



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIEROS  
INDUSTRIALES VALENCIA

Curso Académico:

Análisis y caracterización de purines para la obtención de estruvita y biogás

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, quiero agradecer a mi tutora, la Dra. M<sup>a</sup> Isabel Iborra, la ayuda y positividad con la que me ha guiado durante la realización de este trabajo. También quiero agradecer a mi cotutora, la Dra. M<sup>a</sup> José Luján, la paciencia y amabilidad con la que me ha dirigido durante los meses de trabajo. Gracias a ella y al resto de compañeros de laboratorio por hacerme sentir una más desde el principio y permitirme trabajar en un ambiente con tanta profesionalidad y compañerismo.

Por otra parte, a mis compañeros de clase les agradezco cada momento vivido dentro y fuera de la universidad. Sin su amistad llegar hasta aquí habría sido mucho más difícil y mucho menos divertido.

Por último, quiero dedicar este trabajo a mi familia. A mi madre y a mi padre, por haberme dado siempre la libertad de escoger mi camino y acompañarme en él. A mi abuela, que desde pequeña me animó a estudiar para que me convirtiera en una mujer valiente e independiente. Y a mi hermano, por ser mi otra mitad.

Análisis y caracterización de purines para la obtención de estruvita y biogás

## RESUMEN

En el presente Trabajo Fin de Grado (TFG) se ha propuesto un sistema de valorización de purines para abordar la problemática del exceso de purines generados por la industria ganadera porcina y el alto poder contaminante que dichos residuos tienen. Tradicionalmente, los purines se han aplicado como abono para el suelo pero, en la actualidad, se ha generado un desequilibrio entre los nutrientes que la tierra es capaz de absorber y el gran caudal de purines con alta carga de nutrientes a los que se necesita dar salida. El sistema de valorización que se plantea pretende complementar las actuales balsas de almacenamiento de purines y conseguir tratar un mayor caudal de purines de forma controlada hasta alcanzar concentraciones de nutrientes (como nitrógeno y fósforo) dentro de los márgenes legales para verter a tierra. Además, los procesos propuestos en este trabajo para el tratamiento de purines generan subproductos que pueden ser valorizados y generar ingresos adicionales al ganadero.

El sistema de valorización que se plantea ha consistido en la aplicación de dos procesos consecutivos. En primer lugar, la precipitación controlada del mineral estruvita para reducir parte del fósforo y nitrógeno del purín. A continuación, y tras la precipitación de estruvita del purín, este se ha sometido a un proceso de digestión anaerobia. El objetivo de este último proceso ha sido generar una corriente de purín estabilizado y biogás. La estruvita puede venderse como fertilizante, el purín estabilizado puede aplicarse directamente como abono debido a la reducción de las sustancias contaminantes y a partir del biogás se puede generar energía. Todo el tratamiento se ha llevado a cabo experimentalmente en una planta piloto en el laboratorio y se han recogido datos para conocer la eficiencia del sistema de valorización.

Posteriormente, con los resultados de la producción de biogás y estruvita, y con las condiciones de operación seleccionadas para la planta piloto, se ha diseñado una planta industrial para el tratamiento de purines cuyo caudal de residuos es el generado en una granja de 100 cabezas de ganado. Por último, se ha propuesto una distribución en planta y se ha realizado un presupuesto orientativo para la puesta en marcha de dicha instalación.

**Palabras clave:** sistema de valorización, purín, estruvita, tratamiento anaerobio, biogás.

Análisis y caracterización de purines para la obtención de estruvita y biogás

## RESUM

Al present Treball Fi de Grau (TFG) s'ha proposat un sistema de valorització de purins per tal de tractar la problemàtica sobre l'excés de purins generats per la indústria ramadera porcina i l'alt contingut en contaminants que aquests residus contenen. Tradicionalment, els purins s'han aplicat com abonament per al sòl però, en l'actualitat, ha sorgit un desequilibri entre els nutrients que la terra és capaç d'absorbir i el gran caudal de purins amb alta càrrega de nutrients als quals cal donar eixida. El sistema de valorització plantejat vol complimentar les actuals basses d'emmagatzematge de purins i aconseguir tractar un major caudal de purins de manera controlada fins aconseguir concentracions de nutrients (com nitrogen i fòsfor) dins dels marges legals per tal de poder abocar a terra. A més, els processos proposats en aquest treball per al tractament de purins generen subproductes que poden ser valoritzats i generar ingressos addicionals al ramader.

El sistema de valorització que es planteja ha consistit en l'aplicació de dos processos consecutius. En primer lloc, la precipitació del mineral estruvita per tal de reduir part del fòsfor i nitrogen del purí. A continuació, i una vegada s'ha realitzat la precipitació de estruvita al purí, aquest és sotmès a un procés de digestió anaeròbia. L'objectiu d'aquest últim procés és generar una corrent de purí estabilitzat i biogàs. L'estruvita es pot vendre com a fertilitzant, el purí estabilitzat pot aplicar-se directament com abonament degut a la reducció de substàncies contaminants i a partir del biogàs es pot generar energia. Tot el tractament s'ha dut a terme experimentalment en una planta pilot al laboratori i s'han obtingut dades per poder conèixer la eficiència del sistema de valorització.

Posteriorment, amb els resultats de la producció de biogàs i estruvita, i amb les condicions d'operació seleccionades per a la planta pilot, s'ha dissenyat una planta industrial per al tractament de purins el caudal dels quals està generat per 100 caps de bestiar porcí. Per últim, s'ha proposat una distribució en planta i s'ha realitzat un pressupost orientatiu per a la posada en marxa de la instal·lació.

**Paraules clau:** sistema de valorització, purí, estruvita, tractament anaerobi, biogàs.

Análisis y caracterización de purines para la obtención de estruvita y biogás



## **ABSTRACT**

In this Final Project (TFG) has been proposed a swine wastewater treatment to try to solve the problem of the excessive swine wastewater generation and its high pollution. Traditionally, the swine wastewater has been used as soil fertilizer but, nowadays, there is an imbalance between nutrients that the soil can absorb and the large waste flow with high concentration of nutrients that livestock generates. The treatment system developed in this project wants to be a complement of the storage ponds where swine wastewater is usually stored. The goal is to increase the wastewater flow treated with control and to reduce the nutrients concentration until legal limits for direct soil application. Furthermore, the proposed treatments generate products that can be sold.

In this project two processes are applied to wastewater: struvite crystallization and anaerobic digestion. The first one makes a portion of phosphorus and nitrogen removes. And the second one produces a stabilize effluent and biogas. Struvite can be sold as fertilizer, stabilize wastewater can be used as compost because their low pollutant concentration and biogas can be used as renewable energy source. All this processes have been implemented experimentally in a pilot plant in the laboratory with the aim of knowing the efficiency of the treatment system.

Later, with the results of biogas production and struvite, and with the operating conditions selected for the pilot plant, an industrial plant has been designed for the purpose of treating a flow of swine wastewater generated by 100 heads of pigs. Finally, it has proposed a plant distribution and it has made a guidance budget for the industrial plant implementation.

