos, los cuales utilizan los ácidos grasos de cadena larga (LFCA), butírico y valérico (se degradan juntos), y propiónico. El hidrógeno producido por esos organismos se consume gracias a un grupo de bacterias metanogénicas que utilizan hidrógeno (bacterias metanogénicas hidrogenotróficas), mientras que el acetato se degrada por otro grupo metanogénico acetoclástico.

El diagrama empleado en el modelo ADM1 original para representar todos los procesos citados anteriormente es el siguiente:

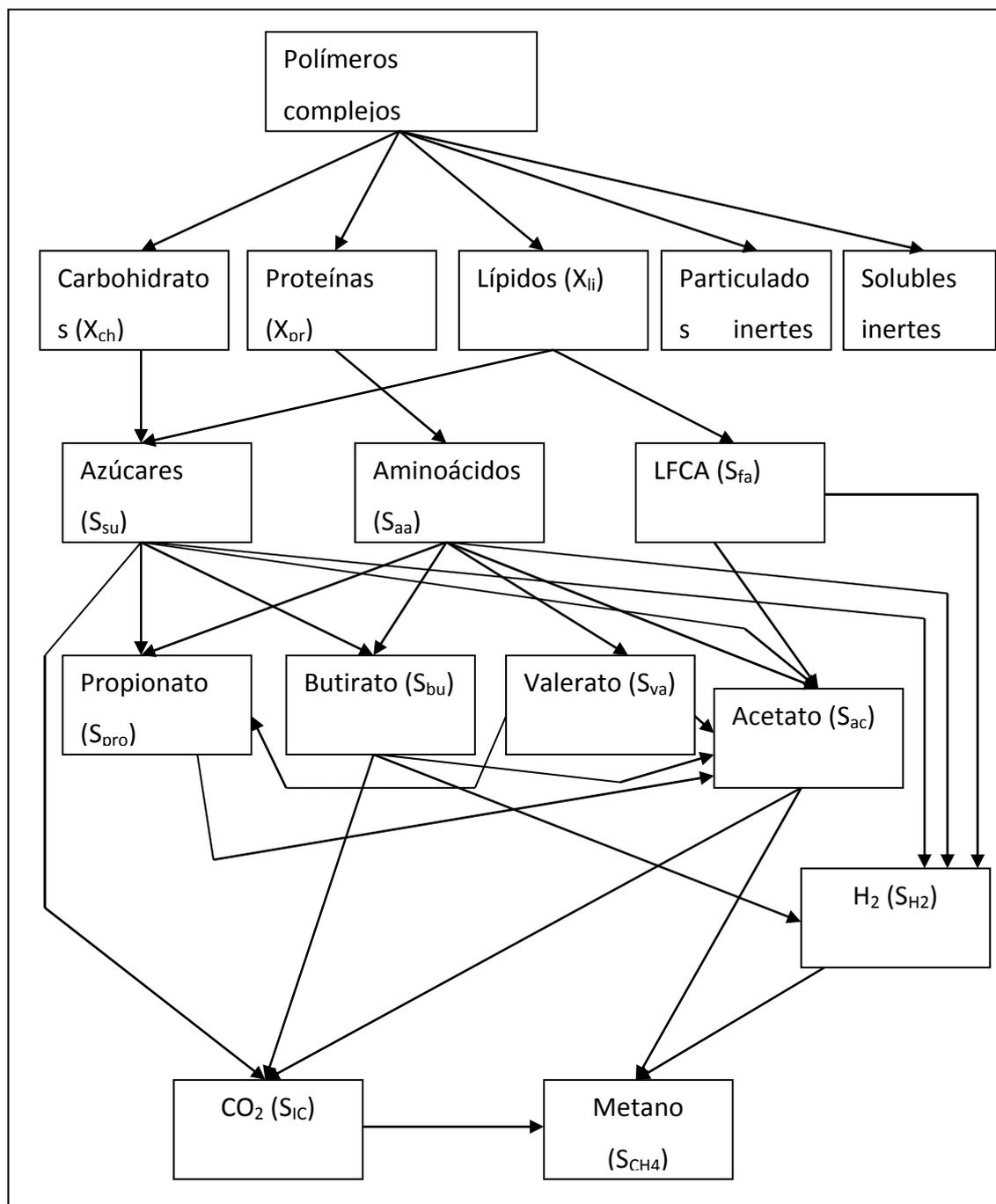


Figura 26: Diagrama de flujo del modelo de digestión anaerobia ADM1

Sin embargo, en el modelo ADM1 (Batstone et al., 2002) existen ciertos problemas para cumplir el balance de masa respecto al nitrógeno (Blumensaat and Keller, 2005; Jeppsson et al., 2007; Wett et al., 2006). Por este motivo, el modelo empleado en la herramienta de simulación SIMBA corresponde a una variación del modelo propuesta por (Wett et al., 2006), donde se añade una variable denominada X_p similar a la empleada en el modelo de fangos activados ASM1, donde se define la fracción de nitrógeno procedente del decaimiento de las bacterias.

Las razones por la que se añade esta variable X_p son las siguientes (Wett et al., 2006):

- El ADM1 define las partículas inertes X_i como un simple compuesto, que contiene los productos inertes suspendidos de la desintegración así como los productos inertes formados en la desaparición de las bacterias. Por ello, el contenido en nitrógeno de X_i es variable en función del tiempo de retención o el grado de estabilización del fango. Por tanto, para separar el contenido de nitrógeno de las partículas inertes procedentes de la hidrólisis del residuo a tratar y del contenido en nitrógeno de partículas suspendidas inertes debido a la muerte de las bacterias se define esta nueva variable, a la cual se le asigna un contenido de nitrógeno distinto a la fracción X_i .
- Además, en el caso que la desintegración tenga un proceso añadido (por ejemplo: sonicación o desintegración térmica), se requiere una descripción de los factores de conversión de hidrólisis respecto a las variables X_i y S_i , por lo que se requiere una diferenciación entre los compuestos producidos por este proceso y los que se producen por muerte de las bacterias.

Por ello, la modificación propuesta es la introducción de la variable X_p como un compuesto adicional, denominado productos de la muerte y lisis de las bacterias. Por ello, debe adaptarse la estequiometría del modelo a la adición de esta variable. Como la fracción X_p no participa en procesos de crecimiento, no hay ninguna modificación en la descripción de la incorporación de nitrógeno por parte de los organismos.

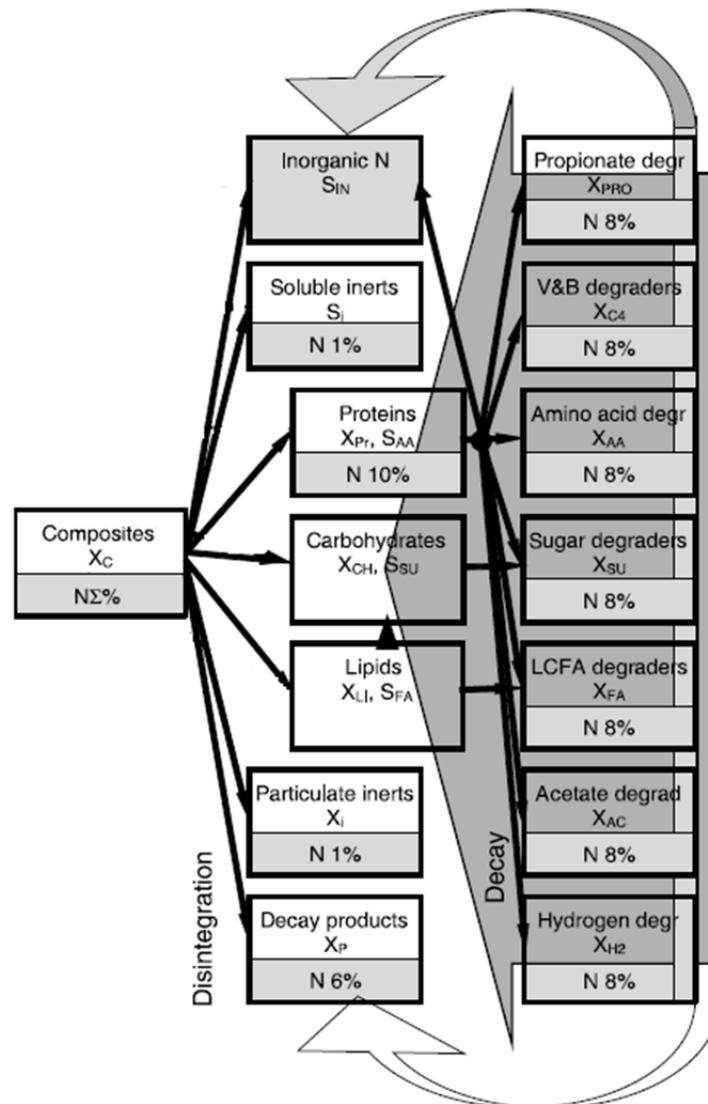


Figura 27: Esquema de las rutas de conversión del nitrógeno en la modificación del ADM1 utilizada en SIMBA (Wett et al., 2006).

Tal y como se observa en el esquema de la Figura 27, el material resultante de la muerte y lisis de las bacterias no se recicla a la fracción X_C , tal y como propone el modelo original ADM1, sino que produce directamente X_p que se divide entre los 3 componentes biodegradables (carbohidratos, proteínas y lípidos). Además, el exceso de nitrógeno se libera como nitrógeno inorgánico (Wett et al., 2006).

4.2. PROCESOS REPRESENTADOS EN LA DIGESTIÓN ANAEROBIA

A continuación, se describen de forma detallada los procesos considerados en el modelo con sus cinéticas de representación:

4.2.1. Desintegración e hidrólisis

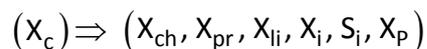
La desintegración y la hidrólisis son dos procesos extracelulares, que producen la ruptura de los compuestos orgánicos de alto peso molecular y la disolución de la materia orgánica compleja, formando sustratos solubles. Los productos de la degradación de carbohidratos, proteínas y lípidos son, respectivamente, azúcares, aminoácidos y ácidos largos de cadena larga.

La hidrólisis enzimática es un proceso complejo de múltiples etapas. Las etapas que se dan durante la hidrólisis son la producción enzimática, la difusión, adsorción, reacción y desactivación enzimática. En la práctica, se reducen a cinéticas de primer orden para englobar todos estos procesos.

4.2.1.1. Desintegración:

En este proceso, se produce la ruptura de la materia orgánica compleja, formando hidratos de carbono, proteínas y lípidos en suspensión, además de una fracción de materia inerte soluble y particulada.

Esquemáticamente, lo representaremos de la siguiente manera:



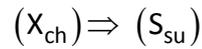
La cinética del proceso queda formulada de la siguiente manera:

$$\rho_1 = k_{dis} \cdot X_c \quad (\text{Ec. 4.1})$$

Siendo k_{dis} la velocidad específica de desintegración (d^{-1}).

4.2.1.2. Hidrólisis de carbohidratos

Este proceso consiste en la ruptura enzimática extracelular de los hidratos de carbono para formar azúcares. Se representa de la siguiente manera:



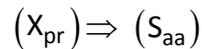
Quedando el proceso representado con una cinética de primer orden como la siguiente:

$$\rho_2 = k_{hyd,ch} \cdot X_{ch} \quad (\text{Ec. 4.2})$$

Siendo $k_{hyd,ch}$ la velocidad de hidrólisis de los carbohidratos (d^{-1}).

4.2.1.3. Hidrólisis de proteínas

Este proceso consiste en la ruptura enzimática extracelular de las proteínas para formar aminoácidos. Se representa de la siguiente manera:



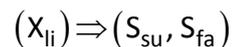
Quedando el proceso representado con una cinética de primer orden como la siguiente:

$$\rho_3 = k_{hyd,pr} \cdot X_{pr} \quad (\text{Ec. 4.3})$$

Siendo $k_{hyd,pr}$ la velocidad de hidrólisis de las proteínas (d^{-1}).

4.2.1.4. Hidrólisis de lípidos

Se produce la ruptura enzimática extracelular de los lípidos para formar ácidos grasos de cadena larga y azúcares. Se representa de la siguiente manera:



Quedando el proceso representado con una cinética de primer orden como la siguiente:

$$\rho_4 = k_{hyd,li} \cdot X_{li} \quad (\text{Ec. 4.4})$$

Siendo $k_{hyd,li}$ la velocidad de hidrólisis de los lípidos (d^{-1}).

4.2.2. Acidogénesis

La acidogénesis (o fermentación) es un proceso llevado a cabo por los microorganismos en el cual se generan ácidos orgánicos volátiles sin la intervención de aceptores o donantes electrónicos externos. En esta etapa se incluye la degradación de azúcares solubles y aminoácidos en una gran variedad de compuestos simples.

Los procesos de acidogénesis presentan rendimientos bacterianos superiores a los que aparecen en la acetogénesis, y pueden transcurrir en presencia de altas concentraciones de hidrógeno, a diferencia de lo que ocurre con las bacterias acetogénicas.

4.2.2.1. Consumo de azúcares en acidogénesis

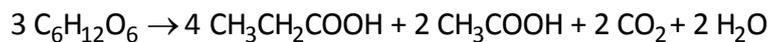
En el modelo se considera que a partir de los azúcares, los principales productos de la acidogénesis son el acetato, el propionato y el butirato.

Las reacciones que se dan durante este proceso son las siguientes:

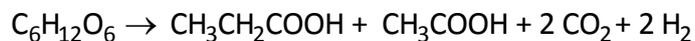
1. Formación de ácido acético



2. Formación de ácido acético y propiónico



3. Fermentación butírica



En global, el proceso del consumo de los azúcares por las bacterias acidogénicas se simbolizaría de la siguiente manera:



Siendo S_{in} el nitrógeno inorgánico total ($S_{NH_4} + S_{NH_3}$) y S_{ic} el carbono inorgánico total ($S_{CO_2} + S_{HCO_3}$).

La velocidad del proceso se considera que es proporcional a la cantidad de microorganismos degradantes de azúcares (X_{su}) con factores que están limitados por la concentración presente del sustrato, en este caso los azúcares, y la limitación producida por la concentración de nitrógeno y la inhibición que ejerce el pH. La cinética de la reacción se resumiría como sigue:

$$\rho_5 = k_{m,su} \cdot \frac{S_{su}}{K_{s,su} + S_{su}} \cdot X_{su} \cdot M_{IN} \cdot I_{pH,acid} \quad (\text{Ec. 4.5})$$

siendo:

$k_{m,su}$ = velocidad de consumo de azúcares por los microorganismos acidogénicos (d^{-1}).

$K_{s,su}$ = Constante de semisaturación para los monosacáridos en el proceso de consumo por microorganismos acidogénicos ($kg\ DQO/m^3$).

$I_{pH,acid}$ = factor de inhibición por el pH en las bacterias acidogénicas. (Ecuación 4.21 del apartado 4.2.6)

M_{IN} = factor de limitación del proceso por nitrógeno.

Para la limitación por nitrógeno, el modelo ADM1 considera la siguiente limitación por sustrato:

$$M_{IN} = \frac{S_{NH4} + S_{NH3}}{K_{s,IN} + S_{NH4} + S_{NH3}} \quad (\text{Ec. 4.6})$$

Donde S_{IN} es la concentración de nitrógeno presente ($kmol\ N/m^3$) y $K_{s,IN}$ es la constante de semisaturación por nitrógeno para el proceso sobre el cual ejerce la inhibición el nitrógeno inorgánico (d^{-1}).

4.2.2.2. Consumo de aminoácidos en acidogénesis:

En este proceso se genera biomasa (X_{aa}), ácidos orgánicos de cadena corta (acético, propionato y butirato) e hidrógeno, en detrimento de los aminoácidos, y lo representaríamos de la siguiente manera:

$$(S_{aa}, S_{IN}) \Rightarrow (S_{bu,T}, S_{va,T}, S_{pro,T}, S_{ac,T}, S_{h2}, X_{aa}, S_{IC}, S_{IN})$$

Análogamente a la acidogénesis de azúcares, la cinética del proceso quedaría representada así:

$$\rho_6 = k_{m,aa} \cdot \frac{S_{aa}}{K_{s,aa} + S_{aa}} \cdot X_{aa} \cdot M_{IN} \cdot I_{pH,acid} \quad (\text{Ec. 4.7})$$

donde:

$k_{m,aa}$ = velocidad de consumo de aminoácidos por los microorganismos acidogénicos (d^{-1}).

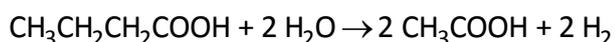
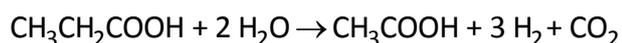
$K_{s,aa}$ = Constante de semisaturación para los aminoácidos en el proceso de consumo por los microorganismos acidogénicos ($kg\ DQO/m^3$).

M_{IN} = factor de limitación del proceso por nitrógeno.

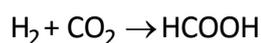
$I_{pH,acid}$ = factor de inhibición por el pH en las bacterias acidogénicas. (Ecuación 4.21 del apartado 4.2.6)

4.2.3. Acetogénesis

La degradación de los ácidos grasos de cadena larga para producir acetato son una etapa de oxidación sin aceptores electrónicos internos. Por ello, los organismos oxidantes de ácidos orgánicos necesitan utilizar un aceptor adicional de electrones, como el CO_2 o hidrogeniones, para formar formato o hidrógeno molecular respectivamente:



Los agentes de transporte electrónico durante la acetogénesis pueden ser tanto el hidrógeno gaseoso (formado a partir de hidrogeniones) como el formato (generado a partir del dióxido de carbono).



Normalmente, el hidrógeno molecular y el formato son consumidos por los microorganismos metanogénicos hidrogenotróficos. Las tres principales diferencias entre los dos aceptores son (Llavador, 2011):

- El hidrógeno tiene una mayor difusividad que el ácido fórmico.
- El formato es más soluble que el hidrógeno gas.
- El ácido fórmico es un ácido más fuerte que el dióxido de carbono.

Por todo esto, cuando la diferencia entre las concentraciones de uno y otro aceptor es pequeña, la transferencia electrónica por el hidrógeno puede ser más rápida, mientras que si es grande, la mayor solubilidad del fórmico permite un mayor gradiente de concentraciones y por tanto, una mejor transferencia de electrones. Además, éste último provoca una distinta influencia en el sistema físico-químico porque su pK_a es menor que el del CO_2 .

A pesar de esto, dado que la estequiometría y la termodinámica de los procesos son prácticamente idénticos cuando se emplea uno u otro aceptor, el modelo ADM1 considera únicamente el hidrógeno como transportador electrónico.

Por otro lado, los aceptores de electrones deben mantenerse en concentraciones bajas, para que las reacciones sean termodinámicamente posibles.

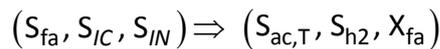
En el modelo, se consideran cuatro los tipos principales de sustrato en los procesos acetogénicos:

- Propionato
- Butirato
- Valerato
- Ácidos grasos de cadena larga

Además, se considera que tanto el butirato como el valerato son degradados por el mismo grupo de microorganismos (degradantes de butirato y valerato), mientras que el propionato y los ácidos grasos de cadena larga son degradados por otro grupo de microorganismos específicos.

4.2.3.1. Consumo de ácidos grasos de cadena larga en acetogénesis

En este proceso se representa el consumo de ácidos orgánicos de cadena larga (LFCA) por parte de los microorganismos, produciendo acetato e hidrógeno molecular:



$$\rho_7 = k_{m,fa} \cdot \frac{S_{fa}}{K_{s,fa} + S_{fa}} \cdot X_{fa} \cdot M_{IN} \cdot I_{pH,acet} \cdot I_{h2} \quad (\text{Ec. 4.8})$$

en la cual:

$k_{m,fa}$ = velocidad de consumo de aminoácidos por los microorganismos acidogénicos (d^{-1}).

$K_{s,fa}$ = Constante de semisaturación para los aminoácidos en el proceso de consumo por los microorganismos acidogénicos ($kg \text{ DQO}/m^3$).

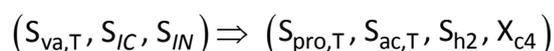
M_{IN} = factor de limitación del proceso por nitrógeno.

$I_{pH,acet}$ = factor de inhibición por el pH en las bacterias acetogénicas. (Ecuación 4.21 del apartado 4.2.6).

I_{h2} = factor de inhibición del proceso por el hidrógeno gas. (Ecuación 4.22 del apartado 4.2.6)

4.2.3.2. Consumo de valerato en acetogénesis

En este proceso queda representada la degradación del valerato por los organismos degradantes de valerato y butirato, que como comentamos anteriormente son el mismo grupo.



$$\rho_8 = k_{m,c4} \cdot \frac{S_{va,T}}{K_{s,va,T} + S_{va,T}} \cdot X_{c4} \cdot \frac{S_{va,T}}{S_{va,T} + S_{bu,T}} \cdot M_{IN} \cdot I_{pH,acet} \cdot I_{h2} \quad (\text{Ec. 4.9})$$

donde:

$k_{m,c4}$ = velocidad de consumo de valerato por los microorganismos acidogénicos (d^{-1}).

$K_{s,va}$ = Constante de semisaturación para el valerato en el proceso de consumo por los microorganismos acidogénicos ($kg\ DQO/m^3$).

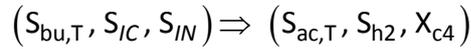
M_{IN} = factor de limitación del proceso por nitrógeno.

$I_{pH,acet}$ = factor de inhibición por el pH en las bacterias acetogénicas. (Ecuación 4.21 del apartado 4.2.6)

I_{h2} = factor de inhibición del proceso por el hidrógeno gas. (Ecuación 4.22 del apartado 4.2.6)

4.2.3.3. Consumo de butirato en acetogénesis

El proceso se produce de forma similar al del valerato, ya que son degradados por el mismo grupo de bacterias pero existe una diferencia, ya que el valerato se degrada en propionato y el butirato no, transformándose en acetato e hidrógeno.



La cinética del proceso sería así:

$$\rho_9 = k_{m,c4} \cdot \frac{S_{bu,T}}{K_{s, bu} + S_{bu,T}} \cdot X_{c4} \cdot \frac{S_{va,T}}{S_{va,T} + S_{bu,T}} \cdot M_{IN} \cdot I_{pH,acet} \cdot I_{h2} \quad (\text{Ec. 4.10})$$

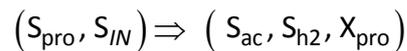
siendo:

$K_{s, bu}$ = Constante de semisaturación para el butirato en el proceso de consumo por los microorganismos acidogénicos (kg DQO/m³).

4.2.3.4. Consumo de propionato en acetogénesis

En este proceso, el propionato se convierte en condiciones anaerobias a acetato e hidrógeno, como les ocurre al butirato y valerato, pero en este caso degradado por un grupo de bacterias degradantes del propionato.

Esquemáticamente lo explicaríamos de la siguiente manera:



$$\rho_{10} = k_{m,pro} \cdot \frac{S_{pro,T}}{K_{s, pro} + S_{pro,T}} \cdot X_{pro} \cdot M_{IN} \cdot I_{pH,acet} \cdot I_{h2} \quad (\text{Ec. 4.11})$$

donde:

$k_{m,pro}$ = velocidad de consumo de propionato por los microorganismos acidogénicos (d⁻¹).

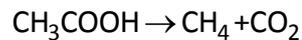
$K_{s, pro}$ = Constante de semisaturación para el propionato en el proceso de consumo por los microorganismos acidogénicos (kg DQO/m³).

4.2.4. Metanogénesis

En esta etapa ocurren todos los procesos que conducen a la producción de metano, bien sea a partir del acetato, denominándose metanogénesis acetoclástica, o a partir del hidrógeno, denominándose metanogénesis hidrogenotrófica.

4.2.4.1. Metanogénesis acetoclástica

La principal etapa metanogénica produce la ruptura bioquímica del ión acetato, formando metano y dióxido de carbono:

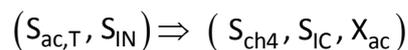


Los géneros de microorganismos que producen la metanogénesis acetoclástica son *Methanosarcina* y *Methanosaeta*, dominando el primero cuando la concentración del acetato es superior a 0.001 M, y el segundo cuando es inferior.

El género *Methanosaeta* tiene rendimientos bacterianos menores que *Methanosarcina*, mientras que su velocidad específica de utilización del sustrato y su afinidad por el mismo es mayor, siendo además sensible al pH.

La presencia de los dos grupos de organismos en los digestores suele ser mutuamente excluyente, de manera que *Methanosaeta* se encuentra a menudo en biopelículas mientras que *Methanosarcina* se halla en los sólidos en suspensión de los digestores. Por estas razones, en el modelo ADM1 se emplea un único grupo de organismos degradantes para la metanogénesis acetoclástica.

El proceso de consumo de acetato en metanogénesis acetoclástica se resume de la siguiente manera:



y su cinética será:

$$\rho_{11} = k_{m,ac} \cdot \frac{S_{ac,T}}{K_{s,ac} + S_{ac,T}} \cdot M_{IN} \cdot I_{NH3, X_{ac}} \cdot I_{pH, mac} \cdot X_{ac} \quad (\text{Ec. 4.12})$$

siendo:

$k_{m,ac}$ = velocidad de consumo de acetato por los microorganismos metanogénicos (d^{-1}).