**Keywords:** wastewater treatment, swine wastewater, struvite, anaerobic digestion, biogas.

Análisis y caracterización de purines para la obtención de estruvita y biogás

## ÍNDICE

### Documentos contenidos en el TFG

- I. Memoria
- II. Presupuesto
- III. Planos

### DOCUMENTO I: MEMORIA

1. OBJETIVO .....	1
2. JUSTIFICACIÓN.....	2
3. ANTECEDENTES .....	3
3.1 Situación del sector porcino y generación de purines .....	3
3.2 Composición de los purines.....	4
3.3 Estratificación de los nutrientes en el purín almacenado .....	5
3.4 Contaminación producida por los purines .....	5
3.5 Gestión y tratamiento de purines.....	6
3.6 Tratamiento anaerobio de purines: obtención de biogás.....	9
3.7 Solución al exceso de nitrógeno: precipitación de estruvita.....	11
3.8 Fases de la digestión anaerobia.....	13
3.9 Sulfato reducción en sistemas anaerobios.....	14
3.10 Parámetros ambientales y de operación del reactor anaerobio.....	15
4. DESCRIPCIÓN DEL MONTAJE EXPERIMENTAL .....	19
4.1 Unidad de cristalización.....	19
4.2 Reactor anaerobio .....	20
4.3 Equipo Orsat .....	21
5. MATERIALES Y MÉTODO.....	23
5.1 Pre-tratamiento: filtración .....	23
5.2 Precipitación de la estruvita.....	24
5.3 Digestión anaerobia del purín .....	25
5.4 Caracterización del biogás.....	26
5.5 Caracterización del purín y de las muestras digeridas .....	26
5.5.1 Parámetros analizados a partir de purín sin clarificar .....	27

5.5.2 Parámetros analizados a partir de purín soluble.....	29
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	32
6.1 Caracterización del fango digerido.....	32
6.2 Caracterización del purín y el alimento.....	32
6.3 Análisis del biogás generado.....	34
6.4 Optimización del procedimiento experimental.....	35
6.4.1 Aumento del caudal de alimentación.....	35
6.4.2 Precipitación de sulfato.....	35
6.5 Análisis de las muestras de purín digerido.....	36
6.5.1 Sólidos totales y sólidos totales volátiles.....	36
6.5.2 pH y conductividad.....	37
6.5.3 Nitrógeno amoniacal.....	37
6.5.4 Demanda química de oxígeno total y soluble.....	38
6.5.5 Dureza.....	40
6.5.6 Nitrato.....	40
6.5.7 Nitrógeno total.....	41
6.5.8 Fósforo total.....	42
6.5.9 Sulfato.....	43
6.6 Porcentajes de reducción.....	43
7. DISEÑO DE LA PLANTA A ESCALA INDUSTRIAL.....	46
7.1 Diagrama de bloques.....	46
7.2 Dimensionamiento del reactor anaerobio.....	47
7.3 Dimensionamiento del cristizador de estruvita.....	48
7.4 Dimensionamiento del depósito de homogenización.....	49
7.5 Producción de estruvita.....	49
7.6 Producción de biogás.....	51
7.7 Dimensionamiento del gasómetro.....	51
8. CONCLUSIONES.....	53
9. BIBLIOGRAFÍA.....	54
10. ANEXOS.....	55
10.1 Anexo I: Cálculos.....	55
10.1.1 Tiempo de Retención Hidráulica.....	55
10.1.2 Cantidad de N-NH <sub>4</sub> en las muestras de purín digerido.....	55
10.1.3 Cantidad de MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O necesario para alcanzar la relación Mg/PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> =3,66 para la precipitación de la estruvita.....	55

10.1.4 Valoración del CO <sub>2</sub> y contenido de CO <sub>2</sub> y CH <sub>4</sub> en el biogás .....	56
10.2 Anexo II: Caracterización analítica del purín .....	58
10.2.1 Obtención de purín clarificado .....	58
10.2.2 Determinación de los sólidos totales y volátiles.....	58
10.2.3 Determinación del nitrógeno amoniacal .....	59
10.2.4 Determinación de la Demanda Química de Oxígeno .....	59
10.2.5 Determinación del nitrato .....	60
10.2.6 Determinación de la dureza.....	60
10.2.7 Determinación del fósforo total .....	60
10.2.8 Determinación del nitrógeno total .....	61
10.2.9 Determinación del sulfato .....	61
10.3 Anexo III: Tabla con los resultados experimentales .....	62

## **DOCUMENTO II: PRESUPUESTO**

1. CUADRO DE PRECIOS DESCOMPUESTOS.....	1
1.1 Presupuesto de la instalación.....	1
1.1.1 Pre-tratamiento del purín.....	1
1.1.2 Cristalización estruvita.....	1
1.1.3 Digestión anaerobia.....	3
1.1.4 Almacenamiento del biogás. ....	3
1.2 Presupuesto de mano de obra .....	5
2. PRESUPUESTO TOTAL.....	5
2.1 Presupuesto de ejecución material.....	5
2.2 Presupuesto de ejecución por contrata .....	6
2.3 Presupuesto total .....	6

## **DOCUMENTO III: PLANOS**

1. Diagrama de flujos.
  - 1.1 Diagrama de flujos de la planta industrial.
  - 1.2 Diagrama de flujos del cristalizador de estruvita.
  - 1.3 Diagrama de flujos del reactor anaerobio y gasómetro.
2. Planos.
  - 2.1 Planta de la instalación.

Análisis y caracterización de purines para la obtención de estruvita y biogás

# **DOCUMENTO I:**

# **MEMORIA**

Análisis y caracterización de purines para la obtención de estruvita y biogás



## **1. OBJETIVO**

El objetivo fundamental del presente Trabajo Fin de Grado (TFG) es proponer un sistema de valorización integral de purines. Para ello, se plantea la aplicación de dos tratamientos consecutivos. En primer lugar, la recuperación parcial del nitrógeno y fósforo presentes en el purín mediante la precipitación controlada del mineral estruvita. A continuación, tras la retirada de la estruvita, la digestión anaerobia de los purines con el propósito de estabilizar dichos residuos y generar biogás. Ambos tratamientos se llevarán a cabo experimentalmente en una planta piloto.

Para determinar las condiciones de operación óptimas del tratamiento de valorización de purines, se estudiarán los resultados relativos a la precipitación controlada de estruvita así como la generación de biogás y consumo de nutrientes obtenidos tras la digestión anaerobia.

Además, una vez establecidos los parámetros de operación óptimos, se diseñará una planta a escala industrial de tratamiento de purines. La planta se situará en una explotación ganadera cuyo caudal de residuos está generado por 100 cabezas porcinas.

## 2. JUSTIFICACIÓN

Anteriormente, los residuos procedentes de la ganadería se han utilizado como abono para mejorar las propiedades del suelo. Sin embargo, el notable aumento de explotaciones ganaderas intensivas junto con el alto poder contaminante de los purines ha generado importantes problemas medioambientales. Por ello, es necesaria la investigación y el desarrollo de nuevos métodos de tratamiento de purines que permitan gestionar dichos residuos de un modo sostenible técnica, económica y medioambientalmente.

Los residuos de origen porcino, además, presentan una composición química susceptible de generar problemas operacionales en las plantas de tratamiento. El contenido en fósforo disuelto en los purines puede precipitar y, como consecuencia, obturar tuberías y equipos generando gastos adicionales de mantenimiento y alteraciones en el normal funcionamiento de la granja. La forma más habitual en que precipita el fósforo en presencia de magnesio y amonio, es la estruvita, un mineral que puede aplicarse como fertilizante de forma directa sobre el suelo o venderse como materia prima a productores de fertilizantes.

Por otra parte, el tratamiento anaerobio de los purines produce de forma natural una fracción gaseosa con alto contenido en metano (hidrocarburo a partir del cual generar energía) y un efluente líquido reutilizable como compost.

El presente Trabajo Fin de Grado pretende aunar los beneficios de la precipitación de la estruvita y la digestión anaerobia de purines en una planta de tratamientos que no sólo ayude a disminuir el caudal de vertido de purines y los problemas por contaminación que conllevan, sino que revalorice dichas deyecciones en subproductos que supongan una fuente de ingresos adicional para el ganadero.