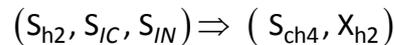
$K_{s,ac}$ = Constante de semisaturación para el acetato en el proceso de consumo por los microorganismos metanogénicos ($kg\ DQO/m^3$).

$I_{pH,mac}$ = factor de inhibición del proceso por pH de las bacterias metanogénicas acetoclásticas. (Ecuación 4.21 del apartado 4.2.6)

$I_{NH_3,Xac}$ = factor de inhibición del proceso por concentración de amoníaco libre. (Ecuación 4.23 del apartado 4.2.6)

4.2.4.2. Metanogénesis hidrogenotrófica

El hidrógeno, el cual ha sido formado por las bacterias acetogénicas pasa a ser el sustrato en la etapa de metanogénesis. El proceso se resumiría de la siguiente manera:



y la cinética del proceso sería similar a la de la metanogénesis acetoclástica:

$$p_{12} = k_{m,h_2} \cdot \frac{S_{h_2}}{K_{s,h_2} + S_{h_2}} \cdot X_{h_2} \cdot I_{IN} \cdot I_{pH,mac} \quad (\text{Ec. 4.13})$$

siendo:+

k_{m,h_2} = velocidad de consumo de hidrógeno por los microorganismos metanogénicos (d^{-1}).

$K_{s,ac}$ = Constante de semisaturación para el hidrógeno en el proceso de consumo por los microorganismos metanogénicos ($kg\ DQO/m^3$).

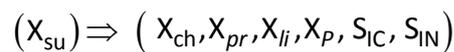
$I_{pH,mac}$ = factor de inhibición del proceso por pH de las bacterias metanogénicas hidrogenotróficas. (Ecuación 4.21 del apartado 4.2.6)

4.2.5. Procesos de pérdida de biomasa

En este proceso quedarían englobados todos aquellos procesos por los cuales la biomasa activa disminuye, transformándose esta biomasa en materia orgánica inerte procedente de la descomposición de bacterias (X_p) y materia orgánica suspendida biodegradable tal y como se explicó anteriormente (carbohidratos, lípidos y proteínas) así como liberación de una fracción de nitrógeno y carbono inorgánico. Todos estos procesos se representan en el modelo como procesos de primer orden. Encontramos los siguientes:

4.2.5.1. Descomposición de los microorganismos acidogénicos degradantes de azúcares

El proceso se resumiría esquemáticamente de la siguiente manera:



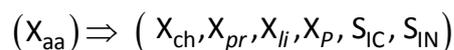
Y su cinética queda:

$$\rho_{13} = k_{dec, X_{su}} \cdot X_{su} \quad (\text{Ec. 4.14})$$

donde $k_{dec, X_{su}}$ es la velocidad a la cual se descompone la biomasa de los microorganismos degradantes de azúcares.

4.2.5.2. Descomposición de los microorganismos acidogénicos degradantes de aminoácidos

De forma análoga a los degradantes de azúcares representamos los degradantes de aminoácidos:



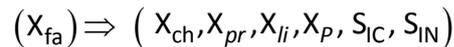
Y su cinética quedaría de la siguiente manera:

$$\rho_{14} = k_{dec, X_{aa}} \cdot X_{aa} \quad (\text{Ec. 4.15})$$

en la cual, $k_{dec,Xaa}$ es la velocidad a la cual se descompone la biomasa de los microorganismos degradantes de aminoácidos.

4.2.5.3. Descomposición de los microorganismos acetogénicos degradantes de ácidos grasos de cadena larga

El proceso de descomposición se representaría:



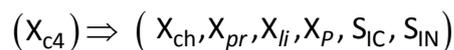
y su cinética

$$\rho_{15} = k_{dec,Xfa} \cdot X_{fa} \quad (\text{Ec. 4.16})$$

en la cual, $k_{dec,Xfa}$ es la velocidad a la cual se descompone la biomasa de los microorganismos degradantes de ácidos grasos de cadena larga.

4.2.5.4. Descomposición de los microorganismos acetogénicos degradantes de valerato y butirato

Como los anteriores procesos, se representaría de forma similar:



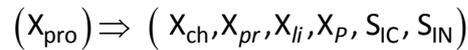
siendo su cinética:

$$\rho_{16} = k_{dec,Xc4} \cdot X_{c4} \quad (\text{Ec. 4.17})$$

en la cual, $k_{dec,Xc4}$ es la velocidad a la cual se descompone la biomasa de los microorganismos degradantes de valerato y butirato.

4.2.5.5. Descomposición de los microorganismos acetogénicos degradantes de propionato

La descomposición de los degradantes de propionato se esquematizaría como sigue:



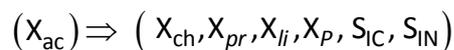
y su cinética,

$$\rho_{17} = k_{\text{dec}, X_{\text{pro}}} \cdot X_{\text{pro}} \quad (\text{Ec. 4.18})$$

en la cual, $k_{\text{dec}, X_{\text{pro}}}$ es la velocidad a la cual se descompone la biomasa de los microorganismos degradantes de propionato

4.2.5.6. Descomposición de los microorganismos metanogénicos degradantes de acetato

El proceso se resumiría así



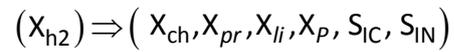
y su cinética,

$$\rho_{18} = k_{\text{dec}, X_{\text{ac}}} \cdot X_{\text{ac}} \quad (\text{Ec. 4.19})$$

siendo $k_{\text{dec}, X_{\text{ac}}}$ la velocidad a la cual se descompone la biomasa de los microorganismos metanogénicos acetoclásticos.

4.2.5.7. Descomposición de los microorganismos metanogénicos hidrogenotróficos

El proceso se resume de la misma manera que todos los degradantes anteriores, como podemos ver:



la cinética del cual es,

$$\rho_{19} = k_{dec, X_{h2}} \cdot X_{h2} \quad (\text{Ec. 4.20})$$

donde $k_{dec, X_{h2}}$ es la velocidad a la cual se descompone la biomasa de los microorganismos metanogénicos hidrogenotróficos.

4.2.6. Mecanismos de inhibición en el modelo

Como hemos visto en las cinéticas de los procesos anteriores, los procesos de acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis quedan limitados por unos factores de inhibición que son los siguientes:

Para el cálculo de la inhibición del pH, el modelo ADM1 utilizado emplea la siguiente expresión:

Inhibición empírica inferior:

$$I_{pH} = \begin{cases} \exp\left(-3\left(\frac{pH-pH_{UL}}{pH_{UL}-pH_{LL}}\right)^2\right); & pH < pH_{UL} \\ 1 & ; pH > pH_{UL} \end{cases} \quad (\text{Ec. 4.21})$$

Siendo pH_{UL} y pH_{LL} el valor de pH al cual los microorganismos no son inhibidos y el valor del pH al cual son totalmente inhibidos. Para la inhibición por hidrógeno y amoníaco, el modelo considera mecanismos de inhibición no competitiva, dando las expresiones siguientes:

$$I_{h2,i} = \frac{K_{I,h2,i}}{K_{I,h2,i} + S_{h2}} \quad (\text{Ec. 4.22})$$

Donde $I_{h2,i}$ es la inhibición por hidrógeno sobre el componente que consumen y $K_{I,h2,i}$ la constante de inhibición de hidrógeno para este componente.

Por último, la inhibición por amoníaco libre se representa de la siguiente manera:

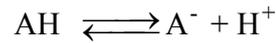
$$I_{nh3} = \frac{K_{I,nh3}}{K_{I,nh3} + S_{nh3}} \quad (\text{Ec. 4.23})$$

Siendo $K_{I,nh3}$ la constante de inhibición por amoníaco.

4.2.7. Procesos de equilibrio ácido-base

Muchos de los componentes considerados en el modelo de digestión anaerobia están constituidos por especies químicas las cuales participan en equilibrios ácido base, tal y como se puede ver en la Tabla 3.

Para una especie llamada AH, la cual participa en un equilibrio ácido-base:



cuya constante de equilibrio es:

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \quad (\text{Ec. 4.24})$$

Si llamamos en la ecuación (4.24) S_{A^-} y S_{H^+} a las concentraciones del anión y del protón en el equilibrio y $S_{AH,T}$ a la concentración total de la especie A (tanto en la forma ácida AH, como en la forma básica A⁻), se obtiene la siguiente ecuación de equilibrio:

$$K_a = \frac{S_{A^-} \cdot S_{H^+}}{S_{AH,T} - S_{A^-}} \quad (\text{Ec. 4.25})$$

O lo que es lo mismo:

$$S_{A^-} = \frac{K_a \cdot S_{AH,T}}{K_a + S_{H^+}} \quad (\text{Ec. 4.26})$$

Estos procesos de equilibrio ácido-base pueden representarse de dos maneras, bien considerando que los procesos quedan gobernados por el equilibrio debido a la gran velocidad con la que tiene lugar del proceso de asociación/disociación (Musvoto et al., 2000), (se obtiene un conjunto de ecuaciones algebraicas), o bien mediante

ecuaciones diferenciales donde estos procesos descritos quedan gobernados por la cinética (se obtiene un conjunto de ecuaciones diferenciales).

El primer enfoque mediante ecuaciones algebraicas es el aconsejado por el grupo que desarrolló el modelo ADM1 (Batstone et. al. 2002), por su “mayor facilidad a la hora de entender el proceso y su mayor valor educacional”.

Mediante el equilibrio, se plantea el balance de cargas tal que:

$$\sum S_{C^+} - \sum S_{A^-} = 0 \quad (\text{Ec. 4.27})$$

Siguiendo este planteamiento, el carbono inorgánico se plantea de la siguiente manera:

$$S_{IC} - S_{CO_2} - S_{HCO_3^-} = 0 \quad (\text{Ec. 4.28})$$

siendo la ecuación para el cálculo de la especie aniónica:

$$S_{HCO_3^-} - \frac{K_{a,CO_2} \cdot S_{IC}}{K_{a,CO_2} + S_{H^+}} = 0 \quad (\text{Ec. 4.29})$$

Por otra parte, el equilibrio ácido-base puede implementarse mediante ecuaciones diferenciales, las cuales representan la velocidad del proceso mediante una constante.

Esta constante multiplica a la ecuación con la que se describe el equilibrio ácido-base en la ecuación 4.23, obteniéndose la siguiente cinética para el proceso:

$$\rho_{A/B,AH} = K_{A/B,AH} \cdot (S_{A^-} \cdot S_{H^+} - K_{a,AH} \cdot (S_{AH,T} - S_{A^-})) \quad (\text{Ec. 4.30})$$

Donde:

- $K_{A/B,AH}$: Constante de velocidad del proceso ácido base para la especie AH.
- $K_{a,AH}$: Constante de disociación de la especie AH.

Debido a que las ecuaciones de equilibrio ocurren con gran rapidez, se adopta un valor para la constante ácido-base muy alto, con el fin de reproducir la velocidad del proceso. En Batstone et.al. (2002), se sugiere que el valor de esta constante sea de al menos 1 orden de magnitud superior a la constante más alta del sistema. Otros valores más altos, de hasta 3 órdenes de magnitud mayor también han sido reportados (Rosen et. al., 2006).

En Batstone et. al. (2002), (tabla B.4.), se sugiere que si se emplean ecuaciones diferenciales para calcular los procesos ácido-base, se emplee cada componente en su forma ácida y en su forma básica. Sin embargo, para este caso, la implementación de SIMBA para los ácidos grasos volátiles se realiza de forma análoga a la descripción de Rosen et. al. (2006)

En este enfoque, se describe la mejora que supone utilizar un componente como total, es decir, la suma de la fracción ácida y la básica ($S_{AH,T}$), y el otro como la fracción básica (S_A). La mejora radica en que se ha observado una reducción de los problemas originados en los cálculos numéricos, ya que se restan números muy pequeños y del mismo orden de magnitud (Rosen et al., 2006). Además, con este planteamiento, en la matriz de componentes y procesos la estequiometría no influye en el cálculo de los componentes totales ($S_{va,T}$, $S_{bu,T}$) pero sí se calcula para las formas básicas (S_{va-} , S_{bu-}), asignándoles un valor de -1 para cada componente tal y como puede comprobarse más adelante en la Tabla 5 (Matriz de Petersen) en el apartado 4.3.

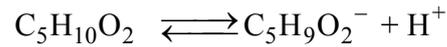
De esta manera, con la cinética descrita en la ecuación 4.30., la especie S_{AH} se mantiene constante ya que es la suma de la parte ácida y la básica, mientras que el componente en su forma básica S_{A^-} es el calculado y varía de la siguiente manera:

- Si $S_{A^-} \cdot S_{H^+} < k_{a,AH} \cdot S_{AH,T} \rightarrow$ La concentración de aniones disminuirá y el equilibrio estará desplazado hacia la izquierda.
- Si $S_{A^-} \cdot S_H > k_{a,AH} \cdot S_{AH,T} \rightarrow$ La concentración de aniones aumentará y el equilibrio estará desplazado hacia la derecha.

A continuación se describe cómo se ha planteado cada componente para el equilibrio ácido-base:

4.2.7.1. Valérico ácido-base

La reacción que describe el equilibrio valérico ácido-base es la siguiente:



Siendo su constante de equilibrio:

$$K_{a,va} = \frac{\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2^- \cdot \text{H}^+}{\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2} \quad (\text{Ec. 4.31})$$

Sustituyendo, igual que en la ecuación 4.26., se obtiene que:

$$K_{a,va} = \frac{S_{va^-} \cdot S_{\text{H}^+}}{S_{va,T} - S_{va^-}} \quad (\text{Ec. 4.32})$$

siendo la cinética del proceso:

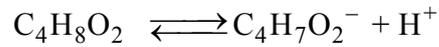
$$\rho_{A4} = K_{A/B,va} \cdot (S_{va^-} \cdot S_{\text{H}^+} - K_{a,va} \cdot (S_{va,T} - S_{va^-})) \quad (\text{Ec. 4.33})$$

Donde:

- $K_{A/B,va}$: Constante de equilibrio ácido-base para el ácido valérico.
- $K_{a,va}$: Constante de disociación del ácido valérico.

4.2.7.2. Butírico ácido-base

La reacción que describe el equilibrio valérico ácido-base es la siguiente:



Si llamamos S_{bu^-} a la forma básica y S_{bu} a la suma de ambas formas, se obtiene su constante de equilibrio tal que:

$$K_{a,bu} = \frac{S_{bu^-} \cdot S_{H^+}}{S_{bu,T} - S_{bu^-}} \quad (\text{Ec. 4.34})$$

Cuya cinética del proceso es:

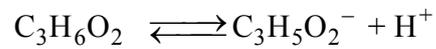
$$\rho_{A5} = K_{A/B,bu} \cdot (S_{bu^-} \cdot S_{H^+} - K_{a,bu} \cdot (S_{bu,T} - S_{bu^-})) \quad (\text{Ec. 4.35})$$

Donde:

- $K_{A/B,bu}$: Constante de equilibrio ácido-base para el ácido butírico
- $K_{a,bu}$: Constante de disociación del ácido butírico.

4.2.7.3. Propiónico ácido-base

La reacción que describe el equilibrio valérico ácido-base es la siguiente:



Y su constante de equilibrio:

$$K_{a,pro} = \frac{S_{pro^-} \cdot S_{H^+}}{S_{pro,T} - S_{pro^-}} \quad (\text{Ec. 4.36})$$

Para una cinética de equilibrio tal que:

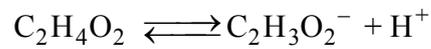
$$\rho_{A6} = K_{A/B,pro} \cdot (S_{pro^-} \cdot S_{H^+} - K_{a,pro} \cdot (S_{pro,T} - S_{pro^-})) \quad (\text{Ec. 4.37})$$

siendo:

- $K_{A/B,pro}$: Constante de equilibrio ácido-base para el ácido propiónico
- $K_{a,pro}$: Constante de disociación del ácido propiónico.

4.2.7.4. Acético ácido-base

La reacción que describe el equilibrio valérico ácido-base es la siguiente:



Sustituyendo de forma análoga a lo realizado con los otros componentes, se obtiene su constante de equilibrio es:

$$K_{a,ac} = \frac{S_{ac^-} \cdot S_{H^+}}{S_{ac,T} - S_{ac^-}} \quad (\text{Ec. 4.38})$$

y la cinética del proceso:

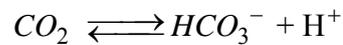
$$\rho_{A7} = K_{A/B,ac} \cdot (S_{ac^-} \cdot S_{H^+} - K_{a,ac} \cdot (S_{ac,T} - S_{ac^-})) \quad (\text{Ec. 4.39})$$

Donde:

- $K_{A/B,ac}$: Constante de equilibrio ácido-base para el ácido acético
- $K_{a,ac}$: Constante de disociación del ácido acético.

4.2.7.5. Equilibrio ácido base para el carbonato y el dióxido de carbono

En SIMBA, el equilibrio para el carbono inorgánico se representa tanto en su forma básica como ácida, de forma individual para cada componente tal y como se recomienda en la implementación en el modelo ADM1 original. El motivo de utilizar este enfoque para el CO₂ es el de tener la fracción correspondiente al dióxido de carbono que será también empleada en los procesos de transferencia líquido-gas. La relación que describe el equilibrio es la siguiente:



En este equilibrio representado, no se incluye el equilibrio entre el carbonato y el bicarbonato. La justificación de la ausencia de este equilibrio descrita en el ADM1 consiste en que la base CO₃²⁻ se encuentra en muy bajas concentraciones, ya que el pK_a de la pareja HCO₃⁻/CO₃²⁻ tiene un valor de 10.3.

Por tanto, si llamamos S_{co2} a la forma ácida y S_{hco3} a la forma básica, se obtiene su constante de equilibrio tal que:

$$K_{a,co2} = \frac{S_{hco3-} \cdot S_{H^+}}{S_{co2}} \quad (\text{Ec. 4.40})$$

Obteniendo la cinética del proceso de forma análoga a la ecuación 4.39

$$\rho_{A10} = K_{A/B,co2} \cdot (S_{hco3-} \cdot S_{H^+} - K_{a,co2} \cdot S_{co2}) \quad (\text{Ec. 4.41})$$

Donde:

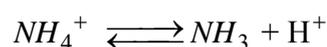
- K_{A/B,co2}: Constante de equilibrio ácido-base para el nitrógeno inorgánico.
- K_{a,co2}: Constante de disociación del dióxido de carbono.

Como puede verse, en esta ecuación no se calcula la diferencia entre la componente que representa el total y su forma básica tal y como se calcula en las ecuaciones 4.25., 4.26. y 4.30., sino que cada ión está representado como tal.

4.2.7.6. Equilibrio ácido-base para el amonio y el amoníaco

Para el amoníaco, la implementación se ha realizado de la misma forma que se procedió a modelizar el equilibrio entre el carbonato y el dióxido de carbono, es decir, diferenciando ambas especies en su forma ácida y básica.

La reacción que describe el equilibrio valérico ácido-base es la siguiente:



Si llamamos S_{nh3} a la forma básica y S_{nh4} a la forma ácida, se obtiene su constante de equilibrio tal que:

$$K_{a,IN} = \frac{S_{nh3} \cdot S_{H^+}}{S_{nh4}} \quad (\text{Ec. 4. 42})$$

Obteniendo la cinética del proceso de forma análoga a la ecuación 4.41.:

$$\rho_{A11} = K_{A/B,IN} \cdot (S_{nh3} \cdot S_{H^+} - K_{a,IN} \cdot S_{nh4^+}) \quad (\text{Ec. 4. 43})$$

Donde:

- $K_{A/B,IN}$: Constante de equilibrio ácido-base para el nitrógeno inorgánico.
- $K_{a,IN}$: Constante de disociación del amonio.

4.2.7.7. Cálculo del pH

Tras calcular el equilibrio de las reacciones ácido-base, sólo nos queda obtener la concentración de protones de forma algebraica para poder calcular el pH. El cálculo se realiza de la siguiente manera:

$$S_{H^+} = -\frac{\theta}{2} + \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\theta^2 + 4 \cdot K_W} \quad (\text{Ec. 4.44})$$

$$\theta = S_{cat^+} - S_{nh4^+} - S_{hco3^-} - \frac{S_{ac^-}}{64} - \frac{S_{pro^-}}{112} - \frac{S_{bu^-}}{160} - \frac{S_{va^-}}{208} - S_{an^-} \quad (\text{Ec. 4.45})$$

Donde

- K_W : Es la constante de equilibrio del agua.
- S_{cat^+} : Concentración de cationes metálicos tales como el Na^+ en el agua.
- S_{an^-} : Concentración de los aniones tales como el Cl^- en el agua.

Obteniendo el valor de S_{H^+} mediante la ecuación 4.44., puede finalmente calcularse el pH del medio tal que:

$$pH = -\log_{10}(S_{H^+}) \quad (\text{Ec. 4. 46})$$

4.2.8. Transferencia entre las fases líquida y gaseosa

Las especies que se consideran gaseosas en el modelo de digestión anaerobia son el hidrógeno, el metano, y el dióxido de carbono. Estas especies se encuentran en fase gaseosa y son parcialmente solubles en el agua, por lo que ocurrirá un proceso de transferencia entre la interfase líquido-gas en el interior del reactor.

Se asume por tanto, que la fase acuosa tiende a estar en equilibrio con la gaseosa cuando la primera está relativamente diluida, por la baja solubilidad de estos gases (excepto el CO₂). Por tanto, puede utilizarse la ley de Henry para describir el equilibrio por el que se relaciona la concentración de la especie en la fase líquida con la presión parcial de la misma en la fase gaseosa:

$$K_H \cdot P_{gas,i,ss} - S_{liq,i,ss} = 0 \quad (\text{Ec. 4.47})$$

Donde:

$S_{liq,i,ss}$: Concentración del compuesto en fase líquida durante el estado estacionario (M)

$P_{gas,i,ss}$: Presión parcial del compuesto en fase gaseosa en el estado estacionario (bar)

K_H : Coeficiente de la ley de Henry para el compuesto (M · bar⁻¹)

Sin embargo, no siempre se alcanza este estado estacionario, por lo que existe una resistencia a la transferencia de gases relativamente insolubles, como es el caso del CO₂, CH₄ y H₂, principalmente en la fase líquida. (Coulson et al., 1993; Pauss et al., 1990) mostraron que los gases en los digestores anaerobios pueden encontrarse sobresaturados a un grado significativo en relación a los efluentes orgánicos y el balance total de DQO. Por ello, deben considerarse transferencias dinámicas entre la fase líquida y la acuosa.

La cinética de estos procesos se describe a continuación, utilizando la teoría de la doble capa (Batstone et al., 2002):

$$\rho_{T,i} = k_L a \cdot (S_{liq,i} - K_H \cdot p_{gas,i}) \quad (\text{Ec. 4.48})$$

Donde:

$k_L a$: Coeficiente de transferencia de masa

$\rho_{T,i}$: Velocidad de transferencia del gas i.

Para el caso del hidrógeno y el metano, al ser expresados como unidades de DQO, debe multiplicarse el valor de la constante de Henry por 16 y por 64 respectivamente, siendo las siguientes cinéticas para los 3 gases:

$$\rho_{T,H_2} = k_L a \cdot (S_{liq,H_2} - 16 \cdot K_{H,H_2} \cdot p_{gas,H_2}) \quad (\text{Ec. 4.49})$$

$$\rho_{T,CH_4} = k_L a \cdot (S_{liq,CH_4} - 64 \cdot K_{H,CH_4} \cdot p_{gas,CH_4}) \quad (\text{Ec. 4.50})$$

$$\rho_{T,CO_2} = k_L a \cdot (S_{liq,CO_2} - K_{H,CO_2} \cdot p_{gas,CO_2}) \quad (\text{Ec. 4.51})$$

Como la transferencia de los tres gases está controlada por la resistencia de la fase líquida y las difusividades son similares, se recomienda usar el mismo valor de $K_L a$ para los tres gases (Batstone et al., 2002).

4.3. MATRIZ DE COMPONENTES Y PROCESOS

En las páginas siguientes se presenta el modelo en forma de matriz, que es el formato comúnmente empleado para mostrar este tipo de modelos.

En ella se presentan los componentes en columnas y los procesos en filas, con la estequiometría correspondiente para cada proceso.

Además se presenta la matriz de composición con los materiales a conservar definidos en el modelo propuesto.

4. Modelo aplicado para simular la planta

Tabla 4: Matriz de Petersen para los componentes disueltos del modelo ADM1 utilizado

Procesos	nº	S _{su}	S _{aa}	S _{fa}	S _{va}	S _{bu}	S _{pro}	S _{ac}	S _{h2}	S _{ch4}	S _{CO2}	S _{NH4}	S _I
Desintegración	p1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	f _{CO2,XC}	f _{SIN,XC}	f _{SI,XC}
Hidrólisis de carbohidratos	p2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hidrólisis de proteínas	p3	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hidrólisis de lípidos	p4	(1-f _{FA,Xli})	0	f _{FA,Xli}	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Consumo de azúcares	p5	-1	0	0	0	(1-Y _{su})·f _{BU,SU}	(1-Y _{su})·f _{PRO,SU}	(1-Y _{su})·f _{AC,SU}	(1-Y _{su})·f _{H2,SU}	0	f _{CO2,SU}	-1·Y _{su} ·N _{XB}	0
Consumo de aminoácidos	p6	0	-1	0	(1-Y _{aa})·f _{VA,AA}	(1-Y _{aa})·f _{BU,AA}	(1-Y _{aa})·f _{PRO,AA}	(1-Y _{aa})·f _{AC,AA}	(1-Y _{aa})·f _{H2,AA}	0	f _{CO2,AA}	N _{aa} ·Y _{aa} ·N _{XB}	0
Consumo de LCFA	p7	0	0	-1	0	0	0	(1-Y _{fa})·f _{AC,FA}	(1-Y _{fa})·f _{H2,FA}	0	f _{CO2,FA}	-1·Y _{fa} ·N _{XB}	0
Consumo de valerato	p8	0	0	0	-1	0	(1-Y _{c4})·f _{PRO,VA}	(1-Y _{c4})·f _{AC,VA}	(1-Y _{c4})·f _{H2,VA}	0	f _{CO2,VA}	-1·Y _{c4} ·N _{XB}	0
Consumo de butirato	p9	0	0	0	0	-1	0	(1-Y _{c4})·f _{AC,BU}	(1-Y _{c4})·f _{H2,BU}	0	f _{CO2,BU}	-1·Y _{c4} ·N _{XB}	0
Consumo de propionato	p10	0	0	0	0	0	-1	(1-Y _{pro})·f _{AC,PRO}	(1-Y _{pro})·f _{H2,PRO}	0	f _{CO2,PRO}	-1·Y _{pro} ·N _{XB}	0
Consumo de acetato	p11	0	0	0	0	0	0	-1	0	(1-Y _{ac})	f _{CO2,AC}	-1·Y _{ac} ·N _{XB}	0
Consumo de hidrógeno	p12	0	0	0	0	0	0	0	-1	(1-Y _{h2})	f _{CO2,H2}	-1·Y _{H2} ·N _{XB}	0
Degradación X _{su}	p13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	f _{CO2,XB}	f _{SIN,XB}	0
Degradación X _{aa}	p14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	f _{CO2,XB}	f _{SIN,XB}	0
Degradación X _{fa}	p15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	f _{CO2,XB}	f _{SIN,XB}	0
Degradación X _{c4}	p16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	f _{CO2,XB}	f _{SIN,XB}	0
Degradación X _{pro}	p17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	f _{CO2,XB}	f _{SIN,XB}	0
Degradación X _{ac}	p18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	f _{CO2,XB}	f _{SIN,XB}	0
Degradación X _{h2}	p19	0	0	0	0	0	0	0	0	0	f _{CO2,XB}	f _{SIN,XB}	0
Valerato ácido-base	A4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Butirato ácido-base	A5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Propionato ácido-base	A6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Acetato ácido-base	A7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Carbono inorgánico ácido-base	A10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	
Nitrógeno inorgánico ácido-base	A11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0

Tabla 5: Matriz de Petersen para los componentes particulados y las disueltos en equilibrio ácido-base del modelo ADM1 utilizado

Procesos	nº	X _c	X _{ch}	X _{pr}	X _{li}	X _{su}	X _{aa}	X _{fa}	X _{c4}	X _{pro}	X _{ac}	X _{H2}	X _i	X _p	S _{cat}	S _{an}	S _{va_}	S _{bu_}	S _{pro_}	S _{ac_}	S _{HCO3}	S _{NH3}		
Desintegración	p1	-1	f _{CH,XC}	f _{PR,XC}	f _{LI,XC}	0	0	0	0	0	0	0	f _{XI,XC}	f _{XP,XC}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hidrólisis de carbohidratos	p2	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hidrólisis de proteínas	p3	0	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hidrólisis de lípidos	p4	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Consumo de azúcares	p5	0	0	0	0	Y _{su}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Consumo de aminoácidos	p6	0	0	0	0	0	Y _{aa}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Consumo de LCFA	p7	0	0	0	0	0	0	Y _{fa}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Consumo de valerato	p8	0	0	0	0	0	0	0	Y _{c4}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Consumo de butirato	p9	0	0	0	0	0	0	0	Y _{c4}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Consumo de propionato	p10	0	0	0	0	0	0	0	0	Y _{pro}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Consumo de acetato	p11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Y _{ac}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Consumo de hidrógeno	p12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Y _{H2}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Degradación X _{su}	p13	0	f _{CH,XB}	f _{PR,XB}	f _{LI,XB}	-1	0	0	0	0	0	0	0	f _p	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Degradación X _{aa}	p14	0	f _{CH,XB}	f _{PR,XB}	f _{LI,XB}	0	-1	0	0	0	0	0	0	f _p	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Degradación X _{fa}	p15	0	f _{CH,XB}	f _{PR,XB}	f _{LI,XB}	0	0	-1	0	0	0	0	0	f _p	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Degradación X _{c4}	p16	0	f _{CH,XB}	f _{PR,XB}	f _{LI,XB}	0	0	0	-1	0	0	0	0	f _p	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Degradación X _{pro}	p17	0	f _{CH,XB}	f _{PR,XB}	f _{LI,XB}	0	0	0	0	-1	0	0	0	f _p	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Degradación X _{ac}	p18	0	f _{CH,XB}	f _{PR,XB}	f _{LI,XB}	0	0	0	0	0	-1	0	0	f _p	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Degradación X _{H2}	p19	0	f _{CH,XB}	f _{PR,XB}	f _{LI,XB}	0	0	0	0	0	0	-1	0	f _p	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

4. Modelo aplicado para simular la planta

Valerato ácido-base	A4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	
Butirato ácido-base	A5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	0
Propionato ácido-base	A6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0
Acetato ácido-base	A7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0
Carbono inorgánico ácido-base	A10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0
Nitrógeno inorgánico ácido-base	A11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1

Tabla 6: Materiales a conservar en el modelo ADM1 para las distintas fracciones

Propiedad	S _{su}	S _{aa}	S _{fa}	S _{va}	S _{bu}	S _{pro}	S _{ac}	S _{h2}	S _{ch4}	S _{co2}	S _{NH4}	S _i	X _c	X _{ch}	X _{pr}	X _{li}	Description
COD	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	1	1	1	1	1	Contenido DQO [kg DQO/unidad]
N	0	N _{aa}	0	0	0	0	0	0	0	0	1	N _i	N _{xc}	0	N _{aa}	0	Contenido N [kmol N/unidad]
SS_T	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	Contenido SS _T [kg SS _T /unidad]
Carga	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	Carga [mol eq./unidad]
C	C _{xch}	C _{xpr}	C _{sfa}	C _{sva}	C _{sbu}	C _{spro}	C _{sac}	0	C _{sch4}	1	0	C _{sl}	C _{xc}	C _{xch}	C _{xpr}	C _{xli}	Contenido C [kmol C/ unit]

Tabla 7: Materiales a conservar en el modelo ADM1 para las distintas fracciones

Propiedad	X _{su}	X _{aa}	X _{fa}	X _{C4}	X _{pro}	X _{ac}	X _{H2}	X _i	X _p	S _{cat}	S _{an}	S _{va_}	S _{bu_}	S _{pro_}	S _{ac_}	S _{HCO3}	S _{NH3}	Description
COD	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	1	1	1	1	0	0	Contenido DQO [kg DQO/unidad]
N	N _{xB}	N _{xB}	N _{xB}	N _i	N _{xp}	0	0	0	0	0	0	0	1	Contenido N [kmol N/unidad]				
SS_T	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	Contenido SS _T [kg SS _T /unidad]
Carga	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	1	-0.00480	-0.00625	-0.00892	-0.01562	1	0	Carga [mol eq./unidad]
C	C _{xB}	C _{xB}	C _{xB}	C _{xi}	C _{xp}	0	0	C _{sva}	C _{sbu}	C _{spro}	C _{sac}	1	0	Contenido C [kmol C/ unit]				

4.4. TABLAS DE VARIABLES UTILIZADAS EN EL MODELO

A continuación se van a presentar los parámetros y los coeficientes empleados en la matriz de Petersen para el modelo ADM1 propuesto en SIMBA (Wett et al., 2006). Cada uno de ellos contiene una explicación de lo que significa su nomenclatura y las unidades con las que se trabaja. Tras mostrar los parámetros y variables internas usados en el modelo se presentan en una tabla a modo de resumen las cinéticas empleadas para cada uno de los procesos.

4.4.1. Parámetros del modelo

Los parámetros utilizados en el modelo se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 8: Parámetros empleados en el modelo ADM1.

Nombre	Valor	Descripción	Unidades
f_{S_i, X_C}	0.1	Fracción de S_i a partir de X_C	-
f_{CH, X_C}	0.2	Fracción de X_{CH} a partir de X_C	-
f_{PR, X_C}	0.2	Fracción de X_{PR} a partir de X_C	-
f_{LI, X_C}	0.3	Fracción de X_{LI} a partir de X_C	-
f_{XP, X_C}	0.05	Fracción de X_P a partir de X_C	-
N_{X_C}	0.0376/14	Contenido de nitrógeno de X_C	kmol N/kg DQO
N_i	0.06/14	Contenido de nitrógeno de los inertes	kmol N/kg DQO
N_{aa}	0.098/14	Contenido de nitrógeno de las proteínas	kmol N/kg DQO
C_{X_C}	0.03	Contenido de Carbono de X_C	kmol C/kg DQO
C_{S_i}	0.03	Contenido de Carbono de S_i	kmol C/kg DQO
$C_{X_{ch}}$	0.0313	Contenido de Carbono de X_{CH}	kmol C/kg DQO
$C_{X_{pr}}$	0.03	Contenido de Carbono de X_{PR}	kmol C/kg DQO
$C_{X_{li}}$	0.022	Contenido de Carbono de X_{LI}	kmol C/ kg DQO
C_{X_i}	0.03	Contenido de Carbono de X_i	kmol C/ kg DQO
$f_{FA, X_{li}}$	0.95	Fracción de S_{FA} a partir de X_{LI}	-

4. Modelo aplicado para simular la planta

Nombre	Valor	Descripción	Unidades
C_{Sfa}	0.0217	Contenido de Carbono de S_{FA}	kmol C/kg DQO
$f_{H2,SU}$	0.19	Hidrógeno formado a partir de los azúcares	-
$f_{BU,SU}$	0.13	S_{bu} formado a partir de los azúcares	-
$f_{PRO,SU}$	0.27	S_{pro} formado a partir de los azúcares	-
N_{XB}	0.08/14	Contenido de nitrógeno de la biomasa	kmol N/kg DQO
C_{Sbu}	0.025	Contenido de carbono de S_{bu}	kmol C/kg DQO
C_{Spro}	0.0268	Contenido en carbono de S_{pro}	kmol C/kg DQO
C_{Sac}	0.0313	Contenido en carbono de S_{ac}	kmol C/kg DQO
C_{XB}	0.0313	Contenido de carbono de la biomasa	kmol C/kg DQO
Y_{su}	0.1	Rendimiento de producción celular por el consumo de azúcares	-
$f_{H2,AA}$	0.06	Hidrógeno formado a partir de los aminoácidos	-
$f_{VA,AA}$	0.23	S_{va} formado a partir de los aminoácidos	-
$f_{BU,AA}$	0.26	S_{bu} formado a partir de los aminoácidos	-
$f_{PRO,AA}$	0.05	S_{pro} formado a partir de los aminoácidos	-
C_{Sva}	0.024	Contenido en carbono de S_{va}	kmol C / kg DQO
Y_{aa}	0.08	Rendimiento de producción celular por el consumo de aminoácidos	-
$f_{H2,FA}$	0.3	Hidrógeno producido a partir de ácidos grasos de cadena larga	-
Y_{fa}	0.06	Rendimiento de producción celular por el consumo de ácidos grasos de cadena larga	-
$f_{H2,VA}$	0.15	Hidrógeno producido a partir de S_{va}	-
$f_{PRO,VA}$	0.75	S_{pro} producido a partir de S_{va}	-
$f_{H2,BU}$	0.2	Hidrógeno producido a partir de S_{bu}	-
Y_{c4}	0.06	Rendimiento de producción celular por el consumo de S_{va} y S_{bu}	-

Nombre	Valor	Descripción	Unidades
$f_{H_2,PRO}$	0.43	Hidrógeno formado a partir de S_{pro}	-
Y_{pro}	0.04	Rendimiento de producción celular por el consumo de S_{pro}	-
C_{Sch4}	0.0156	Contenido en carbono del metano	kmol C/kg DQO
Y_{ac}	0.05	Rendimiento de producción celular por el consumo de ácido acético	-
Y_{h_2}	0.06	Rendimiento de producción celular por el consumo de hidrógeno	-
k_{dis}	0.5	Velocidad de desintegración	1/d
$k_{hyd,ch}$	10	Velocidad de hidrólisis de los carbohidratos	1/d
$k_{hyd,pr}$	10	Velocidad de hidrólisis de las proteínas	1/d
$k_{hyd,li}$	10	Velocidad de hidrólisis de los lípidos	1/d
$K_{S,IN}$	1.00E-04	Concentración de semisaturación del nitrógeno inorgánico	kmol N/m ³
$k_{m,su}$	30	Velocidad máxima de consumo de los azúcares	1/d
$K_{S,su}$	0.5	Constante de semisaturación de los azúcares	kg DQO/m ³
$pH_{UL,a}$	7	Límite superior de pH para los procesos 5-10	-
$pH_{LL,a}$	4	Límite inferior de pH para los procesos 5-10	-
$k_{m,aa}$	50	Velocidad máxima de consumo de los aminoácidos	1/d
$K_{S,aa}$	0.3	Constante de semisaturación de los aminoácidos	kg DQO/ m ³
$k_{m,fa}$	6	Velocidad máxima de consumo LCFA	1/d

4. Modelo aplicado para simular la planta

Nombre	Valor	Descripción	Unidades
$K_{S,fa}$	0.4	Constante de semisaturación de los ácidos grasos de cadena larga	kg DQO/m ³
$K_{I,H2,fa}$	5.00E-06	Constante de semisaturación para el proceso 7	kg DQO/m ³
$k_{m,c4}$	20	Velocidad máxima de consumo de S_{va} y S_{bu}	1/d
$K_{S,c4}$	0.3	Constante de semisaturación de S_{va} y S_{bu}	kg DQO/m ³
$K_{I,H2,c4}$	5.00E-07	Constante de semisaturación de hidrógeno para el proceso 8 y 9	kg DQO/m ³
$k_{m,pro}$	13	Velocidad máxima de consumo de S_{pro}	1/d
$K_{S,pro}$	0.1	Constante de semisaturación de S_{pro}	kg DQO/m ³
$K_{I,H2,pro}$	8.00E-07	Constante de semisaturación de hidrógeno para el proceso 10	kg DQO/m ³
$k_{m,ac}$	10	Velocidad máxima de consumo de S_{ac}	1/d
$K_{S,ac}$	0.15	Constante de semisaturación de S_{ac}	kg DQO/m ³
$K_{I,NH3}$	0.0018	Constante de semisaturación de NH_3 para el proceso 11	kmol N/m ³
$pH_{UL,ac}$	7.4	Límite superior de pH para el proceso 11	-
$pH_{LL,ac}$	6	Límite inferior de pH para el proceso 11	-
$k_{m,h2}$	35	Velocidad máxima de consumo de hidrógeno	-
$K_{S,h2}$	7.00E-06	Constante de semisaturación de hidrógeno para el proceso 12	kg DQO/m ³
$pH_{UL,h2}$	6	Límite superior de pH para el proceso 12	-
$pH_{LL,h2}$	5	Límite inferior de pH para el proceso 12	-

Nombre	Valor	Descripción	Unidades
$k_{dec,X_{su}}$	0.02	Velocidad de degradación de X_{su}	1/d
$k_{dec,X_{aa}}$	0.02	Velocidad de degradación de X_{aa}	1/d
$k_{dec,X_{fa}}$	0.02	Velocidad de degradación de X_{fa}	1/d
$k_{dec,X_{c4}}$	0.02	Velocidad de degradación de X_{c4}	1/d
$k_{dec,X_{pro}}$	0.02	Velocidad de degradación de X_{pro}	1/d
$k_{dec,X_{ac}}$	0.02	Velocidad de degradación de X_{ac}	1/d
$k_{dec,X_{h2}}$	0.02	Velocidad de degradación de X_{h2}	1/d
K_w	2.08E-14	-	-
$K_{a,va}$	1.38E-05	$10^{-4.86}$	-
$K_{a,bu}$	1.51E-05	$10^{-4.82}$	-
$K_{a,pro}$	1.32E-05	$10^{-4.88}$	-
$K_{a,ac}$	1.74E-05	$10^{-4.76}$	-
$K_{a,co2}$	4.94E-07	$10^{-6.35} \cdot \exp(7646/(R \cdot 100)) \cdot (1/T_{base} - 1/T)$	-
$K_{a,in}$	1.11E-09	$10^{-9.25} \cdot \exp(51965/(R \cdot 100)) \cdot (1/T_{base} - 1/T)$	-
$k_{A,Bva}$	1.00E+08	Velocidad de equilibrio ácido base del valerato	-
$k_{A,Bbu}$	1.00E+08	Velocidad de equilibrio ácido base del butirato	-
$k_{A,Bpro}$	1.00E+08	Velocidad de equilibrio ácido base del propionato	-
$k_{A,Bac}$	1.00E+08	Velocidad de equilibrio ácido base del acético	-
$k_{A,Bco2}$	1.00E+08	Velocidad de equilibrio ácido base del CO_2	-
$k_{A,Bin}$	1.00E+08	Velocidad de equilibrio ácido base del nitrógeno inorgánico	-
k_{LaH2}	200	Constante de transferencia líquido-gas para el hidrógeno	-

4. Modelo aplicado para simular la planta

Nombre	Valor	Descripción	Unidades
k_{LaCH_4}	200	Constante de transferencia líquido-gas para el metano	-
k_{LaCO_2}	200	Constante de transferencia líquido-gas para el CO ₂	-
K_{H,CO_2}	$1/(0.0271*0.08314*(T+273.15))$	Constante de Henry para el CO ₂	mol/bar m ³
K_{H,CH_4}	$1/(0.00116*0.08314*(T+273.15))$	Constante de Henry para el CH ₄	mol/bar m ³
K_{H,H_2}	$1/(7.38e-4*0.08314*(T+273.15))$	Constante de Henry para el H ₂	mol/bar m ³
C_{Xp}	0.03	Contenido en C de X _p	kmol C/kg DQO
N_{Xp}	0.06/14	Contenido en N de X _p	kmol N/kg DQO
f_p	0.08	Fracción de biomasa que produce sustratos inertes particulados	-

4.4.2. Variables internas del modelo

En el presente modelo, existen ciertas variables y parámetros que son calculados a lo largo de la simulación del modelo, bien para mantener el balance de masa como es el caso de los parámetros, o bien como constantes de inhibición que deben ser recalculadas en cada intervalo de tiempo.

Las variables internas calculadas a lo largo de la simulación se presentan en la Tabla 9:

Tabla 9: Variables internas calculadas en el modelo cada intervalo de tiempo.

Variable	Fórmula
$p_{fac,h}$	$S_{cat} + S_{nh4} - S_{hco3} - S_{ac}/64 - S_{pro}/112 - S_{bu}/160 - S_{va}/208 - S_{an}$
S_{H+}	$-1 \cdot p_{fac,h}/2 + 0.5 \cdot (p_{fac,h} \cdot p_{fac,h} + 4 \cdot K_w)^{0.5}$
I_{in}	$(S_{nh4} + S_{nh3}) / (S_{nh4} + S_{nh3} + K_{S,IN})$
I_{NH3}	$K_{I,NH3} / (K_{I,NH3} + S_{nh3})$
$I_{H2,c4}$	$K_{I,H2,c4} / (K_{I,H2,c4} + S_{h2})$
$K_{I,H,a}$	$10^{(-1 \cdot (pH_{UL,a} + pH_{LL,a})/2)}$
$I_{pH,a}$	$K_{I,H,a}^2 / (S_H^2 + K_{I,H,a}^2)$
$K_{I,H,h2}$	$10^{(-1 \cdot (pH_{UL,h2} + pH_{LL,h2})/2)}$
$I_{pH,h2}$	$K_{I,H,h2}^3 / (S_H^3 + K_{I,H,h2}^3)$
$K_{I,H,ac}$	$10^{(-1 \cdot (pH_{UL,ac} + pH_{LL,ac})/2)}$
$I_{pH,ac}$	$K_{I,H,ac}^3 / (S_H^3 + K_{I,H,ac}^3)$
Q_{gas}	$k_p \cdot (p_{TOTAL} - p_{ext}) / (RT \cdot NQ) \cdot V$

4. Modelo aplicado para simular la planta

Los parámetros calculados en el modelo para asegurar que se mantiene el balance de masa se presentan en la Tabla 10:

Tabla 10: Parámetros internos calculados para mantener el balance de masa en el modelo.

Parámetro	Fórmula	Descripción
$f_{CO_2,XC}$	$C_{Xc} - f_{SI,XC} \cdot C_{SI} - f_{CH,XC} \cdot C_{Xch} - f_{PR,XC} \cdot C_{Xpr} - f_{LI,XC} \cdot C_{Xli} - f_{XI,XC} \cdot C_{XI} - f_{XP,XC} \cdot C_{Xp}$	Fracción de carbono inorgánico a partir de X_C
$f_{SIN,XC}$	$N_{Xc} - f_{SI,XC} \cdot N_I - f_{PR,XC} \cdot N_{aa} - f_{XI,XC} \cdot N_I - f_{XP,XC} \cdot N_{Xp}$	Fracción de nitrógeno inorgánico a partir de X_C
$f_{AC,SU}$	$1 - f_{H_2,SU} - f_{BU,SU} - f_{PRO,SU}$	Fracción de acético formada a partir de los azúcares
$f_{CO_2,SU}$	$C_{Xch} - (f_{BU,SU} \cdot C_{Sbu} + f_{PRO,SU} \cdot C_{Spro} + f_{AC,SU} \cdot C_{Sac}) \cdot (1 - Y_{su}) - Y_{su} \cdot C_{XB}$	Fracción de CO_2 formada a partir de los azúcares
$f_{AC,AA}$	$1 - f_{H_2,AA} - f_{VA,AA} - f_{BU,AA} - f_{PRO,AA}$	Fracción de acético formada a partir de los aminoácidos
$f_{CO_2,AA}$	$C_{Xpr} - (f_{VA,AA} \cdot C_{Sva} + f_{BU,AA} \cdot C_{Sbu} + f_{PRO,AA} \cdot C_{Spro} + f_{AC,AA} \cdot C_{Sac}) \cdot (1 - Y_{aa}) - Y_{aa} \cdot C_{XB}$	Fracción de CO_2 formada a partir de los aminoácidos
$f_{AC,FA}$	$1 - f_{H_2,FA}$	Fracción de acético formada a partir de S_{FA}
$f_{CO_2,FA}$	$C_{Sfa} - f_{AC,FA} \cdot C_{Sac} \cdot (1 - Y_{fa}) - Y_{fa} \cdot C_{XB}$	Fracción de CO_2 formada a partir de S_{FA}
$f_{AC,VA}$	$1 - f_{PRO,VA} - f_{H_2,VA}$	Fracción de S_{ac} formada a partir de S_{va}
$f_{CO_2,VA}$	$C_{Sva} - (f_{PRO,VA} \cdot C_{Spro} + f_{AC,VA} \cdot C_{Sac}) \cdot (1 - Y_{c4}) - Y_{c4} \cdot C_{XB}$	Fracción de CO_2 formada a partir de S_{va}
$f_{AC,BU}$	$1 - f_{H_2,BU}$	Fracción de S_{ac} formada a partir de S_{bu}
$f_{CO_2,BU}$	$C_{Sbu} - f_{AC,BU} \cdot C_{Sac} \cdot (1 - Y_{c4}) - Y_{c4} \cdot C_{XB}$	Fracción de CO_2 formada a partir de S_{bu}
$f_{AC,PRO}$	$1 - f_{H_2,PRO}$	Fracción de S_{ac} formada a partir de S_{pro}

Parámetro	Fórmula	Descripción
$f_{CO_2,PRO}$	$C_{S_{pro}} - f_{AC,PRO} \cdot C_{S_{ac}} \cdot (1 - Y_{pro}) - Y_{pro} \cdot C_{XB}$	Fracción de CO ₂ formada a partir de S _{pro}
$f_{CO_2,AC}$	$C_{S_{ac}} - (1 - Y_{ac}) \cdot C_{Sch4} - Y_{ac} \cdot C_{XB}$	Fracción de CO ₂ formada a partir de S _{ac}
f_{CO_2,H_2}	$-1 \cdot (1 - Y_{h_2}) \cdot C_{Sch4} - Y_{h_2} \cdot C_{XB}$	Fracción de CO ₂ a partir de S _{h₂}
$f_{CH,XB}$	$f_{CH,XC} / (f_{CH,XC} + f_{PR,XC} + f_{LI,XC}) \cdot (1 - f_p)$	Fracción de X _{ch} proveniente de la desaparición de biomasa
$f_{PR,XB}$	$f_{PR,XC} / (f_{CH,XC} + f_{PR,XC} + f_{LI,XC}) \cdot (1 - f_p)$	Fracción de X _{pr} proveniente de la desaparición de biomasa
$f_{LI,XB}$	$f_{LI,XC} / (f_{CH,XC} + f_{PR,XC} + f_{LI,XC}) \cdot (1 - f_p)$	Fracción de X _{li} proveniente de la desaparición de biomasa
$f_{SIN,XB}$	$N_{XB} - f_p \cdot N_{Xp} - f_{PR,XB} \cdot N_{aa}$	Fracción de S _{IN} proveniente de la desaparición de biomasa
$f_{CO_2,XB}$	$C_{XB} - f_p \cdot C_{Xp} - f_{CH,XB} \cdot C_{Xch} - f_{PR,XB} \cdot C_{Xpr} - f_{LI,XB} \cdot C_{Xli}$	Fracción de S _{IN} proveniente de la desaparición de biomasa