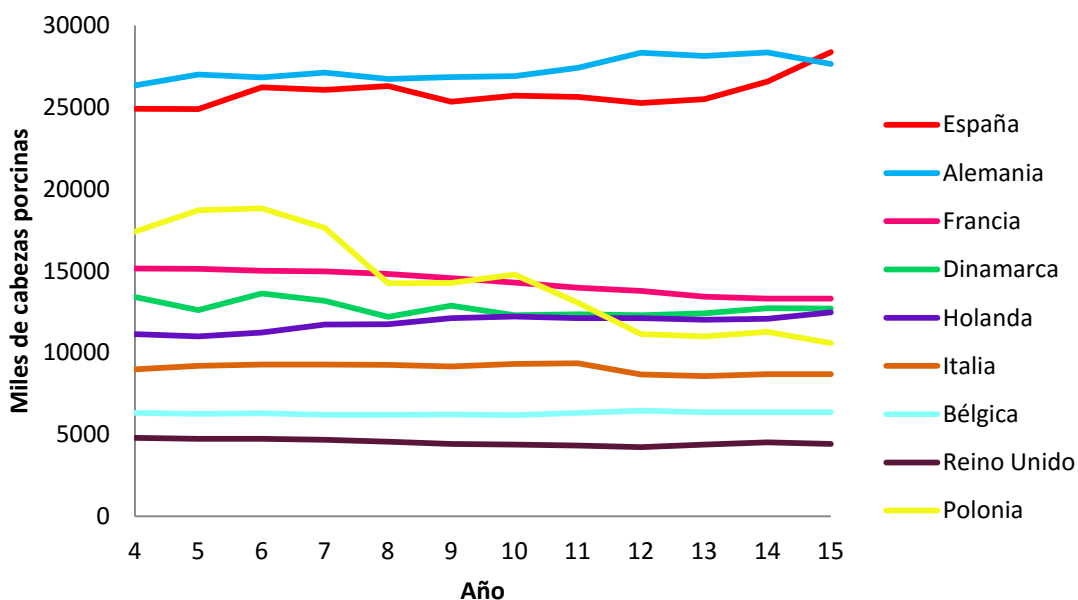
Además, la elaboración de este trabajo representa la última etapa de formación del graduado. Permite al estudiante demostrar en un proyecto original que ha alcanzado un nivel adecuado en las habilidades propias de la profesión de Ingeniero Químico y aplicar las múltiples competencias adquiridas, en el caso particular de este TFG:

- Proponer el diseño de equipos y procesos específicos de la Industria Química.
- Demostrar capacidad para la realización de un trabajo individual que deberá ser defendido ante un tribunal universitario.
- Aplicar conocimientos para la realización de mediciones, cálculos y valoraciones.
- Saber gestionar la información procedente de diversas fuentes y clasificar recursos bibliográficos.

### 3. ANTECEDENTES

#### 3.1 Situación del sector porcino y generación de purines

La industria porcina española ha experimentado un importante crecimiento durante las últimas cuatro décadas. En el año 1970, el número de cabezas de ganado porcino era de 7,6 millones y, en la actualidad, se han superado los 28,3 millones (MAGAMA, Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 2015). En 2015, España registró por primera vez el mayor censo porcino de la Unión Europea por delante de Alemania, cuya cabaña porcina fue de 27,7 millones de individuos, la más baja desde 2011 (DESTATIS, Oficina Federal de Estadística de Alemania, 2015). A nivel mundial y tras desbancar a Alemania, España se ha convertido en la tercera potencia productora después de China (475,9 millones de cabezas) y Estados Unidos (68,3 millones de cabezas). La Figura 1 muestra el censo porcino en la Unión Europea.



**Figura 1.** Censo porcino en países de la Unión Europea (Fuente: Eurostat, 2015).

Este incremento de la capacidad productiva trae consigo nuevos desafíos en relación a la seguridad alimentaria, bienestar animal y dificultades en la gestión de subproductos y residuos. Anualmente se generan en España unos 50 millones de toneladas de purines, lo que corresponde a una media de 5 litros de purín por animal y día, de los cuales apenas un pequeño porcentaje se trata. Convencionalmente, los purines se almacenan en balsas para su posterior aplicación directa como abono, pero esta práctica no es segura ni eficiente.

### 3.2 Composición de los purines

Los purines porcinos son los residuos orgánicos fermentados o capaces de fermentar que se generan en las granjas y que provocan un gran impacto ambiental. Están formados por dos fases: una líquida y otra sólida. Por una parte, la fase líquida está constituida por la orina del animal y el agua de lavado y, por otra parte, la fase sólida la componen los excrementos animales, restos de alimentos y el material vegetal fibroso que cubre el suelo.

Es habitual en las granjas intensivas el uso de agua a presión para arrastrar las deyecciones animales. Esta práctica genera grandes volúmenes de purín con gran contenido en agua. Las granjas intensivas son aquellas en donde los animales están cercados y cuyas condiciones de luz, temperatura y humedad están controladas con el fin de aumentar la producción.

Con respecto a la composición química del purín, debemos destacar que varía en función de las particularidades de cada explotación ganadera: categoría del animal, tipo de alimentación, estructura de la granja, sistema de limpieza, etc. Otros factores que influyen en la variabilidad de la composición del purín son la época del año o las aguas pluviales. Estas últimas aumentan el contenido en agua de los purines almacenados en balsas y alteran la distribución de los nutrientes de dicho purín. Sin embargo, existen unas características comunes a todos los purines: un contenido en agua de hasta el 90%, una reducida concentración de materia orgánica, una baja relación C/N (bajo contenido en materia orgánica y alto contenido en nitrógeno amoniacal), una concentración elevada de macro y micronutrientes (esenciales en el crecimiento de microorganismos anaerobios) y una capacidad tampón (Angelidaki, I., 1997). Es decir, tiene la capacidad de mantener el pH frente a la adición de pequeñas cantidades de ácidos o bases fuertes. En la Tabla 1 se resume la composición química de los purines.

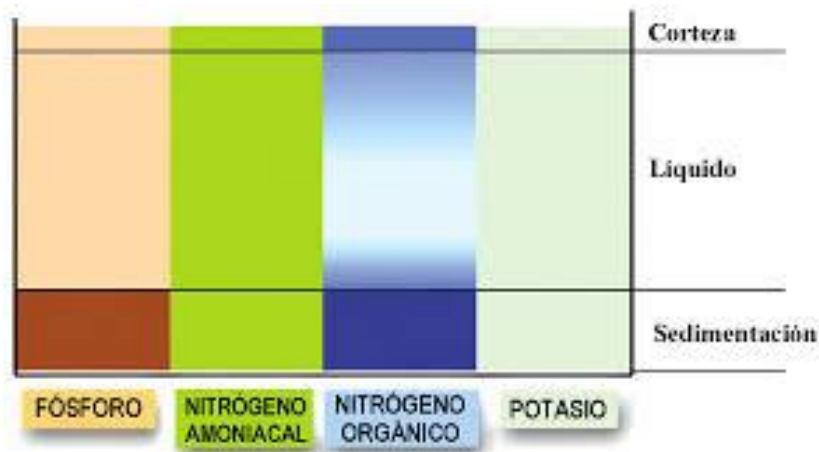
**Tabla 1.** Composición química de los purines (Fuente: IDEA. BESEL, S.A).

Parámetro	Unidades	Mínimo	Máximo	Media
Sólidos totales (ST)	g/kg	13,68	169	62,16
Sólidos totales volátiles (STV)	g/kg	6,45	121,34	42,33
Porcentaje STV/ST	%	46	76	65
Demanda química de oxígeno (DQO)	g/kg	8,15	191,23	73,02
Nitrógeno total Kjeldhal (NTK)	g/kg	2,03	10,24	5,98
Nitrógeno amoniacal (N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	g/kg	1,65	7,99	4,54
Nitrógeno orgánico (Norg)	g/kg	0,4	3,67	1,54
Porcentaje N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /NTK	%	57	93	75
Fósforo (P)	g/kg	0,09	6,57	1,38
Potasio (K)	g/kg	1,61	7,82	4,83
Cobre (Cu)	mg/kg	9	192	40
Zinc (Zn)	mg/kg	7	131	66

### 3.3 Estratificación de los nutrientes en el purín almacenado

En las balsas de almacenamiento de purines se origina un proceso de sedimentación de nutrientes que se acumulan en capas. A continuación, se describen los tres niveles de estratificación ordenados de mayor a menor profundidad. En la Figura 2, se muestra gráficamente la distribución de nutrientes en cada uno de los niveles.

- El nivel inferior está formado por el material más denso, que sedimenta creando una capa rica en fósforo y nitrógeno.
- El nivel intermedio está formado por una fracción líquida que contiene, principalmente, nitrógeno amoniacal y potasio.
- Por último, el nivel superior es una costra constituida por material celuloso y nitrógeno.