4.4.3. Cinéticas de los procesos

En este punto se resumen y plantean las cinéticas descritas en el apartado 4.2. para cada uno de los procesos. Estas se muestran en la Tabla 11:

Tabla 11: Cinéticas de los procesos representados en el modelo ADM1

Proceso	Cinética
Desintegración	$p_1 = k_{dis} \cdot X_c$
Hidrólisis de los carbohidratos	$p_2 = k_{hyd,ch} \cdot X_{ch}$
Hidrólisis de proteínas	$p_3 = k_{hyd,pr} \cdot X_{pr}$
Hidrólisis de lípidos	$p_4 = k_{hyd,li} \cdot X_{li}$
Consumo de azúcares	$p_5 = k_{m,su} \cdot \frac{S_{su}}{k_{s,su} + S_{su}} \cdot X_{su} \cdot I_{in} \cdot I_{pH,a}$
Consumo de aminoácidos	$p_6 = k_{m,aa} \cdot \frac{S_{aa}}{k_{s,aa} + S_{aa}} \cdot X_{aa} \cdot I_{in} \cdot I_{pH,a}$
Consumo de ácidos grasos de cadena larga	$p_7 = k_{m,fa} \cdot \frac{S_{fa}}{k_{s,fa} + S_{fa}} \cdot X_{fa} \cdot I_{in} \cdot \frac{K_{I,H,fa}}{K_{I,H,fa} + S_{h2}} \cdot I_{pH,a}$
Consumo de valerato	$p_8 = k_{m,c4} \cdot \frac{S_{va}}{k_{s,c4} + S_{va}} \cdot X_{c4} \cdot \frac{S_{va}}{S_{va} + S_{bu} + 10^{-6}} \cdot I_{in} \cdot I_{pH,a} \cdot I_{H2,c4}$
Consumo de butírico	$p_9 = k_{m,c4} \cdot \frac{S_{bu}}{k_{s,c4} + S_{bu}} \cdot X_{c4} \cdot \frac{S_{bu}}{S_{va} + S_{bu} + 10^{-6}} \cdot I_{in} \cdot I_{pH,a} \cdot I_{H2,c4}$
Consumo de propiónico	$p_{10} = k_{m,pro} \cdot \frac{S_{pro}}{k_{s,pro} + S_{pro}} \cdot X_{pro} \cdot I_{in} \cdot \frac{K_{I,H,pro}}{K_{I,H,pro} + S_{h2}} \cdot I_{pH,a}$
Consumo de acético	$p_{11} = k_{m,ac} \cdot \frac{S_{ac}}{k_{s,ac} + S_{ac}} \cdot X_{ac} \cdot I_{in} \cdot I_{NH3} \cdot I_{pH,ac}$

Proceso	Cinética
Consumo de H ₂	$p_{12} = k_{m,h2} \cdot \frac{S_{fa}}{k_{s,h2} + S_{h2}} \cdot X_{h2} \cdot I_{in} \cdot I_{pH,H2}$
Degradación X _{su}	$p_{13} = k_{dec,Xsu} \cdot X_{su}$
Degradación X _{aa}	$p_{14} = k_{dec,Xaa} \cdot X_{aa}$
Degradación X _{fa}	$p_{15} = k_{dec,Xfa} \cdot X_{fa}$
Degradación X _{c4}	$p_{16} = k_{dec,Xc4} \cdot X_{c4}$
Degradación X _{pro}	$p_{17} = k_{dec,Xpro} \cdot X_{pro}$
Degradación X _{ac}	$p_{18} = k_{dec,Xac} \cdot X_{ac}$
Degradación X _{h2}	$p_{19} = k_{dec,Xh2} \cdot X_{h2}$
Equilibrio ácido-base valérico	$p_{A4} = k_{A,Bva} \cdot (S_{va-} \cdot S_{H+} - k_{a,va} \cdot (S_{va} - S_{va-}))$
Equilibrio ácido-base butírico	$p_{A5} = k_{A,Bbu} \cdot (S_{bu-} \cdot S_{H+} - k_{a,bu} \cdot (S_{bu} - S_{bu-}))$
Equilibrio ácido-base propiónico	$p_{A6} = k_{A,Bpro} \cdot (S_{pro-} \cdot S_{H+} - k_{a,pro} \cdot (S_{pro} - S_{pro-}))$
Equilibrio ácido-base acético	$p_{A7} = k_{A,Bac} \cdot (S_{ac-} \cdot S_{H+} - k_{a,ac} \cdot (S_{ac} - S_{ac-}))$
Equilibrio ácido-base CO ₂	$p_{A10} = k_{A,Bco2} \cdot (S_{hco3-} \cdot S_{H+} - k_{a,co2} \cdot S_{CO2})$
Equilibrio ácido-base NH ₄	$p_{A11} = k_{A,BIN} \cdot (S_{nh3} \cdot S_{H+} - k_{a,IN} \cdot S_{NH4})$

4.5. MODIFICACIONES PROPUESTAS AL MODELO ADM1

Con el modelo ADM1 utilizado anteriormente, era muy difícil reproducir la acumulación de ácidos que se produce en el digestor en los últimos días de operación. Por ello, se han considerado posibles modificaciones a aportar al modelo ADM1 propuesto (Wett et al., 2006).

La modificación implementada es la propuesta por (Batstone, 2006), donde se plantea su posible uso cuando la relación entre azufre y DQO en la entrada sea inferior a 0.1, lo cual es acorde a los datos obtenidos experimentalmente en la planta piloto tal y como se observa en la Figura 28:

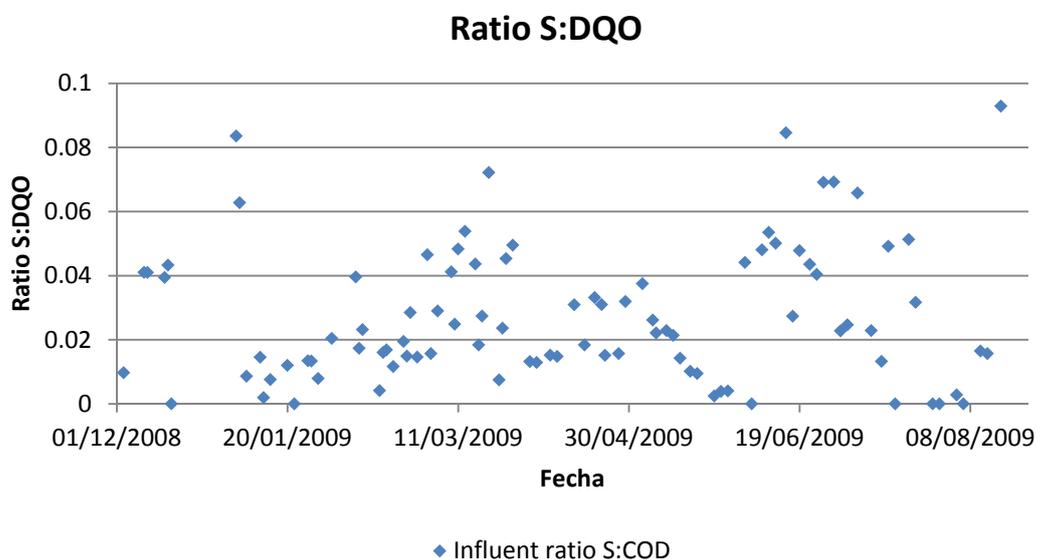


Figura 28: Relación S:DQO en la entrada al digestor.

Los cambios implementados han sido los siguientes:

- Adición de cinéticas de tipo Haldane para los procesos de consumo de ácidos grasos volátiles.
- Inclusión de los procesos llevados a cabo por las bacterias sulfatorreductoras (consumo de H_2 , descomposición de las bacterias, equilibrio ácido-base y transferencia líquido-gas del H_2S).
- Adición de cinéticas de inhibición sobre distintos procesos debidas al ácido sulfhídrico.

4.5.1. Modificación de las cinéticas de los ácidos grasos volátiles

Debido a la acumulación de ácidos que se produce en el digestor, especialmente al final del experimento, se propone utilizar una cinética de limitación por sustrato de tipo Haldane en lugar de una de tipo Monod, considerando que los ácidos son inhibidores a altas concentraciones, tal y como ocurre en un artículo reportado con los compuestos fenólicos (Boubaker and Cheikh, 2009).

Por tanto, la cinética descrita en la ecuación 4.9 para un compuesto de estos ácidos grasos volátiles se modificaría del siguiente modo:

$$\frac{S_{va,T}}{k_{s,c4} + S_{va,T} + \frac{S_{va,T}^2}{k_{H,va}}} \quad (\text{Ec. 4.52})$$

Los siguientes procesos han visto modificadas sus cinéticas:

- Consumo de valerato.
- Consumo de butirato.
- Consumo de propionato.
- Consumo de ácido acético.

4.5.2. Inclusión de los procesos de las bacterias sulfatorreductoras

Tal y como se muestra en la Figura 28, se observa en los datos medidos concentraciones de sulfatos significativas en el influente. Se ha considerado que debido a la dificultad de hacer funcionar el modelo adecuadamente con la implementación propuesta anteriormente mediante las cinéticas de Haldane, sería interesante añadir el proceso reducción de sulfato, por el cual las bacterias sulfatorreductoras consumen hidrógeno y acaban formando ácido sulfhídrico, el cual es un componente inhibitor para el crecimiento de las bacterias que participan en la digestión anaerobia. Además, el modelo ADM1 original no puede predecir adecuadamente el proceso de digestión si tenemos sulfatos en la entrada con una concentración mayor de 0.02 M (Batstone et al., 2002).

Por tanto, se propone agregar al modelo de digestión anaerobia los procesos llevados a cabo por las bacterias sulfatorreductoras y aquellos procesos en los que se vean implicados algunos de los nuevos componentes definidos. La implementación utilizada en este caso es la propuesta por Batstone (2006).

Componentes añadidos al modelo

Los componentes incorporados al modelo se presentan en la Tabla 12, con sus respectivas unidades:

Tabla 12: Componentes añadidos en las modificaciones propuestas sobre el modelo ADM1.

Componentes	Descripción	Unidades
S_{SO4}	Sulfato	$Kmol\ S \cdot m^{-3}$
S_{H2S}	Ácido sulfhídrico	$kg\ DQO \cdot m^{-3}$
S_{HS-}	Sulfuro	$kg\ DQO \cdot m^{-3}$
X_{SO4}	Bacterias sulfatorreductoras	$kg\ DQO \cdot m^{-3}$

Las unidades empleadas para los componentes de esta ampliación son las mismas que las planteadas en la ampliación descrita por Batstone (2006), siendo medidos los sulfatos como mol S/L (o lo que es lo mismo, $kmol\ S/m^3$), mientras que el

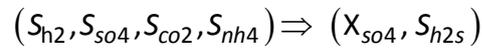
resto de componentes se miden en kg DQO/m³, al igual que la mayoría de componentes del modelo ADM1 original.

Nuevos procesos representados en el modelo

Los procesos representados por estos nuevos componentes se describen a continuación:

4.5.2.1. Consumo de H₂ por las bacterias sulfatorreductoras

Para el consumo de H₂ por parte de las bacterias sulfatorreductoras, se plantea el siguiente esquema, de forma análoga a los planteados en el apartado 4.2.1.



Y la cinética se plantea de la siguiente manera:

$$p_{12a} = k_{m,so4} \cdot \frac{S_{so4}}{k_{s,so4} + S_{so4}} \cdot \frac{S_{h2}}{k_{s,h2} + S_{h2}} \cdot X_{so4} \cdot I_{in} \cdot I_{pH,a} \cdot I_{H_2S} \quad (\text{Ec. 4.53})$$

Donde:

- $K_{m,so4}$: Constante máxima de crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras.
- $K_{s,so4}$: Constante de semisaturación de las bacterias sulfatorreductoras debidas a la concentración de sulfato.
- $K_{s,h2}$: Constante de semisaturación de las bacterias sulfatorreductoras por la concentración de H₂.
- I_{h2s} : Inhibición del proceso por la concentración de ácido sulfhídrico.

En esta ecuación, debemos centrarnos en otro aspecto incorporado en el modelo correspondiente al ácido sulfhídrico, el cual se considera una sustancia inhibidora para el crecimiento de las bacterias participantes en la digestión anaerobia. Por ello se incorpora un término de inhibición en la ecuación 4.53. tal y como podemos ver en otra publicación (Fedorovich et al., 2003), con una cinética distinta:

$$I_{H_2S} = \frac{k_{I,H_2S}}{k_{I,H_2S} + S_{H_2S}} \quad (\text{Ec. 4.54})$$

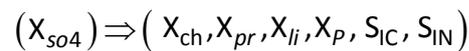
Siendo:

K_{I,H_2S} : Constante de inhibición debida al ácido sulfhídrico.

Esta cinética de inhibición ha sido aplicada sobre todos los procesos excepto los de hidrólisis y desintegración, ya que todas las bacterias participantes en estos procesos están afectadas por esta inhibición (Batstone et al., 2002).

4.5.2.2. Descomposición de los microorganismos sulfatorreductores

Por otra parte, al incluir un grupo de microorganismos debe incluirse un proceso por el que se describe el decaimiento de estos. Esta descomposición se plantea de la siguiente manera:



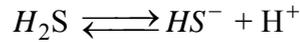
Y su cinética:

$$p_{18a} = k_{dec, X_{SO_4}} \cdot X_{SO_4} \quad (\text{Ec. 4.55})$$

Siendo $k_{dec, X_{SO_4}}$ la constante de decaimiento de las bacterias sulfatorreductoras.

4.5.2.3. Cálculo del equilibrio ácido-base

Por último, debe describirse cómo ha sido planteado el equilibrio ácido-base del sulfhídrico con el sulfuro. La reacción planteada se presenta a continuación:



En este caso, se ha utilizado el mismo procedimiento que se ha descrito para el caso del dióxido de carbono, por el motivo que interesa tener el ácido sulfhídrico como componente único y que no agregue la suma de todos los componentes que forman el equilibrio, ya que también influye en el proceso de transferencia líquido-gas, tal y como ha sido descrito en el apartado 4.4.2.

Además, no se incluye el equilibrio entre HS^- y S^{2-} por el mismo motivo que no se incluyó el equilibrio entre el carbonato y el bicarbonato, y es que la base S^{2-} se encuentra en unas concentraciones muy bajas, debido a que el pK_a de este equilibrio es de 12.9.

Por tanto, nombrando de la misma manera que en el apartado 4.2.7. para el dióxido de carbono y el amonio S_{h2s} a la forma ácida y S_{hs-} a la forma básica, se obtiene la constante de equilibrio tal que:

$$K_{a,IS} = \frac{S_{hs-} \cdot S_{H^+}}{S_{h2s}} \quad (\text{Ec. 4.56})$$

Siendo la cinética del proceso la siguiente:

$$p_{AB} = k_{A,Bis} \cdot (S_{hs-} \cdot (k_{a,is} + S_{H^+}) - k_{a,is} \cdot S_{h2s}) \quad (\text{Ec. 4.57})$$

La ecuación 4.45. debe modificarse de la siguiente manera:

$$\theta = S_{cat+} - S_{nh4+} - S_{hco3-} - \frac{S_{ac-}}{64} - \frac{S_{pro-}}{112} - \frac{S_{bu-}}{160} - \frac{S_{va-}}{208} - \frac{S_{hs-}}{64} - S_{an-} \quad (\text{Ec. 4.58})$$

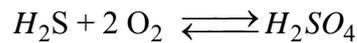
Con esta ecuación en la que se incluye el sulfuro, puede calcularse finalmente la concentración de protones y el pH mediante las ecuaciones 4.44. y 4.46.

4.5.2.4. Procesos de transferencia líquido-gas

Por último, debe tenerse en consideración que el ácido sulfhídrico está sometido a un equilibrio líquido-gas, tal y como ocurre con otros gases producidos en el reactor, tales como el metano, el hidrógeno y el dióxido de carbono. Por ello, es necesario incluir este proceso en el modelo, cuya cinética es la siguiente:

$$\rho_{T,H_2S} = k_L a (S_{liq,H_2S} - 64 \cdot K_{H,H_2S} \cdot P_{gas,H_2S}) \quad (\text{Ec. 4.59})$$

Como el ácido sulfhídrico es medido como DQO y la constante de Henry K_{H,H_2S} tiene unas unidades de $\text{mol}/\text{bar} \cdot \text{m}^3$, debe convertirse esta última como DQO para poder realizar la diferencia de las mismas unidades. Para poder medir 1 mol de H_2S como DQO se plantea la siguiente reacción



Observando la anterior reacción, se ve cómo se necesitan 64 g de oxígeno ($4 \cdot 16 \text{ g O}$) para llevar a cabo la anterior reacción para 1 mol de ácido sulfhídrico.

4.5.3. Matriz de componentes y procesos

Una vez descritos los nuevos componentes del modelo y los procesos que se representan, falta plasmarlos en la matriz, tal y como se presenta en el modelo en el apartado 4.3. En este caso, se describe la estequiometría utilizada para los procesos nuevos descritos y algunos componentes que también se ven afectados, como es el caso del CO_2 , del amonio o de las macromoléculas (carbohidratos, proteínas y lípidos).

Por otra parte, cabe tener en cuenta que al añadir los sulfatos en el modelo, definimos el azufre como nuevo material a conservar en la matriz de composición, tal y como se ve en la Tabla 13 y que no estaba presente en la Tabla 6. Ello implica que aquellos componentes que contengan azufre deben tener este valor ajustado respecto a las unidades con las que se mide. Los cambios descritos anteriormente se presentan en forma de matriz en la Tabla 13:

Tabla 13: Estequiometría de las modificaciones propuestas al modelo ADM1 propuesto en SIMBA.

Procesos:	nº	S_{H_2}	S_{CO_2}	S_{H_2S}	S_{SO_4}	S_{NH_4}	X_{ch}	X_{pr}	X_{li}	X_{SO_4}	X_P	S_{HS-}
Consumo de H_2 por las sulfatorreductoras	p12a	-1	$-1 \cdot Y_{SO_4} \cdot C_{XB}$	$(1 - Y_{SO_4})$	$-1 \cdot (1 - Y_{SO_4}) / 64$	$-1 \cdot Y_{SO_4} \cdot N_{XB}$	0	0	0	Y_{SO_4}	0	0
Degradación X_{SO_4}	p18a	0	$f_{CO_2, XB}$	0	0	$f_{SIN, XB}$	$f_{CH, XB}$	$f_{PR, XB}$	$f_{LI, XB}$	-1	f_P	0
Sulfuro ácido-base	A8	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	-1
Propiedad												
DQO		1	0	1	0	0	1	1	1	1	1	0
N		0	0	0	0	1	0	N_{aa}	0	N_{XB}	N_{Xp}	0
SS_T		0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	0
Carga		0	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	-0.0156
C		0	1	0	0	0	C_{Xch}	C_{Xpr}	C_{Xli}	C_{XB}	C_{Xp}	0
S		0	0	1/64	1	0	0	0	0	0	0	1/64

4. Modelo aplicado para simular la planta

Al añadirse nuevos componentes y procesos, se necesita también añadir ciertos parámetros en el modelo. Estos se presentan en la Tabla 14:

Tabla 14: Parámetros añadidos en el modelo ADM1

Nombre	Formula	Descripción	Unidades
$K_{H,IS}$	$1/(2.5 \cdot 0.08314 \cdot (T+273.15))$	Constante de Henry	-
Y_{SO4}	0.08	Rendimiento de consumo de sulfato	-
$K_{S,SO4}$	0.0005	Concentración de semisaturación del sulfato	kmol S/m ³
$K_{S,SH2}$	9.00E-06	Concentración de semisaturación de hidrógeno para las bacterias sulfatorreductoras.	kg COD/m ³
$k_{m,SO4}$	70	Velocidad máxima de consumo de sulfato	kg COD/m ³
$k_{A,BIS}$	1.00E+08	Transferencia ácido base del sulfuro	-
K_{AIS}	$10^{-6.83}$	Constante ácido base del sulfuro	-
$K_{I,H2S}$	0.4	Concentración de inhibición de H ₂ S	kg COD/m ³

4.5.4. Cinéticas utilizadas en el modelo ADM1 modificado

Con las modificaciones descritas anteriormente, considerando las cinéticas de tipo Haldane para los ácidos grasos volátiles y el proceso de reducción de sulfato por estas bacterias, se reescriben las cinéticas empleadas en el modelo de la siguiente manera:

Tabla 15: Cinéticas empleadas en el modelo ADM1 modificado

Proceso	Cinéticas
Desintegración	$p_1 = k_{dis} \cdot X_c$
Hidrólisis de los carbohidratos	$p_2 = k_{hyd,ch} \cdot X_{ch}$
Hidrólisis de proteínas	$p_3 = k_{hyd,pr} \cdot X_{pr}$
Hidrólisis de lípidos	$p_4 = k_{hyd,li} \cdot X_{li}$
Consumo de azúcares	$p_5 = k_{m,su} \cdot \frac{S_{su}}{k_{s,su} + S_{su}} \cdot X_{su} \cdot I_{in} \cdot I_{pH,a} \cdot I_{H_2S}$
Consumo de aminoácidos	$p_6 = k_{m,aa} \cdot \frac{S_{aa}}{k_{s,aa} + S_{aa}} \cdot X_{aa} \cdot I_{in} \cdot I_{pH,a} \cdot I_{H_2S}$
Consumo de ácidos grasos de cadena larga	$p_7 = k_{m,fa} \cdot \frac{S_{fa}}{k_{s,fa} + S_{fa}} \cdot X_{fa} \cdot I_{in} \cdot \frac{K_{I,H,fa}}{K_{I,H,fa} + S_{H_2}} \cdot I_{pH,a} \cdot I_{H_2S}$
Consumo de valerato	$p_8 = k_{m,c4} \cdot \frac{S_{va}}{k_{s,c4} + S_{va} + \frac{S_{va}^2}{k_{H,va}}} \cdot X_{c4} \cdot \frac{S_{va}}{S_{va} + S_{bu} + 10^{-6}} \cdot I_{in} \cdot I_{pH,a} \cdot I_{H_2,c4} \cdot I_{H_2S}$
Consumo de butírico	$p_9 = k_{m,c4} \cdot \frac{S_{bu}}{k_{s,c4} + S_{bu} + \frac{S_{bu}^2}{k_{H,bu}}} \cdot X_{c4} \cdot \frac{S_{bu}}{S_{va} + S_{bu} + 10^{-6}} \cdot I_{in} \cdot I_{pH,a} \cdot I_{H_2,c4} \cdot I_{H_2S}$

Proceso	Cinéticas
Consumo de propiónico	$p_{10} = k_{m,pro} \cdot \frac{S_{pro}}{k_{s,c4} + S_{pro} + \frac{S_{pro}}{k_{H,pro}}} \cdot X_{pro} \cdot I_{in}$ $\cdot \frac{K_{I,H,pro}}{K_{I,H,pro} + S_{h2}} \cdot I_{pH,a} \cdot I_{H_2S}$
Consumo de acético	$p_{11} = k_{m,ac} \cdot \frac{S_{ac}}{k_{s,ac} + S_{ac} + \frac{S_{ac}}{k_{H,ac}}} \cdot X_{ac} \cdot I_{in} \cdot I_{NH_3}$ $\cdot I_{pH,ac} \cdot I_{H_2S}$
Consumo de H ₂	$p_{12} = k_{m,h2} \cdot \frac{S_{h2}}{k_{s,h2} + S_{h2}} \cdot X_{h2} \cdot I_{in} \cdot I_{pH,H_2} \cdot I_{H_2S}$
Consumo de H ₂ por X _{so4}	$p_{12a} = k_{m,so4} \cdot \frac{S_{so4}}{k_{s,so4} + S_{so4}} \cdot \frac{S_{h2}}{k_{s,h2} + S_{h2}} \cdot X_{so4} \cdot I_{in}$ $\cdot I_{pH,a} \cdot I_{H_2S}$
Degradación X _{su}	$p_{13} = k_{dec,Xsu} \cdot X_{su}$
Degradación X _{aa}	$p_{14} = k_{dec,Xaa} \cdot X_{aa}$
Degradación X _{fa}	$p_{15} = k_{dec,Xfa} \cdot X_{fa}$
Degradación X _{c4}	$p_{16} = k_{dec,Xc4} \cdot X_{c4}$
Degradación X _{pro}	$p_{17} = k_{dec,Xpro} \cdot X_{pro}$
Degradación X _{ac}	$p_{18} = k_{dec,Xac} \cdot X_{ac}$
Degradación X _{so4}	$p_{18a} = k_{dec,Xso4} \cdot X_{so4}$
Degradación X _{h2}	$p_{19} = k_{dec,Xh2} \cdot X_{h2}$
Equilibrio ácido-base valérico	$p_{A4} = k_{A,Bva} \cdot (S_{va-} \cdot (k_{a,va} + S_{H+}) - k_{a,va} \cdot S_{va})$
Equilibrio ácido-base butírico	$p_{A5} = k_{A,Bbu} \cdot (S_{bu-} \cdot (k_{a,bu} + S_{H+}) - k_{a,bu} \cdot S_{bu})$
Equilibrio ácido-base propiónico	$p_{A6} = k_{A,Bpro} \cdot (S_{pro-} \cdot (k_{a,pro} + S_{H+}) - k_{a,pro} \cdot S_{pro})$
Equilibrio ácido-base acético	$p_{A7} = k_{A,Bac} \cdot (S_{ac-} \cdot (k_{a,ac} + S_{H+}) - k_{a,ac} \cdot S_{ac})$
Equilibrio ácido-base H ₂ S	$p_{A8} = k_{A,BH_2S} \cdot (S_{hs-} \cdot (k_{a,h2s} + S_{H+}) - k_{a,h2s} \cdot S_{h2s})$
Equilibrio ácido-base CO ₂	$p_{A11} = k_{A,Bco2} \cdot (S_{hco3-} \cdot (k_{a,co2} + S_{H+}) - k_{a,co2} \cdot S_{CO_2})$
Equilibrio ácido-base NH ₄	$p_{A12} = k_{A,BNH_4} \cdot (S_{nh3} \cdot (k_{a,NH_4} + S_{H+}) - k_{a,NH_4} \cdot S_{NH_4})$

5. APLICACIÓN DEL MODELO DE DIGESTIÓN ANAEROBIA

5. APLICACIÓN DEL MODELO DE DIGESTIÓN ANAEROBIA

En el apartado número 4 se ha descrito el modelo de digestión anaerobia ADM1 utilizado incluyendo las modificaciones correspondientes, tanto para la propuesta en SIMBA como para la ampliación planteada que incluyen los procesos llevados a cabo por las bacterias sulfatorreductoras. En este punto, se describe la forma de conectar los datos medidos que han sido descritos en el apartado 3 con el modelo expuesto en el capítulo 4. Esto se lleva a cabo mediante una herramienta llamada conversor. Por otra parte, se describen los ajustes que se han tenido en cuenta para evitar problemas numéricos y que justifica la diferencia (de L/h a m³/h) entre algunos datos obtenidos y los resultados que serán mostrados en el capítulo 6 más adelante. Por último se describe el análisis de sensibilidad utilizado en el modelo y la forma de proceder en función de los resultados obtenidos así como la forma de calibración que ha sido tomada en cuenta.

5.1. DESCRIPCIÓN DE LA HERRAMIENTA DE CONVERSIÓN EMPLEADA

Debido a la distinta estructura del modelo de digestión anaerobia ADM1 respecto a los modelos de fangos activados (ASM1, ASM2 y ASM3) y a las diferencias entre las variables que se miden normalmente en las aguas residuales y las que se utilizan en este tipo de modelo de digestión anaerobia, nos encontramos con un problema importante a la hora de determinar la composición del sustrato del residuo a tratar. Esta composición está considerada como el cuello de botella en los sistemas de digestión de sólidos, ya que tienen un efecto importante sobre los procesos de hidrólisis (Hartmann and Ahring, 2006; Johansen and Bakke, 2006). Por ello, las cinéticas de degradación de los productos de la hidrólisis también difiere, ya que cada producto es consumido por un tipo distinto de bacterias (Islam and Singhal, 2002).

Como hemos visto anteriormente, durante la digestión anaerobia el residuo a tratar es medido con típicos muestreos sencillos de realizar, como son los sólidos totales, volátiles, la demanda química de oxígeno (DQO), o determinación de la concentración de amonio o nitrógeno total. Además, en el punto 3 se ha descrito la forma en la que se ha determinado la concentración de los ácidos grasos volátiles y de los sulfatos.

Al ser complicado un análisis estándar de carbohidratos, proteínas, lípidos y la fracción inerte debido a la distinta composición de los residuos sólidos debido a su heterogénea naturaleza (Zaher et al., 2009), se utilizan los llamados “convertidores” con el fin de transformar las variables medidas en la muestra en valores aproximados para las distintas fracciones del modelo.

El objetivo principal de estos convertidores ha sido conectar el modelo de fangos activados ASM1 (Henze et al., 2000) con el modelo de digestión anaerobia (Batstone et al., 2002) para obtener un modelo integrado de una estación de depuración de aguas residuales. Para intentar solucionar este problema, se han empleado distintos métodos de conversión (Copp et al., 2005; Nopens et al., 2009; Zaher et al., 2007).

En este caso particular, al tener mediciones de DQO (tanto soluble como total), nitrógeno amoniacal y ácidos grasos volátiles, se ha planteado una conversión

coherente de las variables medidas a las utilizadas en el modelo con la utilidad del conversor presentado en SIMBA. La conversión realizada para el modelo ha sido la siguiente:

- El nitrógeno amoniacal medido corresponde a la variable S_{NH_4} .

La DQO soluble se ha dividido tal y como se presenta en la Figura 29:

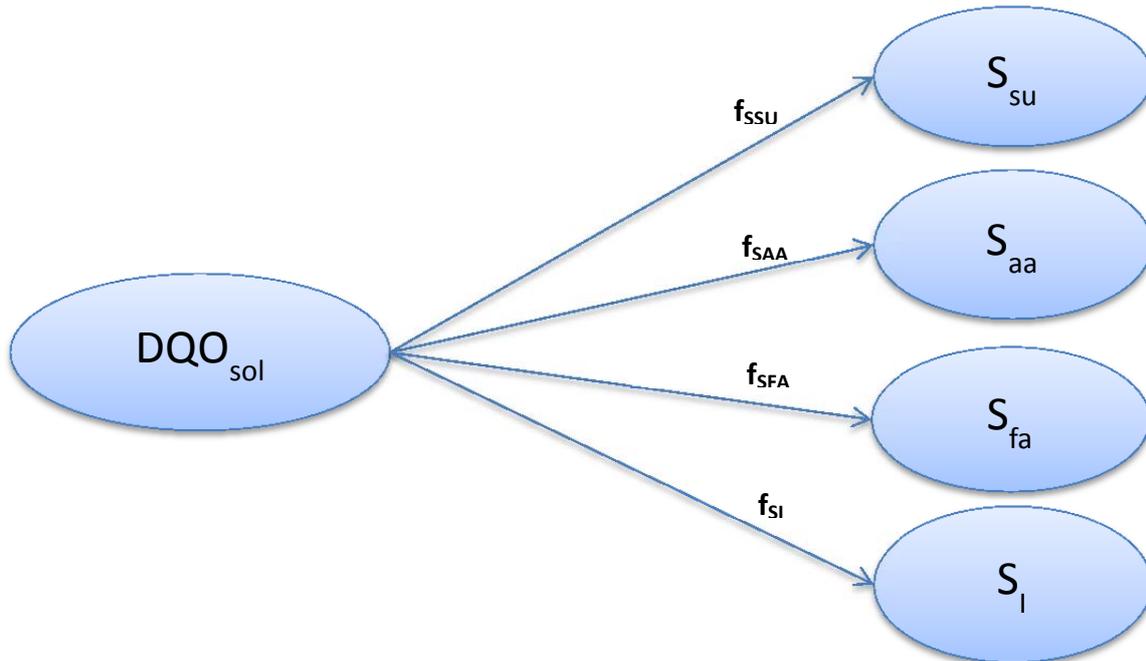


Figura 29: Diagrama de la fragmentación de la $DQO_{soluble}$ en el conversor empleado para el modelo ADM1

Siendo en el esquema anterior el valor de $DQO_{soluble}$ el siguiente:

$$DQO_{sol} = DQO_{sol,Total} - \text{acético} - \text{valérico} - \text{propiónico} - \text{butírico} - \text{caproico}$$

Donde $DQO_{sol,Total}$ es la $DQO_{soluble}$ medida de forma experimental en la muestra, y los correspondientes ácidos son medidos también como DQO.

Para asegurar que se realiza correctamente la distribución, se ha empleado el siguiente criterio:

$$f_{SFA} = 1 - f_{SSU} - f_{SAA} - f_{SI}$$

Por lo que respecta a la fracción suspendida de la DQO, se distribuye tal y como se presenta en la Figura 30:

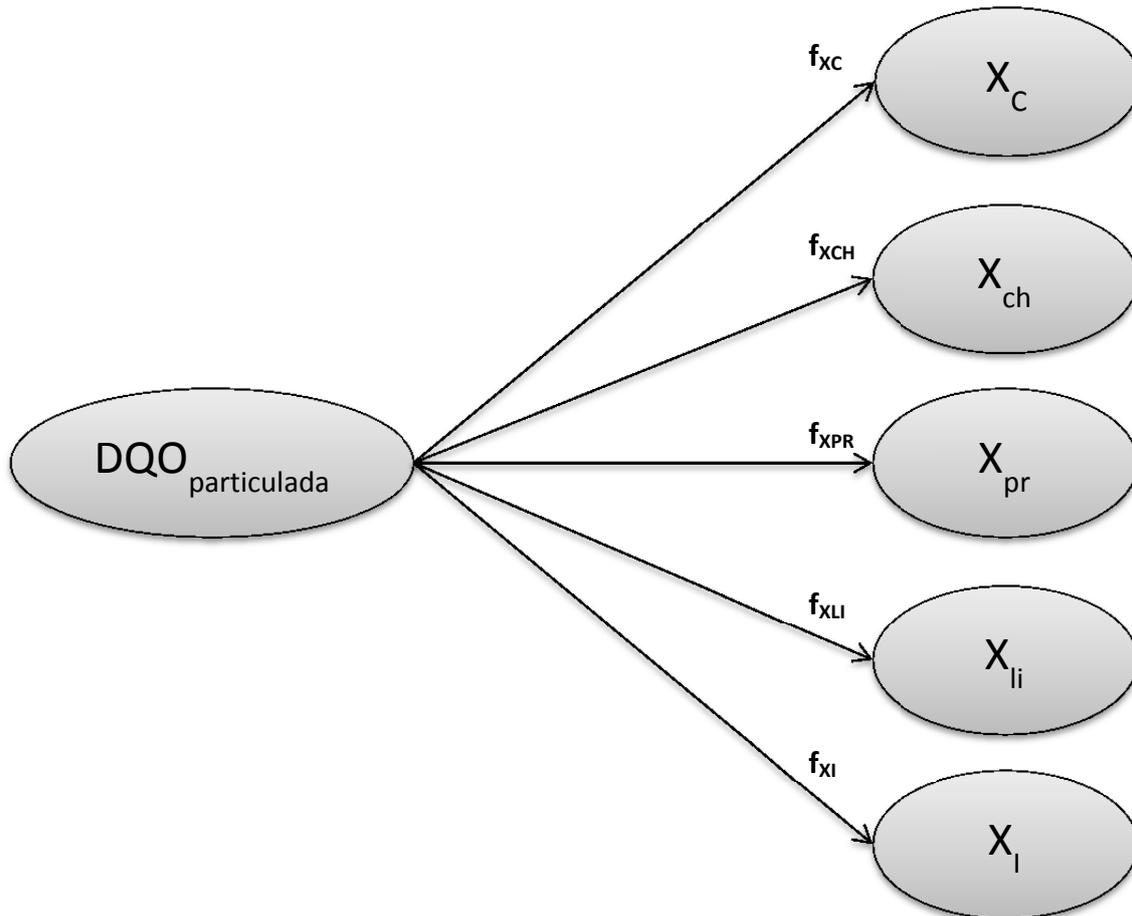


Figura 30: Diagrama de la fragmentación de la $DQO_{particulada}$ en el conversor empleado para el modelo ADM1

Siendo en el esquema anterior el valor de $DQO_{particulada}$ el siguiente:

$$DQO_{particulada} = DQO_{Total} - DQO_{sol,Total}$$

Donde DQO_{total} es la demanda química de oxígeno medida experimentalmente en la muestra.

De forma análoga a lo que se ha realizado en la fracción soluble con el fin de asegurar la conservación de materia, se ha seguido el siguiente criterio con la diferencia que en este caso se realiza respecto al parámetro f_{XC} :

$$f_{XC} = 1 - f_{XCH} - f_{XPR} - f_{XLI} - f_{XI}$$

Por último, cabe remarcar que se ha simplificado la medición del ácido caproico ($C_6H_{12}O_2$), el cual se ha incluido en el modelo junto a la variable del ácido valérico ($C_5H_{10}O_2$) por su mayor semejanza molecular, ya que se desconocen las rutas de degradación de este ácido durante la digestión anaerobia.

De este modo, a partir de los valores medidos de DQO (tanto suspendida como disuelta) y de amonio, los parámetros (f_i) pueden estimar los valores correspondientes a las variables descritas en el modelo. Dado que los valores medidos son obtenidos en mg/L y en el modelo ADM1 necesitamos emplear kg COD/m³ o kmol N/m³, debemos incluir en el conversor este cambio de unidades. Por ello, la conversión realizada para cada variable queda descrita en la Tabla 16:

Tabla 16: Resumen de las conversiones utilizadas para las fracciones utilizadas en el modelo ADM1.

Componente	Fórmula de conversión	Unidades
S _{su}	$DQO_{sol} \cdot f_{SSU}/1000$	kg DQO/m ³
S _{aa}	$DQO_{sol} \cdot f_{SAA}/1000$	kg DQO/m ³
S _{fa}	$DQO_{sol} \cdot f_{SFA}/1000$	kg DQO/m ³
S _{va}	(valérico+caproico)/1000	kg DQO/m ³
S _{bu}	butírico/1000	kg DQO/m ³
S _{pro}	propiónico/1000	kg DQO/m ³
S _{ac}	acético/1000	kg DQO/m ³
S _{h2}	0	kg DQO/m ³
S _{ch4}	0	kg DQO/m ³
S _{co2}	0	kmol C/m ³
S _{nh4}	$N-NH_4/(14 \cdot 1000)$	kmol N/m ³
S _i	$DQO_{sol} \cdot f_{SI}/1000$	kg DQO/m ³
X _C	$DQO_{part} \cdot f_{XC}/1000$	kg DQO/m ³
X _{CH}	$DQO_{part} \cdot f_{XCH}/1000$	kg DQO/m ³
X _{PR}	$DQO_{part} \cdot f_{XPR}/1000$	kg DQO/m ³
X _{LI}	$DQO_{part} \cdot f_{XLI}/1000$	kg DQO/m ³
X _{SU}	0	kg DQO/m ³
X _{AA}	0	kg DQO/m ³
X _{FA}	0	kg DQO/m ³
X _{C4}	0	kg DQO/m ³
X _{PRO}	0	kg DQO/m ³
X _{AC}	0	kg DQO/m ³
X _{H2}	0	kg DQO/m ³
X _I	$DQO_{part} \cdot f_{XI}/1000$	kg DQO/m ³
X _P	0	kg DQO/m ³

Para determinar el valor de los parámetros citados en la tabla anterior, se ha efectuado una calibración de estos parámetros con el fin de ajustar las predicciones de ácidos grasos volátiles, de DQO particulada y soluble en el efluente.

5.2. CONSIDERACIONES A LA HORA DE REALIZAR LAS SIMULACIONES

Para evaluar la aplicabilidad del modelo, se ha tenido en cuenta una serie de consideraciones para evitar problemas en el modelo y utilizar una muestra que fuese representativa. Dentro de estas simplificaciones o consideraciones tenidas en cuenta, se emplea un orden de magnitud adecuado para el caudal de entrada con el fin de evitar problemas numéricos, se define un periodo de simulación representativo a partir de los datos descritos a lo largo del capítulo 3. Por último, se escoge un método de resolución para realizar el cálculo mediante las ecuaciones planteadas en el modelo de digestión anaerobia a partir de la matriz de Petersen (Tabla 5)

A continuación, se detallan estos aspectos que han sido tenidos en cuenta para aplicar el modelo descrito a lo largo del capítulo 4:

5.2.1. Evitar problemas numéricos durante la simulación

Debido a que el caudal de tratamiento de la planta piloto correspondía a 5 L/h (tal y como fue explicado en el punto 3.2), se encontraron problemas numéricos a la hora de realizar las simulaciones, ya que un caudal diario de $0.12 \text{ m}^3/\text{día}$ es un valor demasiado pequeño a la hora de calcular los resultados mediante los métodos numéricos que se deben emplear.

Por ello, a efectos de la simulación se ha multiplicado por 100 el caudal influente, utilizándose así un caudal de entrada de $12 \text{ m}^3/\text{día}$. Al multiplicar el caudal de entrada por este factor, se han debido multiplicar también los caudales de los gases producidos, el volumen del digester y el del decantador. Para mantener la relación de escala se ha corregido el volumen de las unidades de tratamiento, manteniendo el tiempo de retención, siendo por tanto el volumen del digester de 200 m^3 (a diferencia de los 2 m^3 mostrados en la Figura 14 del apartado 3.2), mientras que el volumen del decantador es de 22 m^3 (0.22 m^3 en la descripción del modelo en el punto 3.2).

5.2.2. Periodo de simulación utilizado

A lo largo del apartado 3.4, se han mostrado y discutido los valores medidos a lo largo del ensayo piloto realizado donde el periodo de recogida de datos comprendía entre el 1 de diciembre de 2008 hasta el día 17 de agosto de 2009.

Para realizar las simulaciones, se ha acotado este tiempo de simulación, ya que en los resultados mostrados en el apartado 3.4.8, no se revelan resultados de biogás hasta 5 meses después del inicio del ensayo. Otras variables como los ácidos grasos volátiles (apartado 3.4.7) no mostraron datos hasta después del 20 de enero, mientras que variables cuya determinación es más sencilla, como es el caso de la materia orgánica y los nutrientes (nitrógeno y fósforo), se dispone de datos prácticamente desde los primeros días.

Por lo que a la aplicación del modelo respecta, este trabajo se ha centrado en la producción de biogás. Por este motivo, se ha considerado conveniente reducir el periodo de simulación sin que ello afecte a la representatividad de los datos recogidos. Por tanto, en los resultados que se mostrarán a lo largo del capítulo número 6 correspondiente a los resultados, se muestran los datos simulados frente a los observados desde el día 11 de marzo de 2009 hasta el día que finalizaron todas las mediciones, es decir, hasta el 17 de agosto de 2009.

5.2.3. Método numérico de resolución del modelo

Para resolver el modelo de digestión anaerobia descrito a lo largo del capítulo 4 se ha requerido de la utilización de un método numérico de resolución.

Dado que el modelo de digestión anaerobia se considera un modelo de ecuaciones diferenciales ordinarias "stiff", ya que encontramos parámetros del orden de días, y otros que son del orden de segundos. Para resolver este tipo de modelos, se requiere de métodos numéricos del mismo tipo que sean capaces de resolverlos.

Dado que SIMBA es una herramienta integrada en MATLAB, para resolver estos modelos se ha usado uno de los métodos de resolución para este tipo de modelos. En Matlab encontramos para resolver este tipo de modelos el método ode15s (Shampine and Reichelt, 1997), el cual resuelve ecuaciones diferenciales ordinarias y algebraicas

mediante NDFs (BDFs) y el ode23s, con el que se resuelven estas ecuaciones mediante el método de Rosenbrock. En este caso, se ha optado por el método ode15s, que es el que resolvía con mayor rapidez el modelo planteado y el recomendado en el manual de usuario de SIMBA.

5.2.4. Esquema utilizado para la simulación del modelo

Durante la introducción se describió el software SIMBA en el apartado 1.4. y se citó que es un software integrado con Simulink y que precisa de esta herramienta para poder simular correctamente el modelo.

Simulink es una extensión de Matlab que permite construir de forma rápida y precisa modelos de sistemas dinámicos, mediante diagramas de bloques. Por tanto, la planta piloto utilizada y presentada en la Figura 14 del apartado 3.2 debe representarse como un diagrama de bloques. El esquema empleado para simular esta planta es el siguiente:

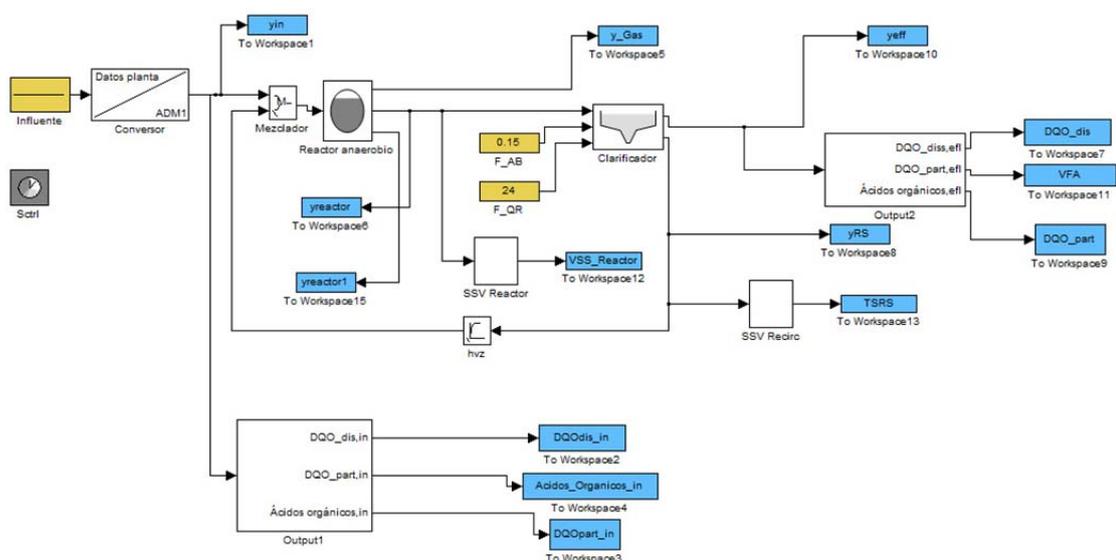


Figura 31: Diagrama de bloques utilizado en Simulink para representar la planta piloto.

En la Figura 31 puede observarse como se introducen los datos medidos en el modelo mediante el bloque “Influente”, son convertidos mediante el “Convertor” en variables aptas para el modelo a utilizar en el “Reactor anaerobio”, cuyo efluente es

dirigido al “Clarificador”. Este clarificador tiene una recirculación que vuelve al digestor anaerobio y una corriente de salida. Las variables de salida son registradas en el bloque *yeff*, mientras que se almacenan datos simulados de las variables procedentes de la salida del reactor anaerobio, tanto en fase líquida (*yreactor* e *yreactor1*) como gaseosa (*yGas*).

Con el esquema de la planta piloto dibujado en Simulink y el menú principal de SIMBA mostrado en la Figura 12 se realizan las simulaciones cuyos resultados se muestran en el capítulo 6.

5.3. ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD DEL MODELO

Para llevar a cabo el ajuste tanto del modelo ADM1 propuesto en SIMBA como su ampliación descrita en el apartado 4.5, se ha decidido usar el análisis de sensibilidad que trae consigo el software.

Con el fin de conseguir un ajuste adecuado, se ha seguido el siguiente procedimiento:

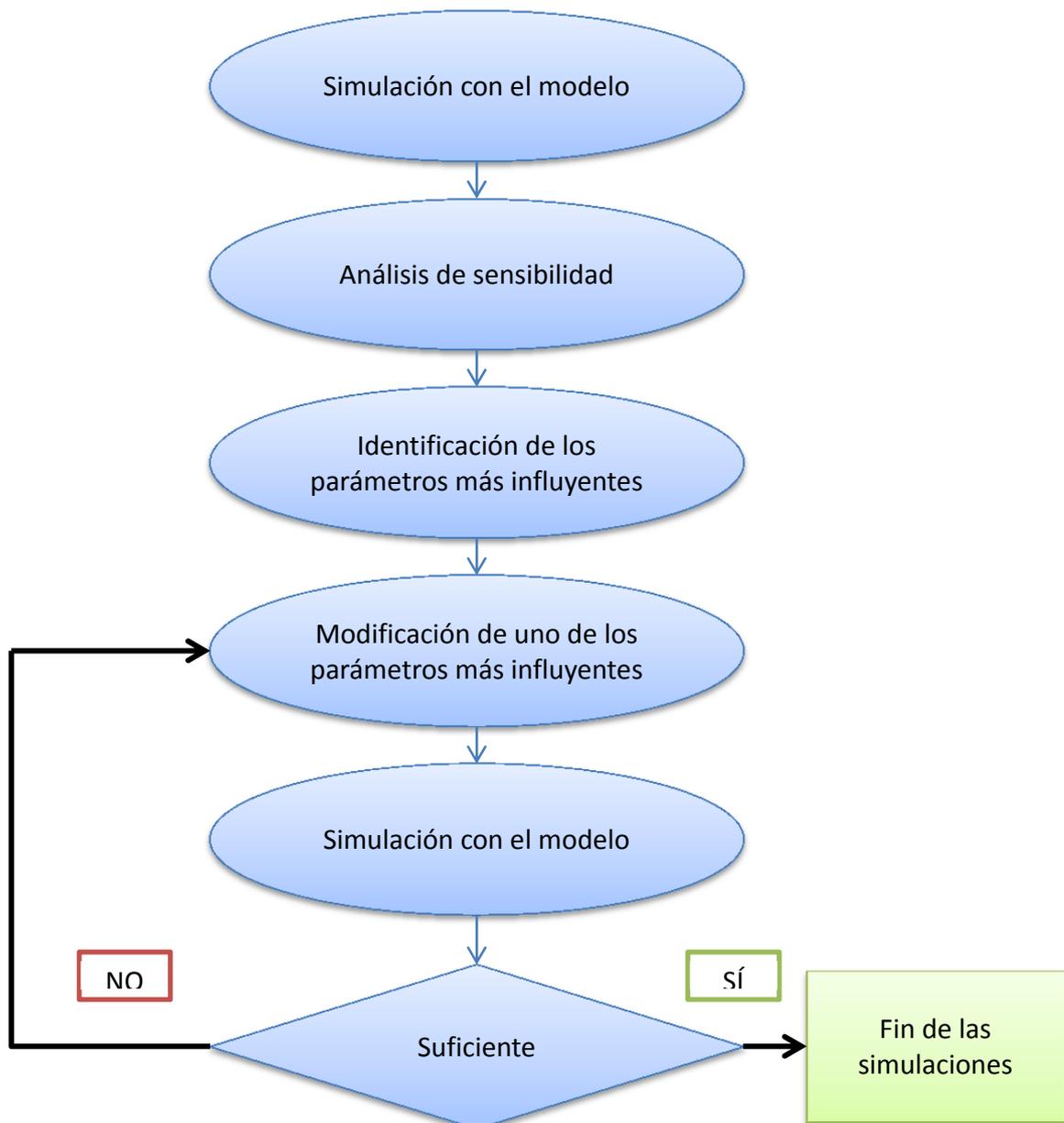


Figura 32: Diagrama de flujo del procedimiento empleado para ajustar el modelo.