**Figura 2.** Distribución de nutrientes en los diferentes niveles de estratificación del purín.

### 3.4 Contaminación producida por los purines

El uso directo del purín como abono orgánico trae consigo problemas de contaminación del suelo, agua y aire. Las principales consecuencias del uso directo de purines sobre el suelo son:

- La formación de malos olores y emisión de amoníaco y metano por el almacenamiento de grandes volúmenes de purín en balsas impermeabilizadas. Estos gases contribuyen al efecto invernadero. El metano produce un efecto invernadero hasta 20 veces superior al del CO<sub>2</sub>.
- La oxidación del nitrógeno en nitrato, un anión que no es retenido por el suelo y que puede contaminar acuíferos y aguas superficiales. La Organización Mundial de la Salud (OMS) no recomienda el consumo de agua con una concentración mayor a 25 miligramos de nitrato por litro. La normativa europea, en cambio, permite el consumo con una concentración de hasta 50 mg/l.
- La dispersión de microorganismos patógenos para la salud humana.

- La infiltración de nitratos, fosfatos y otros compuestos en aguas subterráneas que tienen como consecuencia la eutrofización, es decir, un exceso de nutrientes que conlleva el cambio de la composición del suelo y la sustitución de unas especies vegetales por otras.
- La acumulación en el suelo de metales pesados como Cobre y Zinc. Los metales son introducidos en la dieta del cerdo y, aunque una pequeña cantidad es requerida para el desarrollo de las plantas, altas concentraciones son fitotóxicas, es decir, pueden producir daños en las especies vegetales.

En la Figura 3, se observan diferentes máquinas para la aplicación de purín sobre el terreno:



**Figura 3.** Esparcidor de purines (izq. Fuente: Durán Maquinaria Agrícola, S.L.) y aplicador de purines (der. Fuente: Talleres Gili 98).

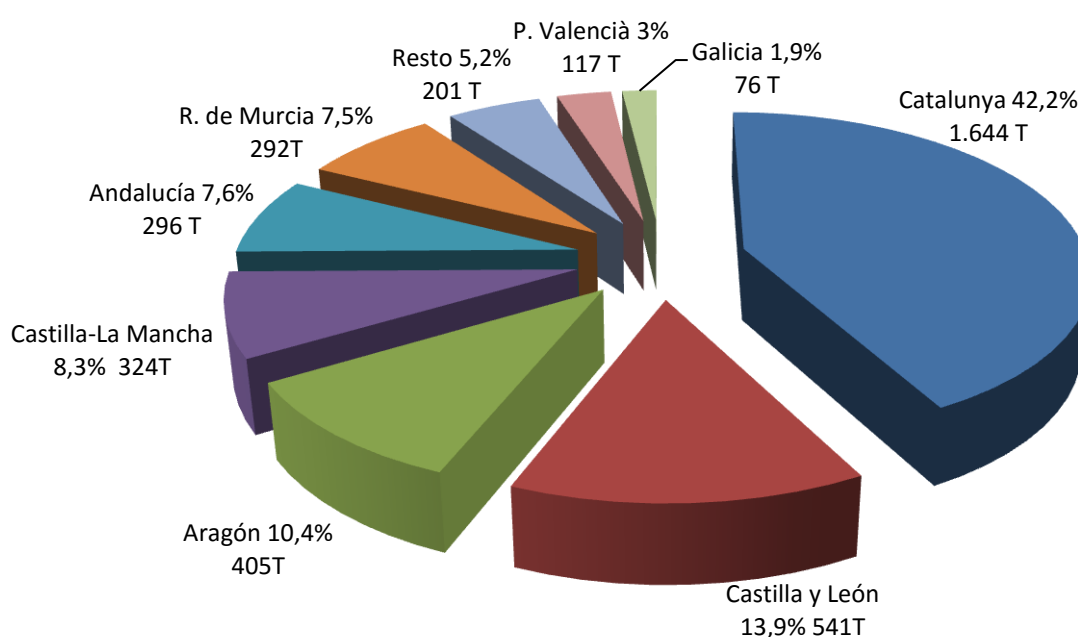
Por los problemas mencionados anteriormente, las Administraciones se vieron obligadas a endurecer la normativa medioambiental en relación a la gestión de residuos porcinos influyendo en algunos casos en las formas de explotación. Cabe destacar la Directiva europea 91/676/CE relativa a la protección de aguas contra la contaminación producida por los nitratos utilizados en la agricultura. Aunque no toda esta contaminación corresponde a la industria porcina, sí que es una de las más contaminantes. En esta misma Directiva se introdujo el concepto de Zona Vulnerable, es decir, área identificada como contaminante de masas de agua ya contaminadas por nitratos o que lo estarán si no se aplican medidas preventivas.

Como respuesta a la Directiva Comunitaria, el Estado Español se vio obligado a aprobar el Real Decreto 261/1996, completado por el RD 324/2000, RD Ley 9/2000 y la Ley 16/2002, que incide en las grandes explotaciones. Además, las Comunidades Autónomas tienen la capacidad de endurecer dichas normativas.

### **3.5 Gestión y tratamiento de purines**

Principalmente, las explotaciones porcinas en España se concentran en Cataluña (42,2%), Aragón (10,4%) y Castilla y León (13,9%), las cuales abarcan el 66,5% de la producción total de carne de cerdo en España (MAGRAMA, 2015). La Comunidad Valenciana, por ejemplo, sólo

representa el 3% de dicha producción. Debido a la distribución geográfica desigual del sector, las zonas con mayor densidad de producción se enfrentan al problema de la falta de tierra agrícola donde abocar los purines conforme a la normativa vigente. Además, como consecuencia de la actuación descontrolada de algunas granjas, parte del terreno disponible actualmente no es apto para recibir purín al ser declarado Zona Vulnerable. Éste es el motivo por el cual se han producido deslocalizaciones a comunidades autónomas con normativas más permisivas y con mayor extensión de tierras donde aplicar los purines, así como la creación de falsas explotaciones menores que en realidad son sólo una con la intención de eludir la normativa más restrictiva de las grandes explotaciones. El número total de explotaciones porcinas registradas a diciembre de 2015 en España es de 87.533. La Figura 4 permite intuir con más facilidad la distribución desigual de producción de carne porcina en España.



**Figura 4.** Distribución de la producción de la carne de cerdo por comunidades autónomas en porcentajes y toneladas en el año 2015 (Fuente: Magrama, 2015).

Así pues, ¿cómo se deben gestionar correctamente los purines? La problemática puede convertirse en oportunidad si se recurre a la tecnología para valorizar las deyecciones. A continuación, se comentan brevemente algunos de los tratamientos que se están aplicando en la actualidad, así como las ventajas e inconvenientes que cada uno presenta:

- En granjas pequeñas, se usa tradicionalmente el sistema de balsas impermeabilizadas (ver Figura 5) en las que se evapora el agua de forma natural para aplicar directamente sobre el terreno el estiércol pastoso. Esta opción es la más económica, pero no elimina el problema de olores ni el exceso de nutrientes. Es sostenible si el vínculo entre ganadería y agricultura están en equilibrio, es decir, si la aplicación del purín como compost se realiza en las cantidades por unidad de superficie y año adecuadas.