La sensibilidad se estudió para los siguientes grupos de parámetros:

- Parámetros de decaimiento de las bacterias.
- Constantes de desintegración y de hidrólisis.
- Fracciones de descomposición de la variable X_c .
- Rendimiento de crecimiento de los distintos grupos de bacterias.
- Constantes de consumo máximo por parte de las bacterias.
- Constantes de semisaturación para las bacterias.
- Constantes de inhibición por hidrógeno y nitrógeno.

El análisis de sensibilidad se ha realizado utilizando la siguiente fórmula para calcular la variación relativa de los parámetros:

$$\text{Sensibilidad} = \frac{p \cdot dy}{y \cdot dp}$$

Donde:

- p : valor del parámetro.
- dp : Variación relativa del parámetro.
- y : valor medio obtenido en la simulación con el parámetro cambiado.
- dy : Variación relativa de la media de los valores obtenidos con el cambio de parámetro respecto al valor original.

Las variaciones de los parámetros expuestos anteriormente se han realizado respecto a un porcentaje de cambio relativo de un 50% tanto positivo como negativo, dentro de un rango definido. Estas variaciones de los parámetros se han hecho respecto a tres variables:

- Caudal de metano producido.
- Concentración de DQO_{disuelta} en el efluente.
- Concentración total de ácidos grasos orgánicos en el efluente.

El grado de sensibilidad establecido se muestra en la Tabla 17:

Tabla 17: Tipo de sensibilidad en función del valor obtenido

Grado de sensibilidad	Tipo de sensibilidad
0 – 0.5	Baja
0.5 – 1.5	Media
> 1.5	Alta

Los valores utilizados para definir el grado de sensibilidad se establecen de esta forma para identificar aquellos parámetros que influyen mucho sobre el modelo, ya que el modelo original presenta resultados en una magnitud mucho menor que los datos experimentales por lo que respecta a los ácidos grasos volátiles. Por tanto, aquellos parámetros que sean muy influyentes, con un tipo de sensibilidad media o alta son aquellos con los que se va a trabajar para intentar ajustar la predicción de esta variable.

De los anteriores parámetros descritos, se clasifican en función de los resultados obtenidos, tal y como se presenta en la Tabla 18:

Tabla 18: Parámetros identificados en función de su sensibilidad

Tipo de sensibilidad	Parámetros
Alta	Ninguno
Media	$K_{S,h2}$ $K_{S,ac}$ $k_{m,c4}$ $k_{m,ac}$ Y_{ac}
Baja	Resto

Dado que ningún parámetro presenta un grado de sensibilidad alto, los parámetros cuya sensibilidad es de tipo medio se han considerado como los más significativos y se han utilizado para calibrar el modelo, debido a su mayor incidencia sobre las siguientes variables: metano producido, concentración de ácidos grasos volátiles y concentración de DQO disuelta.

Los factores de conversión no han sido evaluados mediante un análisis de sensibilidad porque este análisis ha sido realizado mediante una aplicación del SIMBA que permite solo valorar los parámetros del modelo.

Los parámetros clasificados en la Tabla 17 con un grado de sensibilidad de tipo medio se muestran en la Figura 33 con el fin de observar sobre qué variable de las tres escogidas anteriormente (metano, ácidos grasos volátiles y DQO disuelta) son más influyentes.

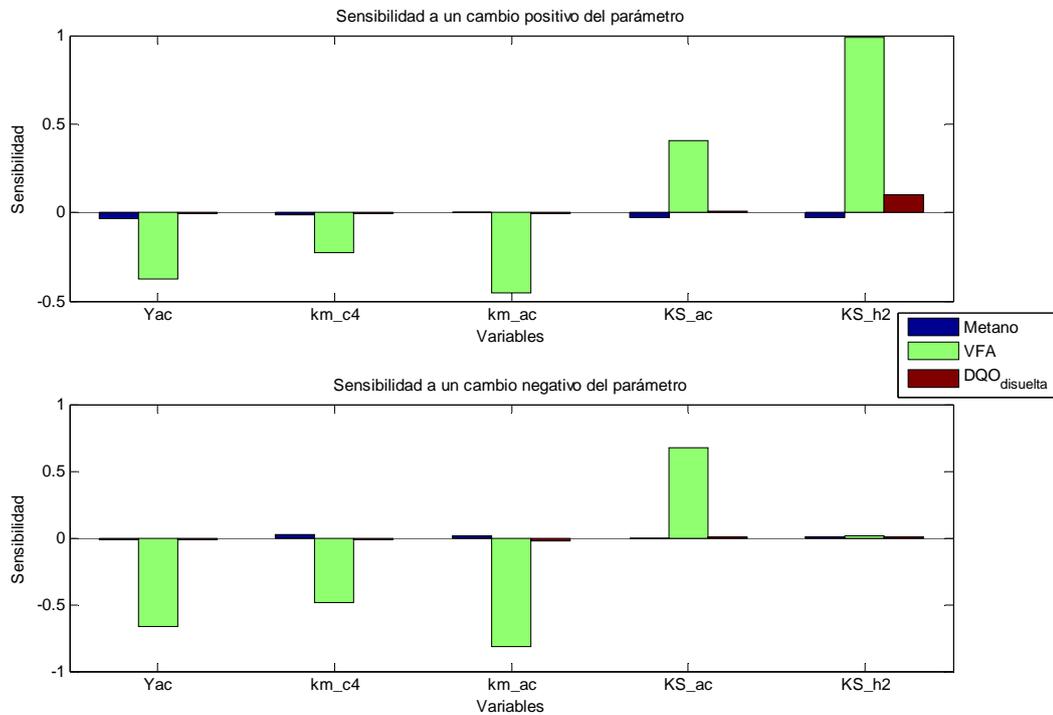


Figura 33: Análisis de sensibilidad de los parámetros identificados con una sensibilidad de tipo medio

Para comprobar cómo ha variado la concentración de ácidos grasos en el efluente, se realiza una simulación con el parámetro modificado con el cambio que refleja esa sensibilidad (variación relativa del 50%). En este caso, se observa como las constantes de semisaturación de consumo de ácido acético y la de semisaturación consumo de hidrógeno tienen un grado de sensibilidad de tipo medio.

Para cuantificar el cambio que significa esta sensibilidad, se ha simulado el modelo ADM1 propuesto en SIMBA con una variación del parámetro más sensible encontrado que en este caso es la constante de semisaturación de las bacterias consumidoras de hidrógeno. El parámetro $K_{S,h2}$ se ha incrementado de $7 \cdot 10^{-6}$ a $6 \cdot 10^{-4}$, porque es el valor máximo del parámetro definido, a pesar de que la variación mínima definida fuese de 0.001.

El resultado obtenido entre una simulación y otra se muestra gráficamente a continuación:

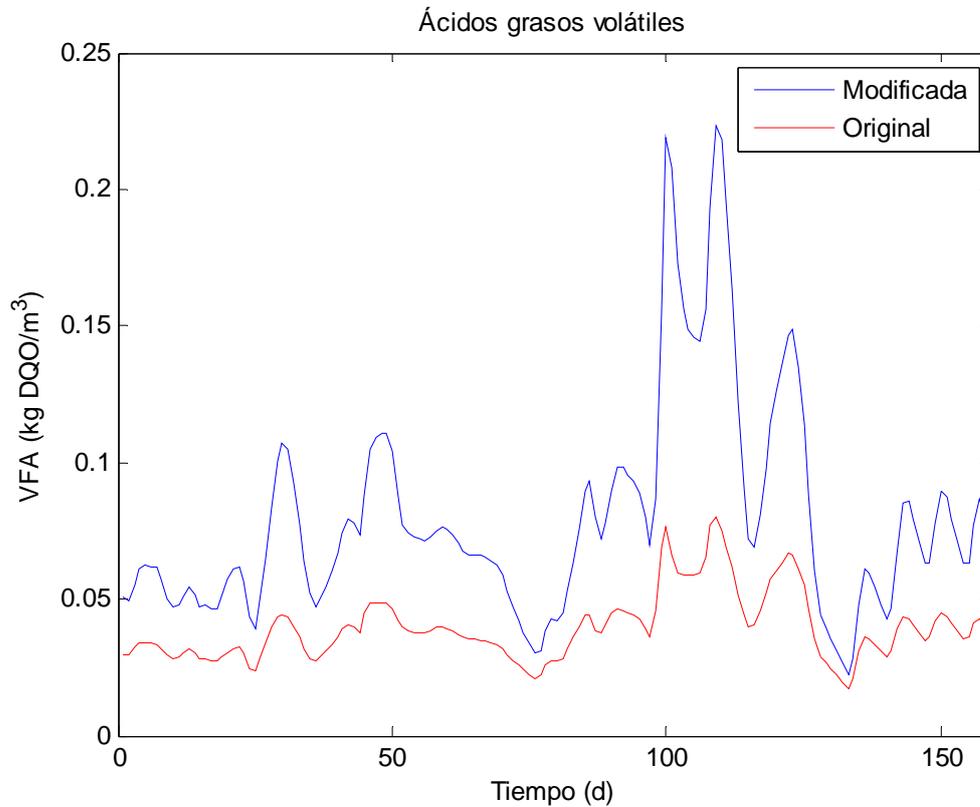


Figura 34: Representación de las simulaciones realizadas para la predicción de la concentración de ácidos grasos volátiles modificando el parámetro K_{s,h_2} .

En la Figura 34 podemos ver que efectivamente, el incremento producido es sustancial respecto a la simulación inicial realizada. Sin embargo, este incremento del 50% en muchos casos, queda lejos de los valores experimentales con los que se trabaja.

En la Figura 35 donde se representan los datos simulados frente a los datos experimentales puede verse esta diferencia entre los datos observados y los simulados.

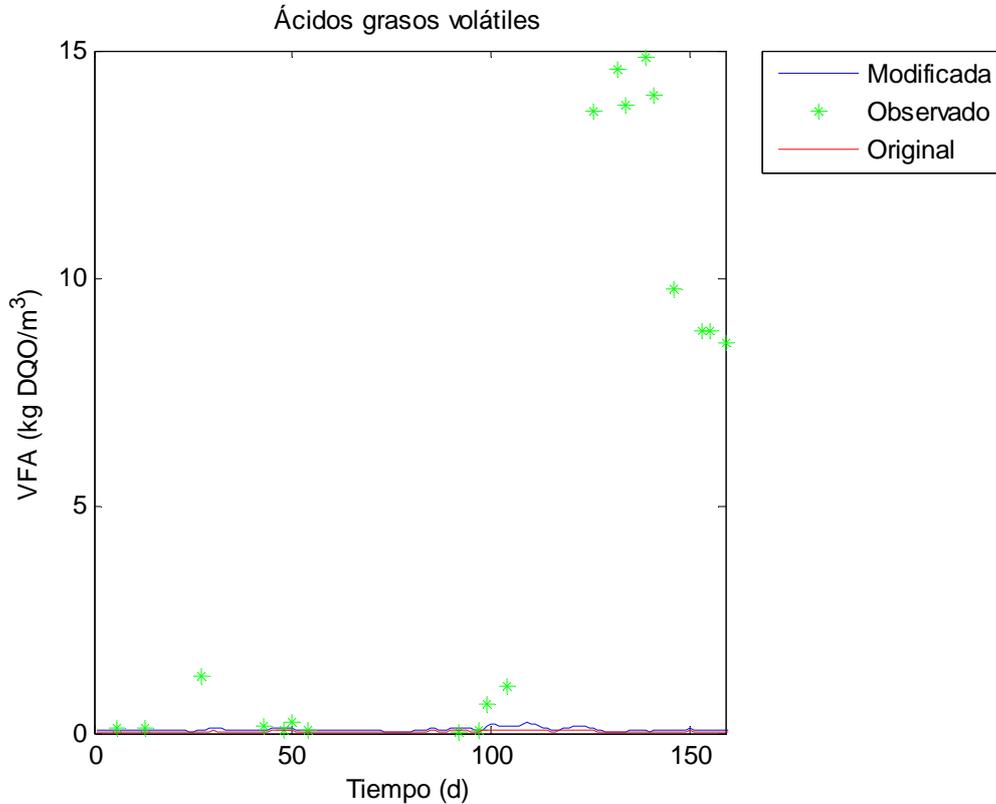


Figura 35: Representación de las simulaciones realizadas frente a los datos experimentales de ácidos grasos volátiles modificando el parámetro K_s, h_2 .

Por tanto, puede considerarse que en contra de lo que parece indicar el análisis de sensibilidad, no existe ningún parámetro especialmente sensible a los valores de trabajo. Al considerarse que los resultados obtenidos en las simulaciones no reflejan la acumulación de ácidos grasos volátiles y el descenso de pH que se observa en los datos, se plantearon y se consideraron las distintas modificaciones sobre el modelo propuesto en SIMBA descritas anteriormente en el apartado 4.5. En el capítulo 6 se muestran los resultados obtenidos por el modelo ADM1 propuesto en SIMBA, justificando los motivos por los cuales se desestimó el uso de este modelo y los resultados obtenidos con el modelo modificado.

6. RESULTADOS

6. RESULTADOS

Para analizar los resultados ofrecidos por los modelos empleados, se han comparado los datos obtenidos de forma experimental con los valores simulados de las correspondientes variables del modelo. Las siguientes variables han sido representadas con el fin de evaluar la aplicabilidad de los modelos:

- Producción de biogás: Metano y dióxido de carbono.
- Materia orgánica: $DQO_{soluble}$, $DQO_{suspendida}$, y la concentración total de ácidos grasos volátiles.
- Nitrógeno inorgánico.
- Concentración de ácidos grasos volátiles: valérico, butírico, propiónico y acético.
- pH.

Además, para la modificación expuesta en el apartado 4.5 se añaden las siguientes variables:

- Producción de biogás: Ácido sulfhídrico.
- Sulfatos.

6.1. RESULTADOS DEL MODELO ADM1 PROPUESTO EN SIMBA

Con el modelo ADM1 propuesto en SIMBA tal y como ha sido explicado en el punto 4.1, se ha simulado la planta de tratamiento con los datos influentes representados y discutidos a lo largo del punto 3.4.

6.1.1. Biogás

La simulación del biogás reflejó los siguientes resultados:

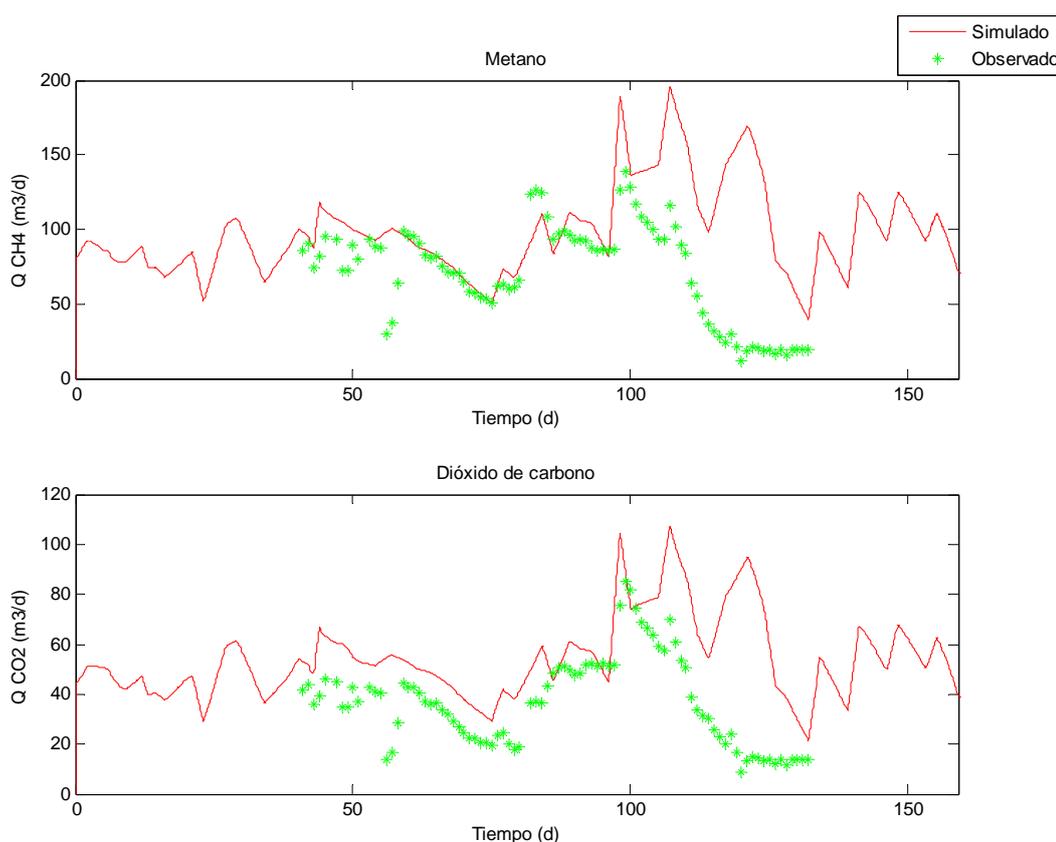


Figura 36: Simulación del modelo ADM1 (línea) frente a los datos experimentales del gas producido (puntos).

En la Figura 36 podemos ver como el metano está generalmente bien simulado desde el día 40 hasta el día 100, mientras que el CO₂ está ligeramente sobrestimado hasta esa fecha, manteniendo una tendencia similar a la seguida por los datos experimentales. Sin embargo, a partir del día 100 la simulación del modelo no es fiable, sobrestimando considerablemente la producción de ambos gases y sin reflejar una tendencia tan acusada de descenso de producción de biogás tal y como vemos en los datos observados.

6.1.2. Materia orgánica

Por lo que respecta a la materia orgánica, los resultados obtenidos se muestran en la Figura 37:

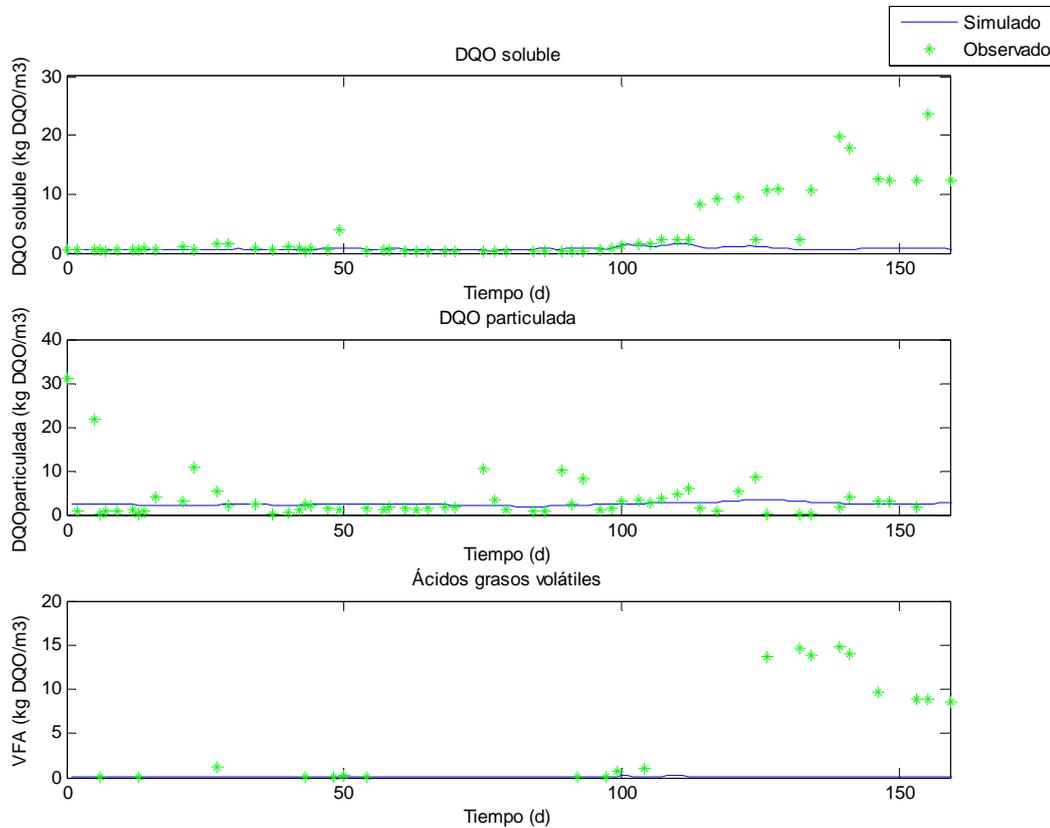


Figura 37: Simulación con el modelo ADM1 de la DQO (soluble y suspendida) y la suma total de ácidos grasos volátiles.

En la Figura 37 vemos que la producción de DQO tanto soluble como particulada refleja una tendencia lineal, que se corresponde poco con los datos obtenidos. Tal y como se observó en la simulación de los gases, a partir de los 100 días el funcionamiento de la planta cambia, con un aumento considerable de DQO disuelta en el efluente así como de ácidos grasos volátiles. Lamentablemente, el modelo no es capaz de predecir el aumento de ácidos grasos volátiles y apenas se refleja un ligero incremento de la DQO soluble en el efluente.

6.1.3. Nitrógeno inorgánico

Para comprobar la conversión realizada de las variables se ha representado también la fracción correspondiente al nitrógeno inorgánico, donde se han obtenido los siguientes resultados:

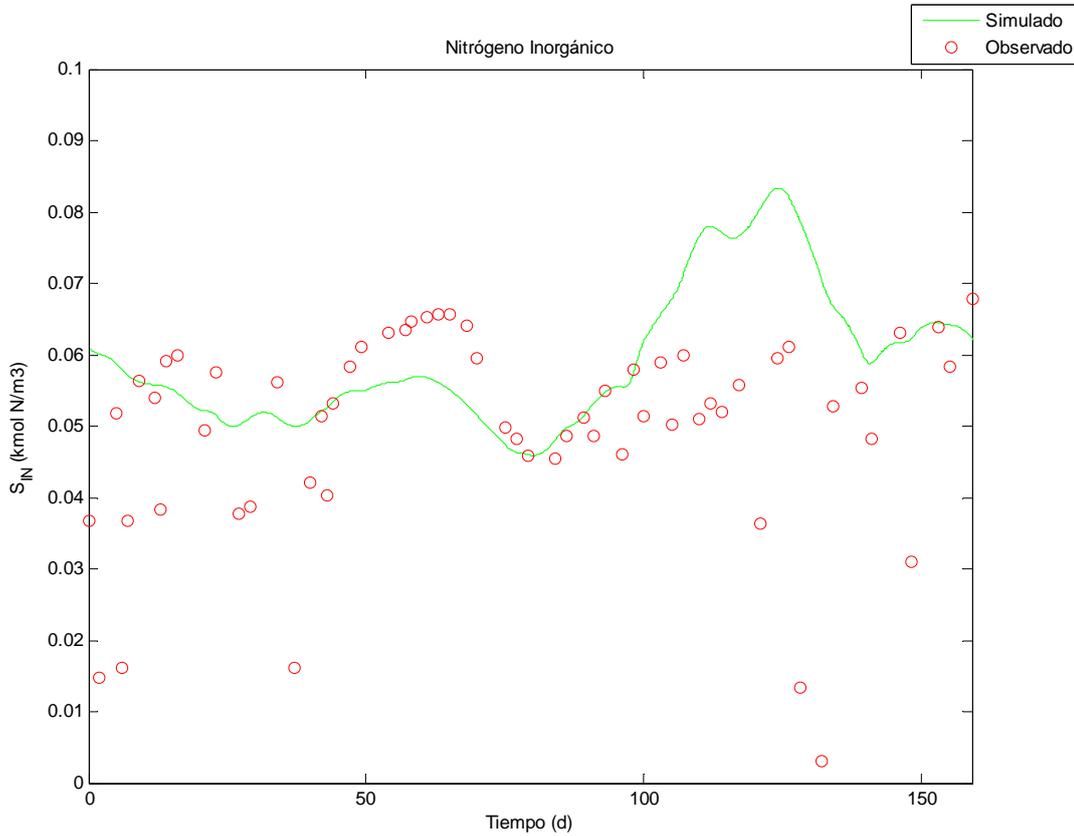


Figura 38: Representación de la evolución de la concentración del nitrógeno inorgánico

En la Figura 38 vemos cómo el nitrógeno inorgánico está estable dentro del rango salvo algunos valores, y se observa un ligero aumento de la concentración simulada a partir del día 100, volviendo a entrar en el rango para los 20 últimos días de simulación.

6.1.4. Ácidos grasos volátiles

Los resultados obtenidos para los ácidos grasos volátiles durante los 100 primeros días de simulación se muestran en la Figura 39:

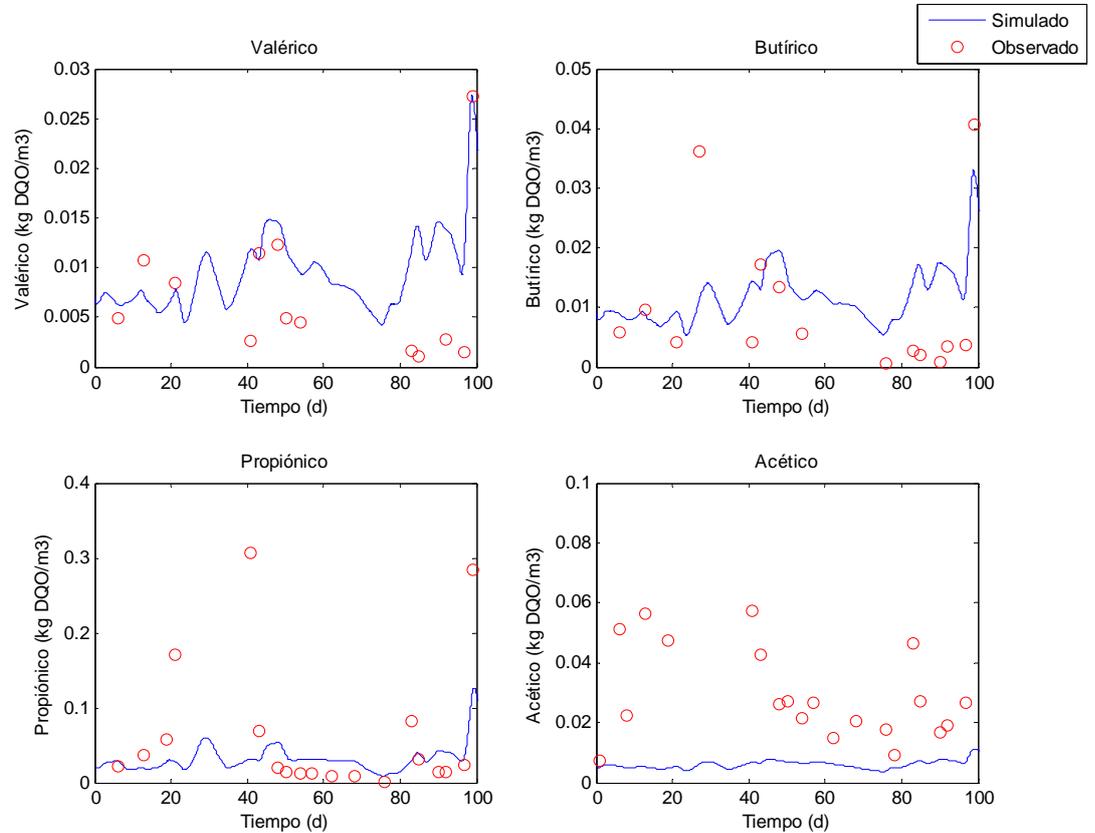


Figura 39: Evolución de los ácidos grasos volátiles durante los 100 primeros días de simulación.

Si representamos solo los 100 primeros días de simulación, podemos observar que los ácidos grasos están razonablemente bien simulados, especialmente en el caso del valérico y el butírico. Por lo que respecta al ácido acético, se encuentra subestimado a lo largo de toda la simulación durante este periodo.

Sin embargo, si utilizamos todo el periodo escogido para la simulación vemos que el modelo no es capaz de reflejar la acumulación de ácidos grasos volátiles producida. Estos resultados obtenidos se muestran a continuación:

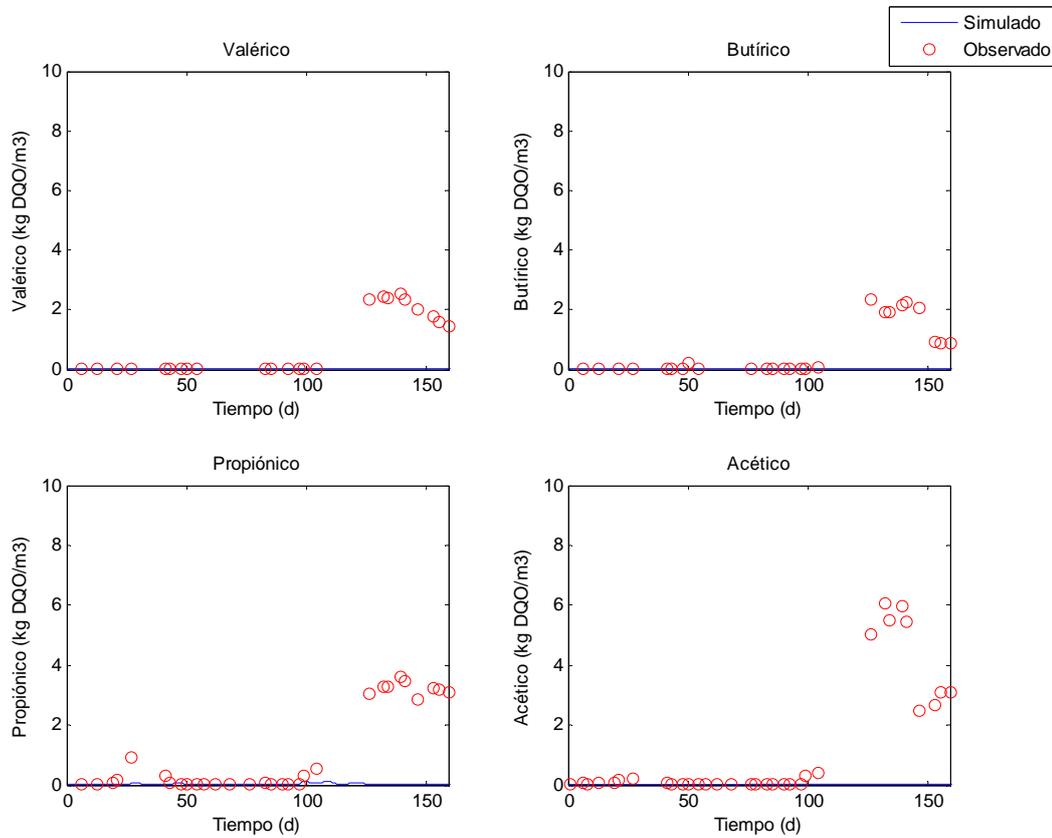


Figura 40: Representación de la evolución individual de los ácidos grasos volátiles.

Tal y como se había visto en la Figura 37 respecto a la materia orgánica, el modelo no es capaz de predecir el aumento de ácidos grasos volátiles, no siendo válido el modelo para simular las concentraciones de estos compuestos que se obtienen en el efluente. En la Figura 40 además, se observa que no se aprecia un aumento en la concentración del ácido butírico, valérico y propiónico mientras que en el caso del acético este aumento es de una magnitud muy pequeña.

6.1.5. pH

Por último, se representó el pH como otra variable de control del funcionamiento del modelo, tal y como ocurría con el nitrógeno inorgánico:

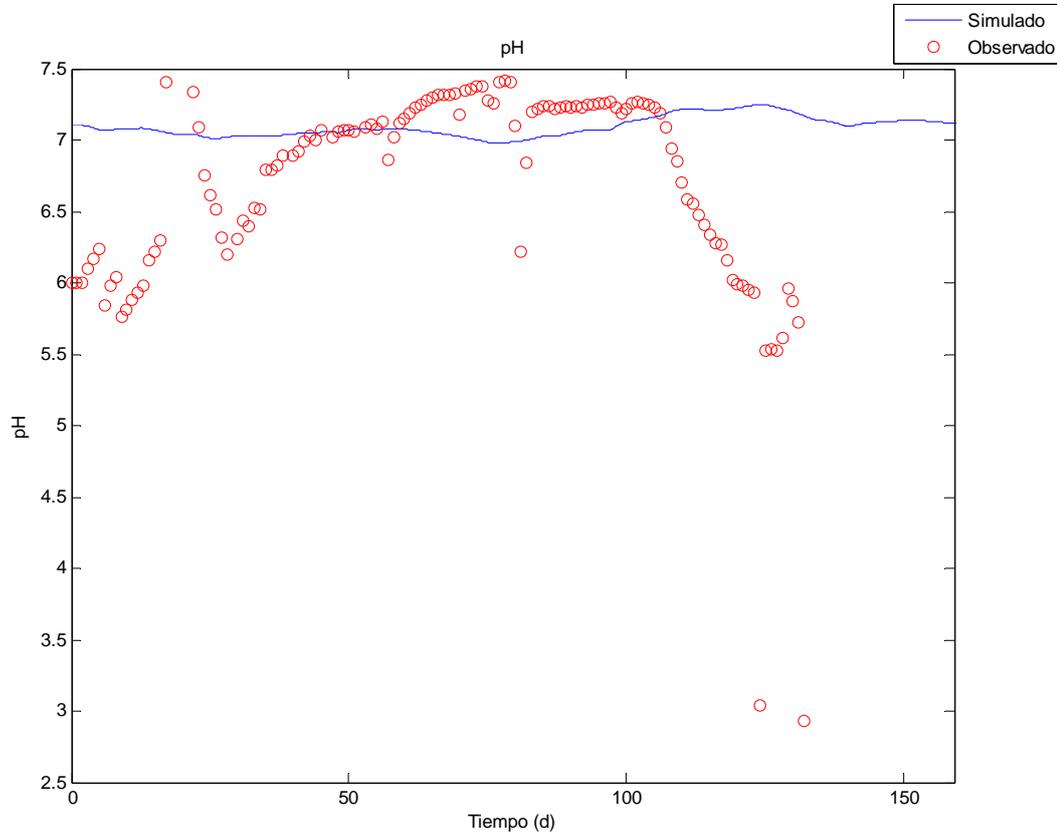


Figura 41: Evolución del pH con el tiempo en el reactor.

En la Figura 41 se observa como la simulación del pH nos revela unos valores ligeramente superiores a 7 y se mantienen en un rango entre 7 y 7.3 durante toda la simulación no siendo acorde a los datos aportados, los cuales son más inestables, especialmente a partir de la fecha en la que se observa un mal funcionamiento en la planta piloto, con una drástica bajada del pH. Sin embargo, cabe decir que es complicado realizar un ajuste del pH ya que este ajuste en planta se hizo de forma manual mediante la adición de sosa cáustica para neutralizar la acidificación del tanque. En este caso, sería recomendable incluir en el modelo mediante la adición de cationes (ácidos y bases) para calibrar esta variable.

6.2. RESULTADOS OBTENIDOS CON EL MODELO ADM1 MODIFICADO

A la vista de los insatisfactorios resultados obtenidos con el modelo ADM1 propuesto en la herramienta de simulación SIMBA y mostrados en el punto 6.1, se empleó el modelo que contiene las modificaciones expuestas en el punto 4.5, que incluye los procesos llevados a cabo por las bacterias sulfatorreductoras. El objetivo de este modelo es realizar una simulación más precisa que sea capaz de predecir la acumulación de ácidos grasos volátiles registradas en el efluente y de representar el metano producido con una mayor fiabilidad, ya que las modificaciones de los parámetros más sensibles apenas representaban una variabilidad en los resultados obtenidos, tal y como se explicó en el punto 5.3.

6.2.1. Biogás

La simulación de los gases producidos en el tanque con el modelo ADM1 propuesto en SIMBA con la modificación planteada proporcionó los siguientes resultados:

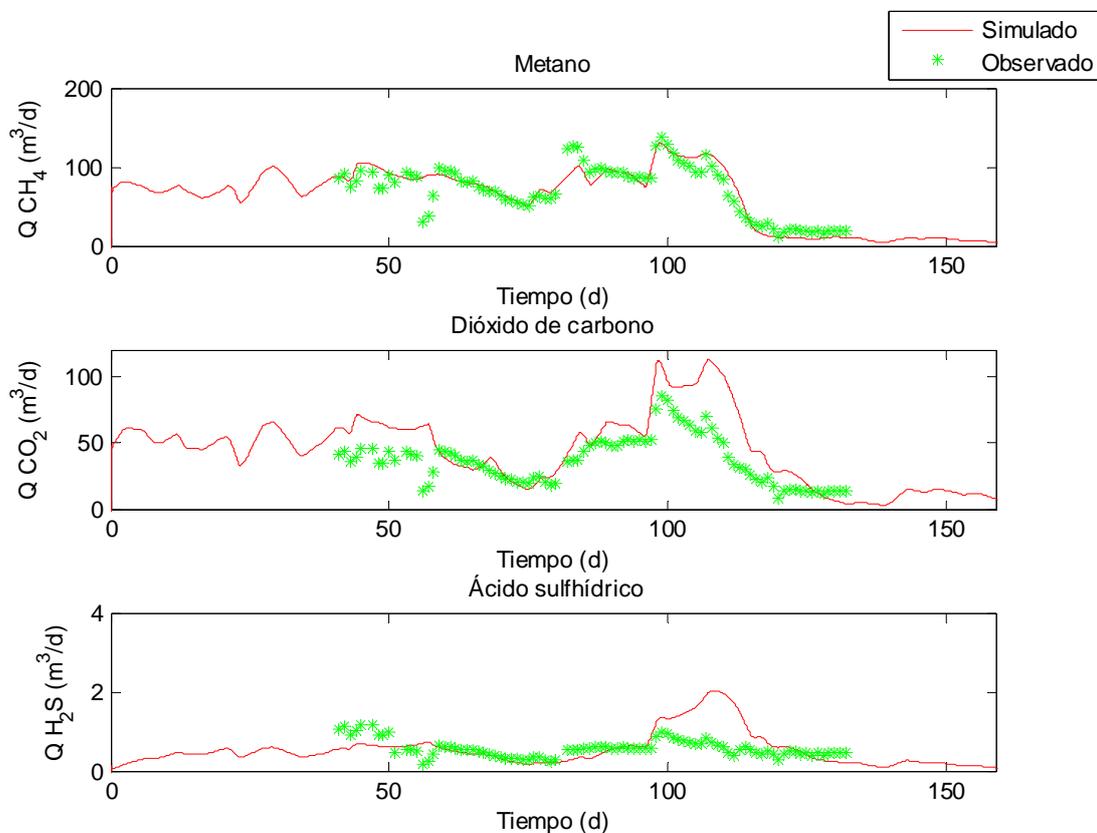


Figura 42: Simulación del modelo ADM1 (línea) frente a los datos experimentales del gas producido (puntos).

En la Figura 42 puede observarse que se ha simulado también el caudal de ácido sulfhídrico producido en el digestor, siendo durante los primeros cien días bastante buena la predicción realizada. A partir de esa fecha, se sobrestima la cantidad de sulfhídrico realizada, pero puede considerarse que está dentro del rango de los datos experimentales registrados. Por tanto, cabe destacar que en este modelo se simula una nueva variable que no está contemplada en el modelo original, por lo que constituye una mejora sobre el anterior modelo para la aplicación de este tipo de residuos.

Por otra parte, puede observarse que la producción del biogás tiene una tendencia buena en comparación a los datos observados tal y como ocurría con el modelo ADM1 propuesto en el software SIMBA (Figura 36) durante los primeros 100 días simulados y además, queda reflejado el descenso de la producción de los gases a partir del día 100 muy acorde a los datos observados, por lo que se trata de una mejora sustancial respecto al primer modelo.

6.2.2. Materia orgánica

La simulación realizada con el modelo modificado reveló los siguientes resultados en lo que respecta a la materia orgánica. Estos resultados se muestran en la Figura 43:

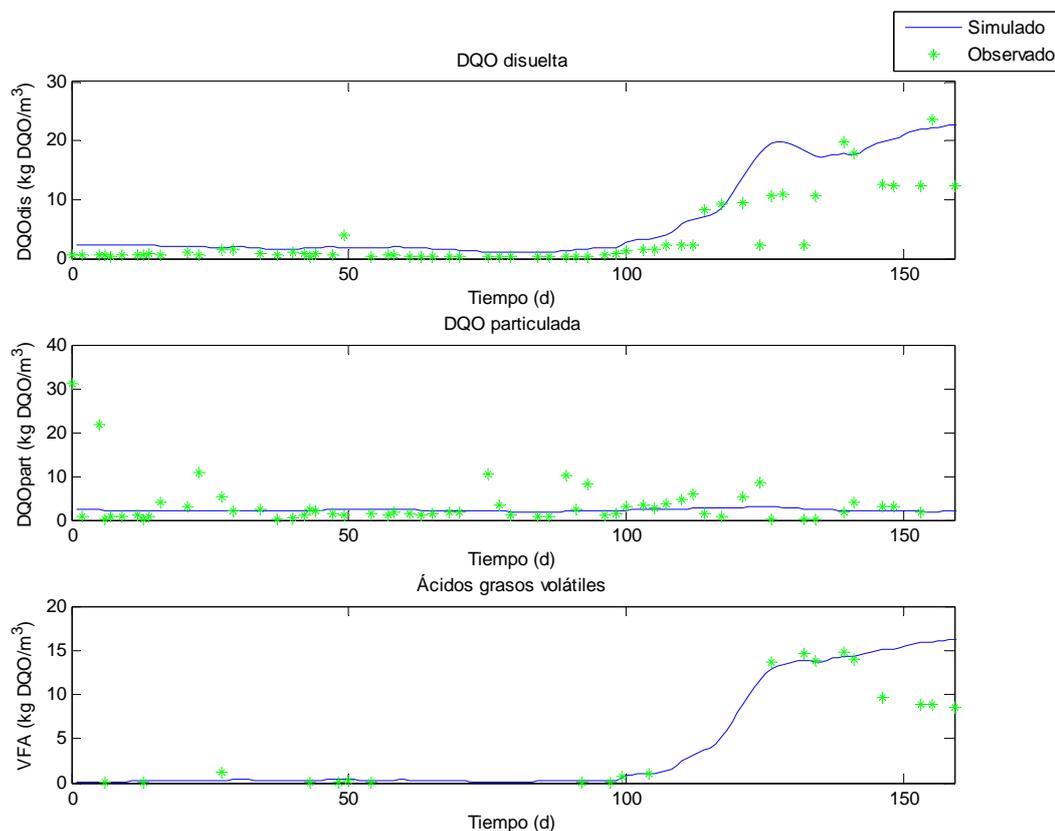


Figura 43: Simulación con el modelo ADM1 de la DQO (soluble y suspendida) y la suma total de ácidos grasos volátiles.

En este caso, se observa que la simulación del modelo ADM1 propuesto en SIMBA (Figura 37) y la modificación planteada en el presente trabajo en el apartado 4.4 no presenta diferencias significativas respecto a los resultados obtenidos en la simulación de la DQO particulada. Por otro lado, las diferencias respecto a la Figura 37 son considerables en la fracción soluble, reflejando en el modelo el aumento de materia orgánica disuelta en el efluente que se observa en los datos medidos. Además, la simulación de la concentración total de ácidos grasos volátiles está muy acorde a los datos medidos excepto en los días finales, donde se predice que se mantiene la concentración de estos, mientras que los datos experimentales registran un descenso de ácidos en el efluente.

6.2.3. Nitrógeno inorgánico y sulfato

Se ha simulado y representado el nitrógeno inorgánico tal y como se ha hecho en el modelo ADM1 propuesto en SIMBA. Además, para evaluar la precisión de la modificación planteada se ha decidido comparar los resultados obtenidos mediante la simulación del sulfato con los observados de forma experimental. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 44:

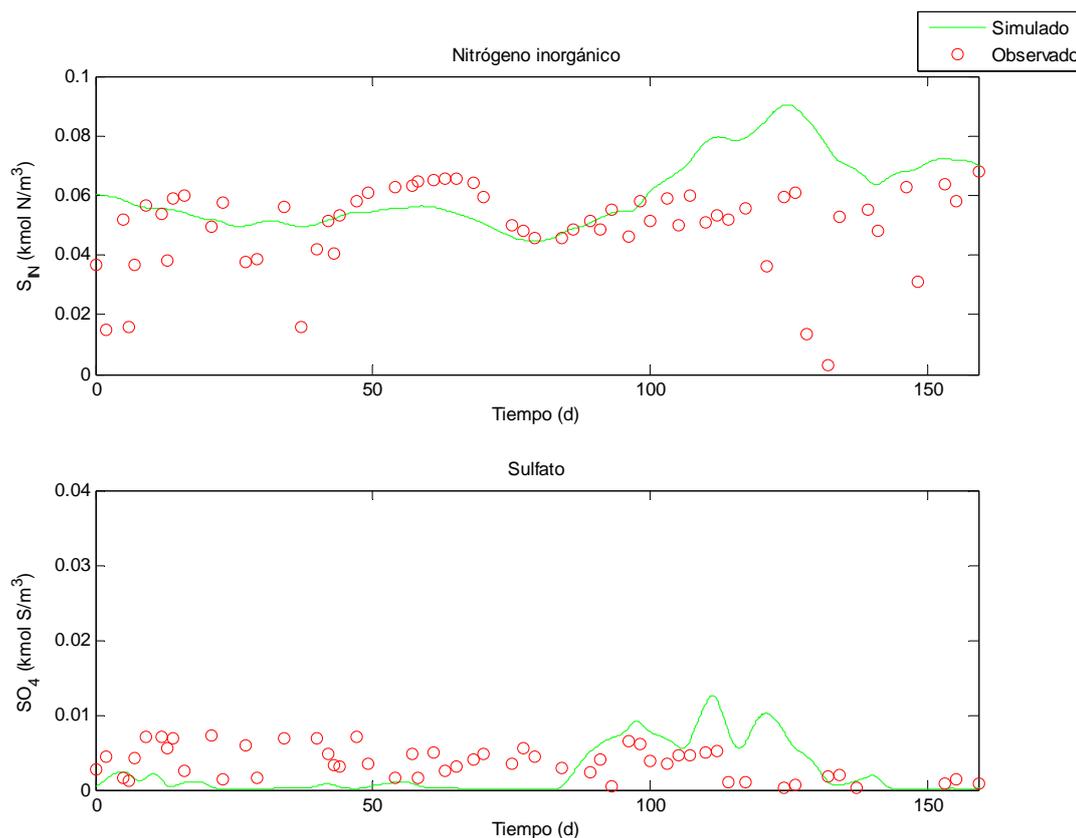


Figura 44: Representación de la evolución de la concentración del nitrógeno inorgánico y del sulfato.

Los resultados obtenidos en la simulación del nitrógeno inorgánico son muy similares a los mostrados en la Figura 38, por lo que la modificación del modelo ADM1 propuesto en SIMBA no mejora la predicción de esta variable. Por otra parte, tal y como se observa en la Figura 44, el modelo mediante la modificación planteada es capaz de simular la concentración de sulfatos dentro del rango donde encontramos los valores experimentales, una variable incluida para representar los procesos llevados a cabo por las bacterias sulfatorreductoras, entre los cuales encontramos el proceso de consumo de H_2 , donde el sulfato se consume durante para formar ácido sulfhídrico.

6.2.4. Ácidos grasos volátiles

De forma análoga a lo realizado en el apartado 6.1.4, se han representado las concentraciones de cada ácido graso volátil de forma individual. Los resultados pueden verse en la Figura 45:

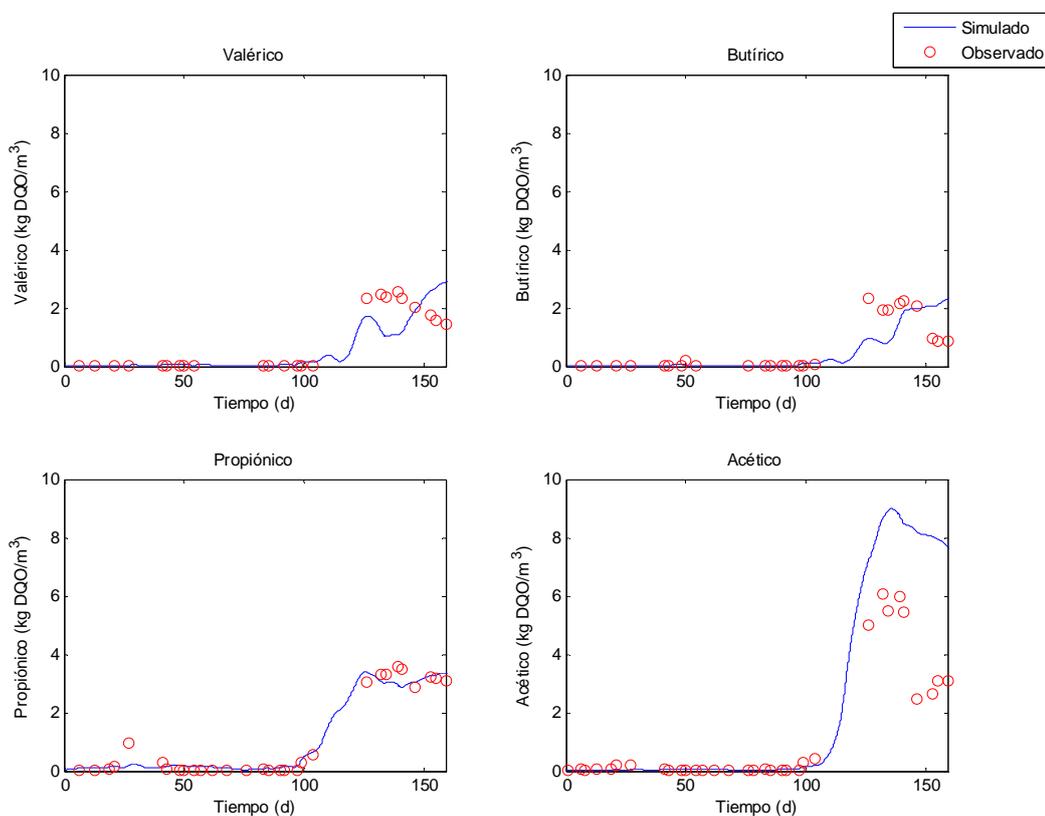


Figura 45: Representación de la evolución individual de la concentración de los ácidos grasos volátiles.