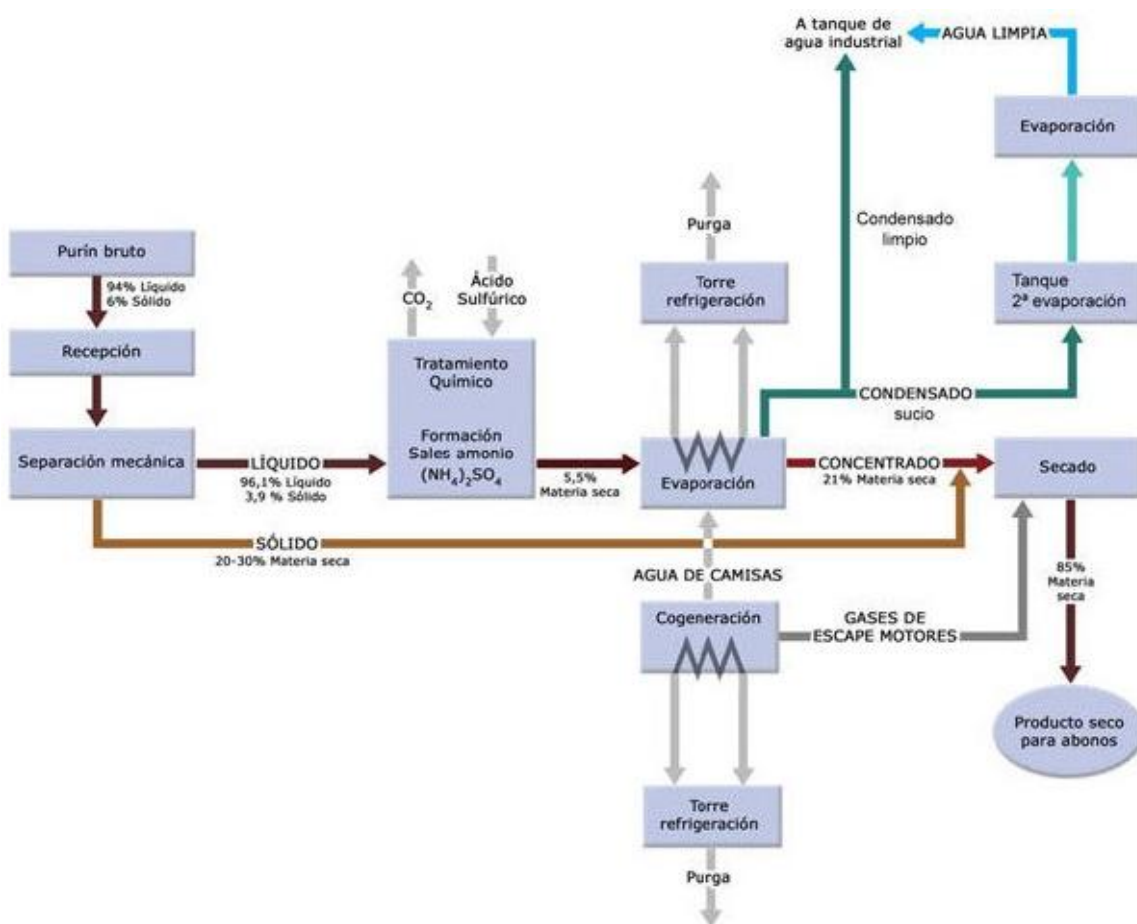


**Figura 5.** Balsa de almacenamiento de purines de una granja porcina ubicada en Requena en la provincia de Valencia.

- Para granjas de mayor volumen, un tratamiento tradicional consiste en separar mecánicamente la fase sólida de la líquida. El líquido se usa en riego y el sólido se somete a una etapa de compostaje para abonar después la tierra. De esta forma, se permite un aprovechamiento adecuado del purín pero de nuevo no elimina el problema del nitrógeno y los malos olores. Para suplir el problema de la baja relación C/N (carbono/nitrógeno) se suele recurrir a la co-digestión, es decir, la digestión conjunta de purines y residuos de la industria agroalimentaria. En ese caso, el inconveniente es el coste que le supone a la granja aportar biomasa del exterior.
- Otra opción que permite reducir la concentración de nutrientes y con ello eliminar el exceso de nitrógeno es el tratamiento biológico aerobio. Este sistema se divide en tres fases: separación sólido/líquido, tratamiento físico-químico (coagulación, floculación y decantación) y tratamiento biológico con aireación. A pesar de que este tratamiento es técnicamente eficaz, no se ha implantado de forma generalizada por los elevados costes de la instalación y la dificultad de explotación.
- Actualmente, la opción de gestión de purines más extendida en España es el secado térmico. Este tratamiento se lleva a cabo en plantas de cogeneración. Tal y como se muestra en el diagrama de flujos de la Figura 6, el funcionamiento se basa en la quema de gas natural para deshidratar el purín y con el calor de la combustión se genera electricidad. Esta opción es técnicamente eficaz pero económicamente inviable debido a los siguientes problemas logísticos:
  - Transporte de grandes volúmenes de purín hasta la planta de cogeneración.
  - Acceso de la instalación a una red de distribución de gas natural y una red de evacuación de electricidad.
  - Dependencia financiera respecto de la política energética y sus bonificaciones a la energía (kW·h) producida por cogeneración.
  - Rentabilidad sujeta al precio de la electricidad y el gas natural.



- Paradoja de dar salida al problema medioambiental de los purines mediante la quema de un combustible fósil.



**Figura 6.** Diagrama de flujo de una planta de secado térmico y cogeneración. (Fuente: sitio web empresa EDP).

Por lo tanto, ¿por qué el secado térmico es el tratamiento más extendido en nuestro país?, ¿no hay ninguna alternativa que permita gestionar y valorizar los purines de un modo sostenible desde el punto de vista energético, económico y medioambiental? La respuesta a la primera cuestión trasciende del ámbito tecnológico al político y economicista. Sin embargo, sí que existe una opción energéticamente sostenible y con gran potencial de desarrollo: las plantas de generación de biogás.

### 3.6 Tratamiento anaerobio de purines: obtención de biogás

En las plantas de biogás se lleva a cabo la digestión anaerobia de los purines. Este proceso bioquímico transforma la materia orgánica en biogás y digestato debido a la acción de familias microbianas en ausencia de oxígeno. Esta alternativa admite residuos de elevada cantidad en agua, lo que lo convierte en un método idóneo para el tratamiento de purines.

El biogás es la fracción gaseosa que se extrae del digestor anaerobio. Está principalmente compuesto por metano (CH<sub>4</sub>) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), por lo que su aprovechamiento supone una fuente renovable de energía y una reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero. El CH<sub>4</sub> tiene un poder calorífico de 5.500 kcal/Nm<sup>3</sup> (6,4 kWh/Nm<sup>3</sup>), por lo que el biogás se usa habitualmente para generar energía térmica en calderas o energía eléctrica en motores estacionarios. También se puede utilizar para producir gas de síntesis (CO y H<sub>2</sub>), empleado en la obtención de combustibles sintéticos mediante el proceso Fischer-Tropsch.

**Tabla 2.** Composición química del biogás.

<b>Componente</b>	<b>Cantidad</b>
<b>Metano</b>	50-80%
<b>Dióxido de carbono</b>	20-50%
<b>Sulfuro de hidrógeno</b>	100-4.000 ppm
<b>Otros gases (H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O)</b>	1-5%

El digestato es una mezcla de la fracción sólida y líquida que se obtiene tras el tratamiento anaerobio del purín y que conforma un fango digerido y estabilizado de color negruzco. La estabilización tiene por objetivo reducir la presencia de microorganismos patógenos y los malos olores, por lo que dicho fango puede utilizarse directamente como abono en la agricultura. También, se puede separar la fase sólida de la líquida y los sólidos secos ser utilizados como fertilizante.

A pesar de los diferentes beneficios que a priori puede tener la técnica de la digestión anaerobia, existen algunos inconvenientes. A continuación, se mencionan los principales inconvenientes así como las posibles soluciones que se pueden aplicar:

La baja relación C/N de los purines supone una baja producción de biogás, por lo que la instalación de una planta individual de biogás puede no resultar rentable. Sin embargo, la co-digestión de purines con otros residuos agroindustriales (con una mayor relación C/N) puede generar suficiente biogás como para crear grandes instalaciones que acojan los purines y residuos orgánicos por zonas geográficas (ver Figura 7). Una gestión de residuos centralizada por regiones puede ser viable económicamente y suponer un beneficio social y medioambiental. En cualquier caso, el tratamiento anaerobio de residuos se debe pensar como solución a un problema medioambiental y no exclusivamente como beneficio económico.

Para llevar a cabo un plan tan ambicioso de gestión de residuos se necesitaría una mayor complicidad entre los agentes políticos, centros de I+D+i y el propio sector agropecuario. Por ello, como alternativa a las grandes plantas de biogás, se debe contemplar la opción de instalar de forma individual en cada explotación porcina pequeños digestores anaerobios que se conviertan en una fuente de autoabastecimiento energético de la granja. De esta forma, se podría generar la energía térmica necesaria para mantener el digestor anaerobio trabajando a su temperatura óptima, y se podría generar electricidad para ahorrar en los costes de la explotación porcina.

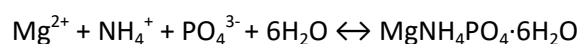


**Figura 7.** Planta de co-digestión anaerobia anexa a un complejo dedicado al compostaje. Está situada en la provincia de Zaragoza. (Fuente: Sitio web empresa Ecobiogas).

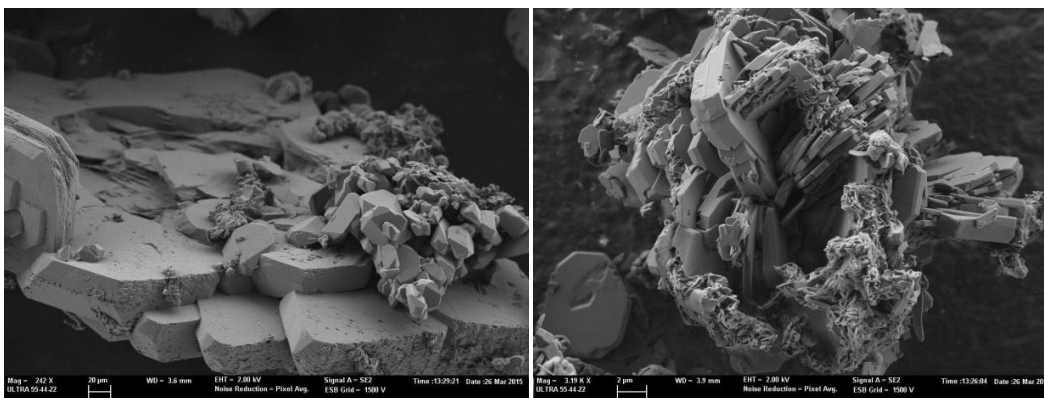
Una vez más, en este método individualizado de digestión de purines surge el inconveniente del alto contenido en nitrógeno del digestato. La digestión anaerobia por sí misma no reduce de forma significativa la concentración de nitrógeno y fósforo y, como consecuencia, su uso como abono puede verse limitado a causa de los problemas que conlleva el exceso de nitrógeno en la tierra. El presente TFG acoge la solución a dicho problema: se plantea la precipitación del nitrógeno y el fósforo en forma de estruvita antes del proceso de digestión.

### **3.7 Solución al exceso de nitrógeno: precipitación de estruvita**

La estruvita o fosfato de magnesio y amonio hexahidratado es un mineral fosfato blanquecino de estructura ortoromboédrica. Se forma en dos etapas (formación de núcleos y crecimiento de los cristales) por la combinación de magnesio, fosfato y amonio en iguales cantidades molares. La fórmula de reacción es la siguiente:



En la Figura 8, se observan microfotografías de estruvita precipitada y purificada en los laboratorios de la Universitat Politècnica de València (UPV). La estruvita de la imagen de la derecha se ha sometido a menos ciclos de purificación, por ello, es posible diferenciar restos de purín sobre los cristales.



**Figura 8.** Microfotografías de estruvita precipitada y purificada.

La cristalización es un método de purificación de sustancias sólidas que consigue separar los componentes de una disolución. Un soluto debe encontrarse en condiciones de sobresaturación para poder precipitar. Existen tres modos en que se puede conseguir una disolución sobresaturada: por evaporación de parte del disolvente, por enfriamiento (la solubilidad de las sustancias disminuye con la temperatura) y por la utilización de agregados.

Para conseguir precipitar la estruvita del efluente de purín, se deben controlar los siguientes parámetros: pH, relación molar  $Mg^{2+}/PO_4^{3-}$  y temperatura. Además, los modelos de predicción de formación de la estruvita están basados en el equilibrio químico, precipitando la sal cuando las concentraciones de  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$  y  $PO_4^{3-}$  superan el producto de solubilidad. Tras la cristalización, la estruvita se puede disolver y cristalizar de nuevo tantas veces como sean necesarias para eliminar las posibles trazas de purín y purificarla antes de ser usada como fertilizante. Su venta puede suponer una elevada fuente de ingresos debido al alto coste que presenta este fertilizante.

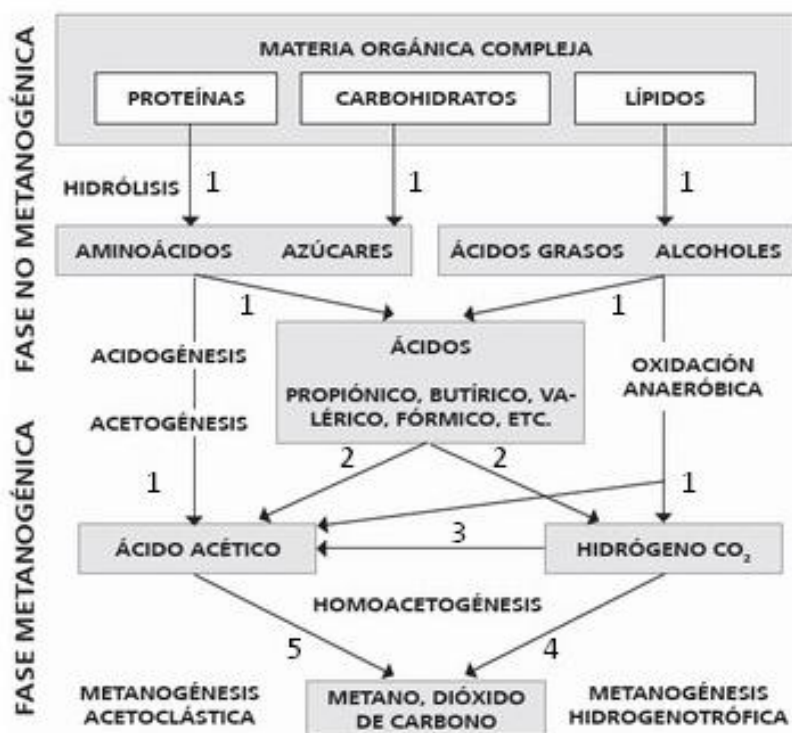
Los fertilizantes incrementan el contenido de nutrientes en el suelo para estimular el crecimiento de las plantas, de modo que aumentan el rendimiento de las cosechas y son un elemento fundamental en el reto de la alimentación de una población mundial creciente. La estruvita puede ser usada como fertilizante por su contenido en nitrógeno y fósforo, considerados nutrientes primarios. Además, la precipitación de la estruvita permite la administración sostenible de un recurso natural limitado como el fosfato.

Las propiedades que hacen de la estruvita un buen fertilizante son: su lenta liberación de nutrientes, permitiendo el equilibrio entre las necesidades de la planta y la cantidad de nutrientes disponibles evitando la nitrificación del suelo; su baja concentración en metales pesados en relación a los fertilizantes obtenidos a partir de roca fosfórica; así como la capacidad de enriquecer grandes superficies de terreno con pequeñas cantidades de dicho mineral.

### 3.8 Fases de la digestión anaerobia

Para poder analizar y justificar los resultados del presente TFG, es imprescindible conocer con un poco más de detalle el proceso de digestión anaerobia. La fermentación anaerobia está caracterizada por la existencia de cuatro fases secuenciales y diferenciadas de transformación del sustrato: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis. En cada una de estas etapas intervienen diversos grupos de bacterias facultativas (pueden desarrollarse tanto en presencia como en ausencia de oxígeno), o bacterias anaerobias estrictas (para crecer necesitan una atmósfera sin oxígeno). Estas poblaciones están compuestas por seres con diferentes velocidades de crecimiento y diferentes sensibilidades a cada compuesto intermedio, por lo que el equilibrio entre fases es fácilmente alterable cuando una sustancia actúa como inhibidor y no permite el desarrollo de alguna población. Por ello, cada etapa presenta diferentes velocidades de reacción según la composición del sustrato. En el caso de los purines de origen porcino, la etapa limitante del proceso (la etapa más lenta) es la de metanogénesis. Una estrategia para acelerar la velocidad de producción de biogás es aplicar un diseño que permita una elevada concentración de microorganismos acetogénicos y metanogénicos en el reactor.