Las modificaciones incluidas en el modelo muestran resultados satisfactorios con respecto a la simulación de la concentración de ácidos grasos volátiles, reflejando una acumulación de estos en el efluente a partir del día 100. Estos resultados son más satisfactorios en comparación con los del modelo original (véase Figura 40), pudiendo así considerar la actual simulación de ácidos grasos volátiles como una mejora considerable sobre el primer modelo utilizado, especialmente en el caso del propiónico donde el ajuste realizado es bastante bueno.

No obstante, a la vista de que la simulación del ácido acético no obtiene unos resultados muy precisos, deberían considerarse ciertas modificaciones, entre las que se consideran las siguientes:

- La simulación mediante cuatro grupos de bacterias sulfatorreductoras (Fedorovich, 2003) debería considerarse como una posible mejora a aplicar sobre la modificación del modelo propuesto, en el caso de que la concentración de sulfatos en el influente sea mayor.
- Incorporar el consumo de acético por parte de las bacterias sulfatorreductoras, ya que a bajas concentraciones de sulfatos puede considerarse que estas bacterias consumen este compuesto pero no el resto de ácidos grasos volátiles representados (Khanal, 2008).

6.2.5. pH

Por último, se ha evaluado la variable del pH, tal y como se hizo para el modelo ADM1 propuesto en SIMBA. Los resultados se muestran en la Figura 46:

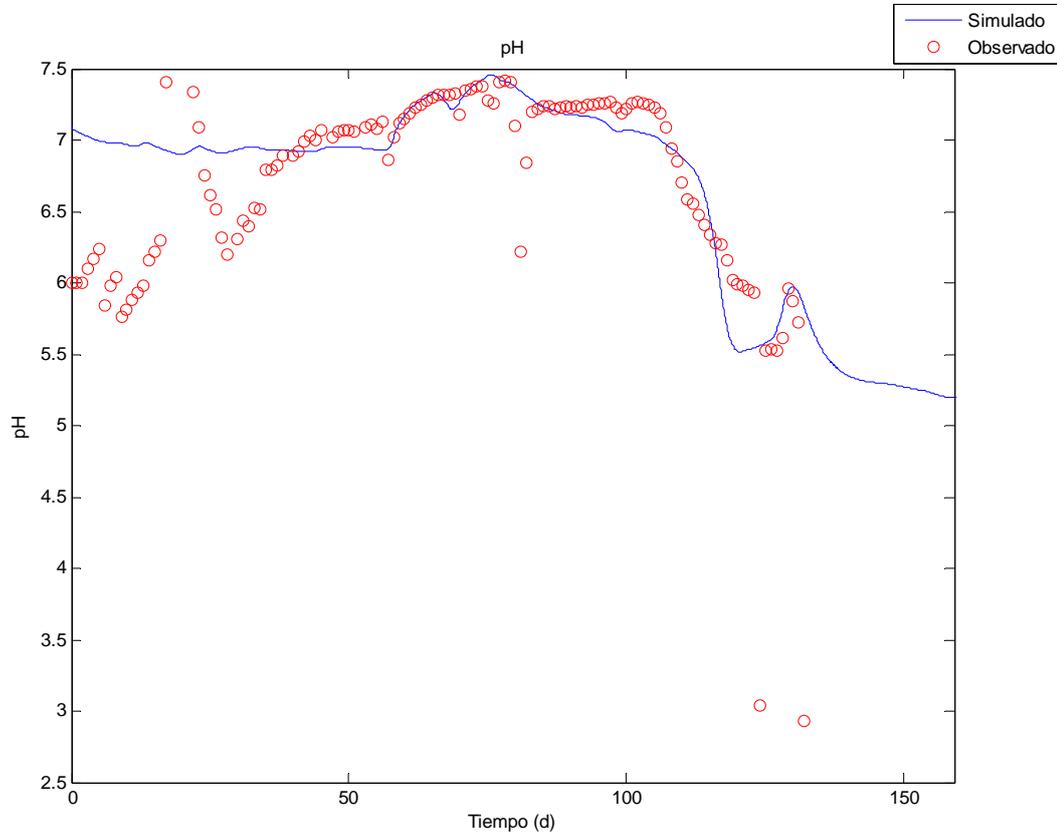


Figura 46: Evolución del pH con el tiempo en el reactor.

La simulación del pH, corregida con valores de carga de cationes en la entrada ha mostrado el descenso de esta variable en el tanque a partir del día 100, cosa que no se podía predecir con el modelo descrito en los apartados 4.1 y 4.2 (véase Figura 41).

Por tanto, a la vista de los resultados obtenidos en la simulación del modelo de digestión anaerobia, podemos aceptar que la ampliación planteada del modelo corresponde a un ajuste bastante bueno frente a los datos experimentales y que mejora en algunos aspectos al modelo original propuesto en la herramienta de simulación SIMBA.

7.CONCLUSIONES

7. CONCLUSIONES

En este capítulo se recogen las principales conclusiones extraídas en la realización del presente trabajo:

- El modelo ADM1 describe de forma compleja el proceso de digestión anaerobia y su aplicación permite obtener información relativa del funcionamiento de proceso.
- Este modelo permite la simulación del proceso de digestión para distintos tipos de residuos requiriéndose de extensiones y/o modificaciones sobre el modelo original en función del tipo de residuo a tratar.
- Con el software de simulación SIMBA ha sido posible simular una planta piloto para el tratamiento del residuo procedente de una planta de tratamiento de bioetanol que consiste en un digestor anaerobio y un decantador.
- La principal limitación del modelo ADM1 propuesto en SIMBA (Wett et al., 2006) ha sido su incapacidad de predecir la acumulación de ácidos grasos volátiles producida en el digestor y consecuentemente, el acusado descenso de pH observado en los datos.
- Para sobreponerse a esta limitación se han considerado ciertas modificaciones sobre el modelo ADM1 propuesto, entre las que se incluye una cinética de tipo Haldane para los procesos de consumo de ácidos grasos volátiles y una extensión del modelo ADM1 para simular los procesos que llevan a cabo las bacterias sulfatorreductoras, de la misma forma que el reportado por Batstone (2006) al que se le incluye una cinética de inhibición por la concentración de ácido sulfhídrico.
- Los resultados obtenidos con las modificaciones sobre el modelo original responden satisfactoriamente a las simulaciones realizadas, pudiendo incorporar la predicción de dos variables más: el ácido sulfhídrico producido en forma gaseosa y la concentración de sulfato en el agua.

- Si bien el modelo es potencialmente mejorable en la simulación del nitrógeno inorgánico y la del dióxido de carbono en forma gaseosa, permite mejorar la simulación del pH y de los ácidos grasos volátiles.
- Como futuras mejoras sobre el actual modelo, se plantea incorporar el consumo de acético por las bacterias sulfatorreductoras así como distinguir en cuatro grupos este grupo de bacterias, tal y como propone Fedorovich (2003).

8. BIBLIOGRAFÍA

8. BIBLIOGRAFÍA

- Andrews JF. Dinamical Model of the Anaerobic Digestion Process. Anaerobic Digestion Process 1969; 2: 95-116.*
- Angelidaki I, Ellegaard L, Ahring BK. A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: Focusing on ammonia inhibition. Biotechnology and Bioengineering 1993; 42: 159-166.*
- Appels L, Baeyens J, Degrève J, Dewil R. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. Progress in Energy and Combustion Science 2008; 34: 755-781.*
- Batstone DJ. Mathematical modelling of anaerobic reactors treating domestic wastewater: Rational criteria for model use. Environmental Science and Bio/Technology 2006; 5: 57-71.*
- Batstone DJ, Keller J. Industrial applications of the IWA anaerobic digestion model No. 1 (ADM1). Water Science and Technology 2003; 47 199-206.*
- Batstone DJ, Keller J, Steyer JP. A review of ADM1 extensions, applications, and analysis: 2002-2005. Water Science and Technology 2006: 1-10.*
- Batstone DJ, Keller* J, Angelidaki I, Kalyuzhnyi SV, Pavlostathis SG, Rozzi A, et al. The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). Water Science and Technology 2002; 45: 65-73.*
- Blumensaat F, Keller J. Modelling of two-stage anaerobic digestion using the IWA Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1). Water Research 2005; 39: 171-183.*
- Boubaker F, Cheikh RB. Extension of the anaerobic digestion model No. 1 (ADM1) to include phenolic compounds biodegradation processes for the simulation of anaerobic co-digestion of olive mill wastes at thermophilic temperature. Journal of Hazardous Materials 2009; 162: 1563-1570.*
- Copp JB, Alex J, Béteau JF, Bortone P, Carlsson B, Hellinga C, et al. The COST Simulation Benchmark: Description and Simulator Manual: Directorate-General for Research, 2002.*
- Copp JB, Belia E, Snowling S, Schraa O. Anaerobic digestion: a new model for plant-wide wastewater treatment process modelling. Water Science and Technology 2005: 1-11.*

- Coulson JM, Richardson JF, Backhurst JR, Harker JH. *Coulson and Richardson's Chemical Engineering Volume 1 - Fluid Flow, Heat Transfer and Mass Transfer (6th Edition)*. Elsevier, 1993.
- Eastman JA, Ferguson JF. Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion. *J. Water Pollut. Control Fed.* 1981; 53: 352-366.
- Ersahin ME, Insel G, Dereli RK, Ozturk I, Kinaci C. Model Based Evaluation for the Anaerobic Treatment of Corn Processing Wastewaters. *CLEAN – Soil, Air, Water* 2007; 35: 576-581.
- Fedorovich V, Lens P, Kalyuzhnyi S. Extension of Anaerobic Digestion Model No. 1 with processes of sulfate reduction. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 2003; 109: 33-45.
- Galí A, Benabdallah T, Astals S, Mata-Alvarez J. Modified version of ADM1 model for agro-waste application. *Bioresource Technology* 2009; 100: 2783-2790.
- Graef SP, Andrews JF. Stability and Control of Anaerobic Digestion. *Journal (Water Pollution Control Federation)* 1974; 46: 666-683.
- Grau-Gumbau P. *Nueva Metodología de Modelado Matemático Integral de las EDAR*. Universidad de Navarra, Escuela Superior de Ingenieros (TECNUN), 2007.
- Hartmann H, Ahring BK. *Strategies for the anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste : an overview*. Vol 53. London, ROYAUME-UNI: IWA Publishing, 2006.
- Henze M, Gujer W, Mino T. *Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3*: IWA Publishing, 2000.
- Hill DT. A comprehensive dynamic model for animal waste methanogenesis. *Transactions of ASAF.* 1982; 25: 1374-1380.
- Hill DT, Barth CL. A Dynamic Model for Simulation of Animal Waste Digestion. *Journal (Water Pollution Control Federation)* 1977; 49: 2129-2143.
- Hydromantis I. *GPS-X Version 6.1 Technical Reference*, 2011.
- IDAE. *Biomasa: Digestores anaerobios*, 2007.
- Islam J, Singhal N. A one-dimensional reactive multi-component landfill leachate transport model. *Environmental Modelling & Software* 2002; 17: 531-543.

- Jeppsson U, Pons MN, Nopens I, Alex J, Copp JB, Gernaey KV, et al. Benchmark simulation model no 2: general protocol and exploratory case studies. *Water Science and Technology* 2007; 56: 67-78.
- Johansen JE, Bakke R. Enhancing hydrolysis with microaeration. *Water Science and Technology* 2006; 53.
- Kalfas H, Skiadas IV, Gavala HN, Stamatelatou K, Lyberatos G. Application of ADM1 for the simulation of anaerobic digestion of olive pulp under mesophilic and thermophilic conditions. *Water Science & Technology* 2005; 54: 149-156.
- Khanal SK. *Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production: Principles and Applications*. University of Hawaii: Wiley-Blackwell, 2008.
- Kleinstreuer C, Poweigha T. Dynamic simulator for anaerobic digestion processes. *Biotechnology and Bioengineering* 1982; 24: 1941-1951.
- Kopiske G, Eggerglub H. *Psychrophile digestion systems in practice*. Biomass 1982.
- Kotze JP, Thiel PG, Hattingh WHJ. Anaerobic digestion. II. The characterization and control of anaerobic digestion. *Water Research* 1969; 3.
- Koutrouli EC, Kalfas H, Gavala HN, Skiadas IV, Stamatelatou K, Lyberatos G. Hydrogen and methane production through two-stage mesophilic anaerobic digestion of olive pulp. *Bioresource Technology* 2009; 100: 3718-3723.
- Lawrence AW, McCarty PL. Unified basis for biological treatment design and operation. *Journal SED, ASCE* 1969; 96 757-778.
- Lettinga G, Roersma R, Grin P. Anaerobic treatment of raw domestic sewage at ambient temperature using a granular bed UASB reactor. *Biotechnol. Bioeng.* 1983; 25.
- Llavador F. *Cinética de procesos en sistemas de tratamiento de aguas residuales*, 2011.
- McCarty PL. Anaerobic waste treatment fundamentals. I. Chemistry and microbiology. *Public Works* 1964; 95(9).
- Miller TL, Wolin MJ. Bioconversion of Cellulose to Acetate with Pure Cultures of *Ruminococcus albus* and a Hydrogen-Using Acetogen. *Applied and Environmental Microbiology* 1995; 61: 3832-5.
- Moletta R, Verrier D, Albagnac G. Dynamic modelling of anaerobic digestion. *Water Research* 1986; 20: 427-434.

- Musvoto EV, Wentzel MC, Loewenthal RE, Ekama GA. *Integrated chemical–physical processes modelling—I. Development of a kinetic-based model for mixed weak acid/base systems. Water Research 2000; 34: 1857-1867.*
- Nopens I, Batstone DJ, Copp JB, Jeppsson U, Volcke E, Alex J, et al. *An ASM/ADM model interface for dynamic plant-wide simulation. Water Research 2009; 43: 1913-1923.*
- O'Rourke JT. *Kinetics of anaerobic waste treatment at reduced temperatures. Stanford University, 1968.*
- Odom JM, Singleton R. *The Sulfate-reducing bacteria: contemporary perspectives: Springer-Verlag, 1993.*
- Pauss A, Andre G, Perrier M, Guiot SR. *Liquid-to-Gas Mass Transfer in Anaerobic Processes: Inevitable Transfer Limitations of Methane and Hydrogen in the Biomethanation Process. Applied and Environmental Microbiology 1990; 56: 1636-44.*
- Pavlostathis SG, Gossett JM. *A kinetic model for anaerobic digestion of biological sludge. Biotechnology and Bioengineering 1986; 28: 1519-1530.*
- Peiris BRH, Rathnasiri PG, Johansen JE, Kuhn A, Bakke R. *ADM1 simulations of hydrogen production. Water Science & Technology 2006; 53: 129-137.*
- Pfeffer JT. *Reclamation of energy from organic refuse. NSF-RANN Report n° PB 231-176 1973.*
- Pfeffer JT. *Temperature effect of anaerobic fermentation of domestic refuse. Biotechnol. Bioeng. 1974; 16.*
- Pfeffer JT, Liebman TC. *Energy from refuse by bioconversion fermentation and residue disposal process. Resource Recov. Conserv. 1976; 1.*
- Picioreanu C, Katuri KP, Head IM, van Loosdrecht MCM, Scott K. *Mathematical model for microbial fuel cells with anodic biofilms and anaerobic digestion. Water Science and Technology 2008; 57: 965-971.*
- Postgate JR. *The sulphate-reducing bacteria, 2nd ed.: By J. R. Postgate. Pp. 208. Cambridge University Press, 1984. £20.00 (\$29.50). Endeavour 1984; 8: 209.*
- Rosen C, Vrecko D, Gernaey KV, Pons MN, Jeppsson U. *Implementing ADM1 for plant-wide benchmark simulations in Matlab/Simulink. Water Sci Technol 2006; 54: 11-9.*

- Shampine LF, Reichelt MW. *The MATLAB ODE Suite*. SIAM J. Sci. Comput. 1997; 18: 1-22.
- Siegrist H, Vogt D, Garcia-Heras JL, Gujer W. *Mathematical Model for Meso- and Thermophilic Anaerobic Sewage Sludge Digestion*. Environ. Sci. Technol. 2002; 36: 1113-1123.
- Silva F, Nadais H, Prates A, Arroja L, Capela I. *Modelling of anaerobic treatment of evaporator condensate (EC) from a sulphite pulp mill using the IWA anaerobic digestion model no. 1 (ADM1)*. Chemical Engineering Journal 2009; 148: 319-326.
- Smith PH, Bordeaux FM, Goto M, Shiralipour A, Wilke A, Andrews JF, et al. *Biological production of methane from biomass*. In: Elsevier, editor. *Methane from biomass. A treatment approach*. Elsevier, London, 1988, pp. 291-334.
- Speece RE. *Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment*. Environmental Science & Technology 1983; 17: 416A-427A.
- Stafford DA. *The effects of mixing and volatile fatty acid concentrations on anaerobic digester performance*. Biomass 1982; 2.
- Stevens MA, Schulte DD. *Low temperature anaerobic digestion of swine manure*. Journal of the Environmental Engineering Division. 1982: 33-42.
- Velsen AFM. *Anaerobic digestion of piggery waste: Landbouwhogeschool te Wageningen*, 1981.
- Vicent T. *Estudi de l'eficàcia del procés contacte anaerobi aplicat a la depuració de l'aigua residual d'una indústria agroalimentària*. Tesi Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona, 1984.
- Wellinger A. *Les paràmetres influençant la digestió mèthanique*. Biogaz 1982.
- Wett B, Eladawy A, Ogurek M. *Description of nitrogen incorporation and release in ADM1*. Water Science & Technology 2006; 54: 67-76.
- Zaher U, Buffiere P, Steyer JP, Chen S. *A Procedure to Estimate Proximate Analysis of Mixed Organic Wastes*. Water Environment Research 2009; 81: 407-415.
- Zaher U, Grau P, Benedetti L, Ayesa E, Vanrolleghem PA. *Transformers for interfacing anaerobic digestion models to pre- and post-treatment processes in a plant-wide modelling context*. Environmental Modelling & Software 2007; 22: 40-58.

ANEXO: LISTA DE FIGURAS Y TABLAS

A. LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de un digestor en una EDAR.	3
Figura 2: Diagrama de flujo de un proceso de digestión anaerobia de doble etapa en modo continuo.	4
Figura 3: Equivalencias del biogás con distintos elementos (IDAE, 2007)	15
Figura 4: Publicaciones correspondientes a la modelación de la digestión anaerobia desde el año 1972 al año 2004. (Batstone et al., 2006).....	20
Figura 5: Diagrama de flujo del modelo de Moletta (1986).....	24
Figura 6: Diagrama de flujo del modelo de Smith (1988).....	24
Figura 7: Diagrama de flujo del modelo de Angelidaki (1993)	26
Figura 8: Diagrama de flujo del modelo de Siegrist (2002)	27
Figura 9: Librerías principales proporcionadas por SIMBA en Simulink™.....	35
Figura 10: Bloques de SIMBA para la simulación de la digestión anaerobia.....	36
Figura 11: Esquema en Simulink™ de una planta de tratamiento con los siguientes procesos: desnitrificación, nitrificación y sedimentación.....	37
Figura 12: Vista principal de SIMBA.....	37
Figura 13: Monitor de resultados de SIMBA	38
Figura 14: Esquema de la digestión anaerobia piloto para la planta de bioetanol.	47
Figura 15: Valores medidos de DQO a la entrada del digestor y a la salida del decantador	53
Figura 16: Eficiencia en la eliminación de DQO en la planta piloto.....	54
Figura 17: Valores medidos de sólidos suspendidos totales a la entrada del digestor y en el efluente del decantador.	55
Figura 18: Eficiencia en la eliminación de sólidos suspendidos totales en la planta piloto	56
Figura 19: Mediciones de la concentración de nitrógeno en la entrada del digestor y en la salida del decantador.....	57
Figura 20: Fósforo total medido en la entrada del digestor y en la salida del decantador	58

Figura 21: Alcalinidad medida en la entrada del digestor y a la salida del decantador.	59
Figura 22: Carga orgánica del digestor anaerobio a lo largo del periodo de estudio.	60
Figura 23: Concentración de los ácidos grasos presentes en la muestra de entrada al digestor.	61
Figura 24: Concentración de ácidos grasos volátiles registrados en la salida del reactor.	62
Figura 25: Biogás producido en el digestor anaerobio durante el periodo del ensayo.	63
Figura 26: Diagrama de flujo del modelo de digestión anaerobia ADM1	73
Figura 27: Esquema de las rutas de conversión del nitrógeno en la modificación del ADM1 utilizada en SIMBA (Wett et al., 2006).	75
Figura 28: Relación S:DQO en la entrada al digestor.	120
Figura 29: Diagrama de la fragmentación de la $DQO_{soluble}$ en el conversor empleado para el modelo ADM1	135
Figura 30: Diagrama de la fragmentación de la $DQO_{particulada}$ en el conversor empleado para el modelo ADM1	136
Figura 31: Diagrama de bloques utilizado en Simulink para representar la planta piloto.	141
Figura 32: Diagrama de flujo del procedimiento empleado para ajustar el modelo.	143
Figura 33: Análisis de sensibilidad de los parámetros identificados con una sensibilidad de tipo medio	146
Figura 34: Representación de las simulaciones realizadas para la predicción de la concentración de ácidos grasos volátiles modificando el parámetro $K_{s,h2}$	147
Figura 35: Representación de las simulaciones realizadas frente a los datos experimentales de ácidos grasos volátiles modificando el parámetro $K_{s,h2}$	148
Figura 36: Simulación del modelo ADM1 (línea) frente a los datos experimentales del gas producido (puntos).	152
Figura 37: Simulación con el modelo ADM1 de la DQO (soluble y suspendida) y la suma total de ácidos grasos volátiles.	153

Figura 38: Representación de la evolución de la concentración del nitrógeno inorgánico	154
Figura 39: Evolución de los ácidos grasos volátiles durante los 100 primeros días de simulación.....	155
Figura 40: Representación de la evolución individual de los ácidos grasos volátiles.....	156
Figura 41: Evolución del pH con el tiempo en el reactor.....	157
Figura 42: Simulación del modelo ADM1 (línea) frente a los datos experimentales del gas producido (puntos).....	158
Figura 43: Simulación con el modelo ADM1 de la DQO (soluble y suspendida) y la suma total de ácidos grasos volátiles.	160
Figura 44: Representación de la evolución de la concentración del nitrógeno inorgánico y del sulfato.	161
Figura 45: Representación de la evolución individual de la concentración de los ácidos grasos volátiles.	162
Figura 46: Evolución del pH con el tiempo en el reactor.....	164

B. LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Aplicaciones de la tecnología anaerobia en el tratamiento de aguas residuales industriales.(Frankin, 2001) 19

Tabla 2: Parámetros, lugar y frecuencia de las mediciones realizadas en la planta piloto. 51

Tabla 3: Componentes utilizados en el modelo ADM1 (Wett et al., 2006)..... 69

Tabla 4: Matriz de Petersen para los componentes disueltos del modelo ADM1 utilizado 106

Tabla 5: Matriz de Petersen para los componentes particulados y las disueltos en equilibrio ácido-base del modelo ADM1 utilizado 107

Tabla 6: Materiales a conservar en el modelo ADM1 para las distintas fracciones 108

Tabla 7: Materiales a conservar en el modelo ADM1 para las distintas fracciones 108

Tabla 8: Parámetros empleados en el modelo ADM1..... 109

Tabla 9: Variables internas calculadas en el modelo cada intervalo de tiempo. 115

Tabla 10: Parámetros internos calculados para mantener el balance de masa en el modelo. 116

Tabla 11: Cinéticas de los procesos representados en el modelo ADM1 118

Tabla 12: Componentes añadidos en las modificaciones propuestas sobre el modelo ADM1..... 122

Tabla 13: Estequiometría de las modificaciones propuestas al modelo ADM1 propuesto en SIMBA..... 127

Tabla 14: Parámetros añadidos en el modelo ADM1..... 128

Tabla 15: Cinéticas empleadas en el modelo ADM1 modificado 129

Tabla 16: Resumen de las conversiones utilizadas para las fracciones utilizadas en el modelo ADM1..... 137

Tabla 17: Tipo de sensibilidad en función del valor obtenido..... 145

Tabla 18: Parámetros identificados en función de su sensibilidad 145