En la Figura 9, se muestra esquemáticamente las distintas fases de la digestión anaerobia, los microorganismos que intervienen en cada una de ellas y los productos intermedios generados.



**Figura 9.** Fases de la fermentación y poblaciones de microorganismos: 1) Bacterias hidrofílicas-acidogénicas; 2) Bacterias acetogénicas; 3) Bacterias homoacetogénicas; 4) Bacterias metanogénicas hidrófilas; 5) Bacterias metanogénicas acetoclásticas (Fuente: Batstone et al., 2002).

La hidrólisis de moléculas complejas como proteínas, lípidos y carbohidratos, se lleva a cabo por la acción de enzimas extracelulares producidas por microorganismos hidrolíticos. A través de este proceso se obtienen los sustratos orgánicos para la digestión anaerobia.

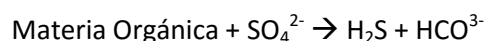
Durante la etapa acidogénica se produce la fermentación de las moléculas orgánicas solubles en compuestos como el ácido acético, fórmico y H<sub>2</sub>, que pueden ser digeridos directamente por las bacterias metanogénicas. Las bacterias acidogénicas también generan otros compuestos orgánicos más reducidos (etanol y ácidos grasos volátiles como valeriato, butirato, propianato, etc.) que tienen que ser oxidados por bacterias acetogénicas.

Las reacciones de la etapa acetogénica tienen variaciones de la energía libre de Gibbs positivas ( $\Delta G > 0$ ), es decir, no se producen de forma espontánea. Sin embargo, a presiones parciales de H<sub>2</sub> bajas, las reacciones pasan a ser termodinámicamente favorables y se permite la transformación del etanol, algunos compuestos aromáticos y los AGV (Ácidos Grasos Volátiles) en acetato y H<sub>2</sub>.

Por último, las bacterias metanogénicas completan el proceso de digestión anaerobia mediante la síntesis de metano a partir de acetato, metanol, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> y algunas metilaminas. Puesto que los microorganismos metanogénicos consumen H<sub>2</sub> como sustrato, permiten bajas presiones parciales de hidrógeno y evitan que actúen como inhibidores de las bacterias acetogénicas (Martí, N., 2006).

### **3.9 Sulfato reducción en sistemas anaerobios**

El proceso de sulfato reducción consiste en la reducción del sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) presente en el purín a sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) mediante la participación de bacterias sulfato reductoras (BSR). Esta reacción sucede paralelamente a la proceso de degradación anaerobia de materia orgánica descrito en el apartado anterior (*3.8 Fases de la digestión anaerobia*).



Esta reacción compite por los sustratos comunes a la reacción de metanogénesis. En la Figura 10, se observa la competición entre las bacterias metanogénicas y acetogénicas con las bacterias sulfato reductoras, lo que no significa que la reacción de metanogénesis y sulfato reducción sean excluyentes. El metanol y las aminas metiladas, por ejemplo, son sustratos a partir de los cuales se genera metano y por los que las BSR presentan poca afinidad. Sin embargo, la presencia de sulfato en los purines favorece la reacción de sulfato reducción y como consecuencia, la cantidad de CH<sub>4</sub> generado disminuye.

Los problemas ocasionados por la sulfato reducción en el interior de los digestores anaerobios son (Elferink, 1994):

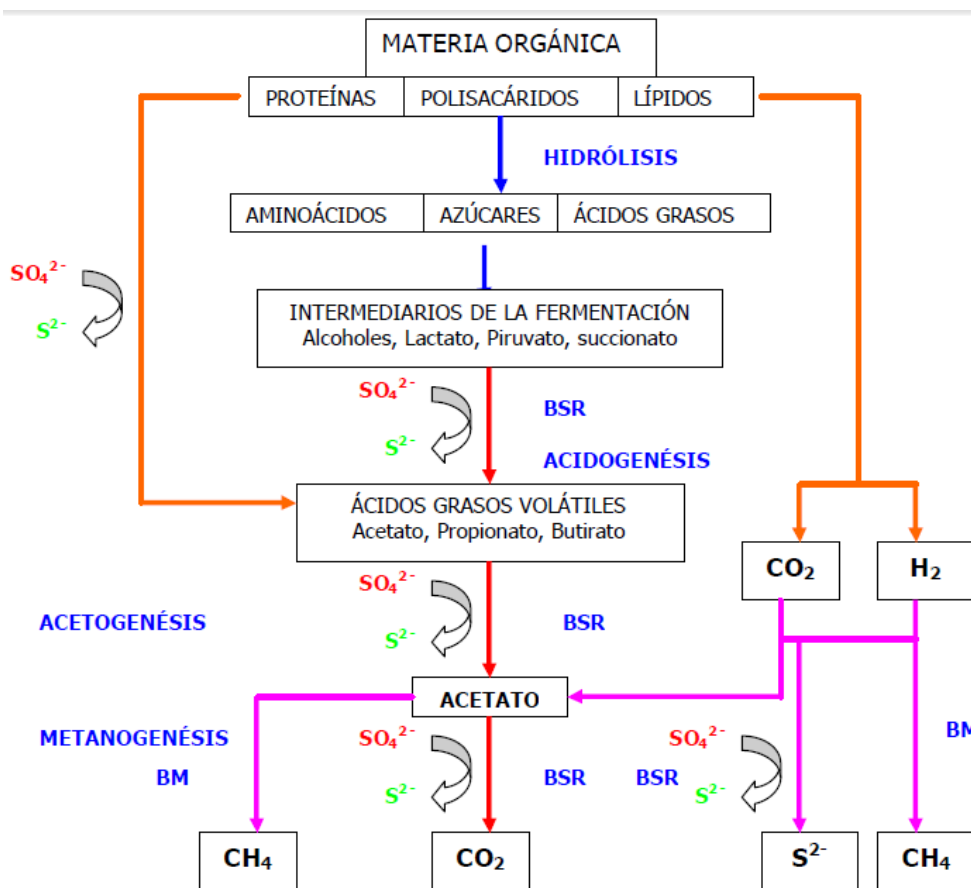
- Inhibición del crecimiento de las bacterias metanogénicas (BM) responsables de transformar el CO<sub>2</sub> en CH<sub>4</sub> debido a la presencia en el medio de sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S).

## Análisis y caracterización de purines para la obtención de estruvita y biogás

- Competición por el sustrato entre las bacterias sulfato reductoras (BSR) y las bacterias metanogénicas (BM) que, en consecuencia, provoca la disminución de metano generado.
- Toxicidad, corrosión y malos olores debido a la presencia de  $H_2S$ .

No obstante, la sulfato reducción puede contribuir beneficiosamente en algunos parámetros y resultar una opción viable en el tratamiento de contaminantes (Elferink, 1994):

- Contribuye a mantener bajo el potencial redox de un sistema. Ambientes con un bajo potencial redox son necesario para el buen funcionamiento de procesos anaerobios.
- La sulfato reducción es un proceso biológico para la reducción de sulfatos.
- Generación de complejos metal- $S^{2-}$  de baja solubilidad. Esta propiedad puede permitir la eliminación por precipitación de metales pesados como el Co, Ni, Pb y Zn.



**Figura 10.** Sulfato reducción en la degradación de la materia orgánica (Gibson, 1990).

### 3.10 Parámetros ambientales y de operación del reactor anaerobio

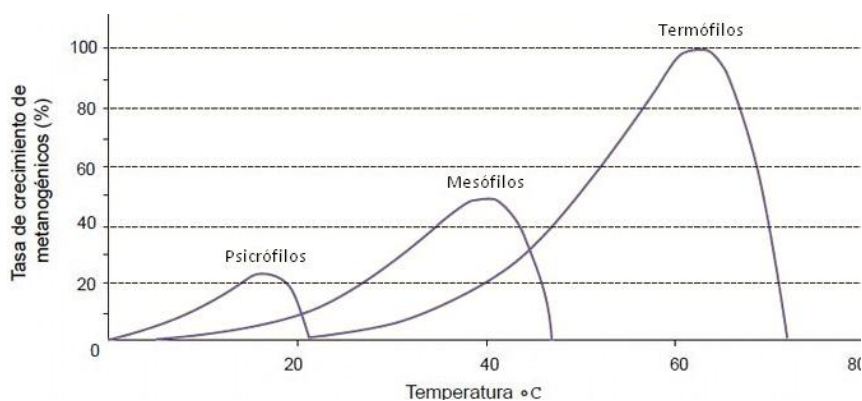
Para poner en marcha un reactor anaerobio es necesario tener en cuenta algunos parámetros ambientales y fijar parámetros de diseño que permitan un buen desarrollo y equilibrio entre las fases de la digestión anaerobia.

Los parámetros ambientales son:

- pH. En cada fase los microorganismos presentan una máxima actividad para un pH diferente. Sin embargo, un pH constante cercano a la neutralidad permite un buen crecimiento de las diferentes familias bacterianas. En la etapa de fermentación, se puede producir un desequilibrio entre la producción y consumo de ácidos grasos volátiles. La acumulación de dichos ácidos puede provocar un descenso del pH, perjudicando especialmente a las bacterias metanogénicas, que inhiben su crecimiento a pH ácidos. Por ello, en ocasiones hay que regular el pH desde el exterior.
- Alcalinidad superior a 1,5 g  $\text{CaCO}_3/\text{L}$  (entre 2 y 3 g  $\text{CaCO}_3/\text{L}$  es suficiente) para asegurar la capacidad tampón y permitir una regulación permanente del pH. Normalmente los purines tienen una alta alcalinidad que mantiene el control del pH.
- Potencial redox con valores inferiores a -350 mV que aseguren un ambiente fuertemente reductor necesario para el desarrollo de poblaciones anaerobias estrictas. Los microorganismos anaerobios requieren valores de redox negativos (menor cantidad de formas oxidantes) para garantizar la ausencia de  $\text{O}_2$  en el interior del reactor.
- Suficientes nutrientes para el desarrollo de los microorganismos. Los principales nutrientes necesarios son el carbono, el nitrógeno y el fósforo. También son necesarios algunos elementos minerales a nivel de traza como el azufre, el potasio, el sodio, el calcio, el magnesio y el hierro. En general, los purines de origen porcino presentan altas concentraciones de macro y micronutrientes.
- Bajas concentraciones de tóxicos e inhibidores como metales pesados, detergentes y antibióticos. Otros inhibidores pueden generarse durante el proceso de digestión y desestabilizar por completo el proceso fermentativo, como por ejemplo: los ácidos grasos volátiles, el ácido sulfhídrico y el amoníaco libre.

Los parámetros operacionales de los reactores de digestión anaerobia son:

- Temperatura ( $T^a$ ). Puede operarse en tres rangos diferentes: psicrófilo ( $T^a$  ambiente, por debajo de los  $20^\circ\text{C}$ ), mesófilo ( $T^a$  entre  $30$  y  $40^\circ\text{C}$ ) o termófilo ( $T^a$  mayor de  $40^\circ\text{C}$ ). Con el aumento de la temperatura, se aumenta la velocidad de crecimiento de las bacterias, tal y como muestra la Figura 11. Como consecuencia del mayor crecimiento de los microorganismos, la velocidad de producción de biogás es mayor y disminuyen los tiempos de retención.



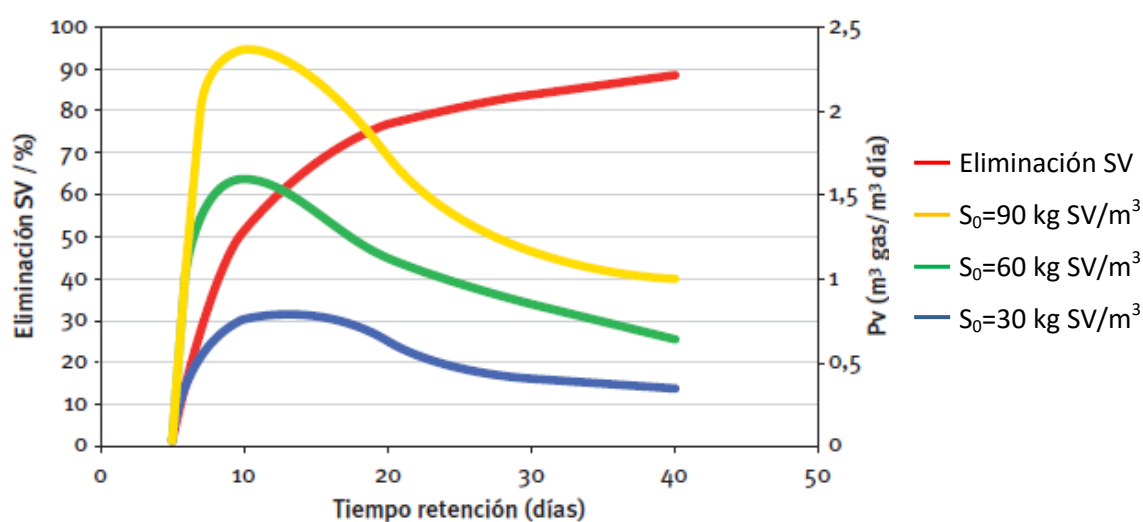
**Figura 11.** Tasa de crecimiento relativo de microorganismos.



Además, una alta temperatura asegura la destrucción de patógenos, semillas, huevos y larvas. Sin embargo, un sistema funcionando en el rango termófilo de temperatura conlleva un mayor control del proceso por el efecto inhibitorio que algunos compuestos presentan a altas temperaturas, como por ejemplo, el nitrógeno amoniacal o los ácidos grasos de cadena larga.

La temperatura también actúa sobre propiedades físico-químicas. Por ejemplo, al aumentar la temperatura disminuye la solubilidad de los gases. Este efecto es beneficioso en el caso de los gases  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ , porque diluidos en el purín actúan como inhibidores de los microorganismos. Por otra parte, la solubilidad de las sales aumenta con la temperatura facilitando el acceso de los microorganismos a la materia prima y aumentando la velocidad del proceso. Por último, un aumento de la temperatura disminuye la viscosidad del purín, lo que implica una agitación menos intensa.

- Agitación continua para homogeneizar la materia orgánica del digestor y favorecer la transferencia de sustrato a las familias de bacterias. La agitación también es importante para garantizar una temperatura homogénea y evitar la estratificación térmica, sin variaciones bruscas que provoquen la desestabilización de las fases del proceso. Una agitación correcta debe prevenir la formación de espumas (comunes en el tratamiento de purines), la sedimentación en el reactor o la formación de espacios muertos que reduzcan el volumen efectivo del digestor generando caminos preferentes.
- Tiempo de Retención Hidráulica (TRH). Es el coeficiente entre el volumen de digestor y el caudal de tratamiento. Indica el tiempo medio en que la mezcla de los purines introducida al digestor permanece sometida a la digestión anaerobia. Hay un tiempo mínimo por debajo del cual no se genera biogás, por ello es importante un compromiso entre criterios técnicos y económicos para alcanzar un valor óptimo de tiempo de residencia. A nivel industrial, los tiempos se ajustan hasta alcanzar una eliminación de sólidos volátiles de entre el 40-60%, en ese punto sucede un pico en la producción de biogás (ver Figura 12).



**Figura 12:** Eliminación de sólidos volátiles SV y producción volumétrica de gas ( $P_v$ ) para un reactor anaerobio continuo de mezcla completa, en función del TRH. Fuente: Biomasa: Digestores anaerobios, BESEL S.A., 2007.

- Velocidad de Carga Orgánica (VCO): es la cantidad de materia orgánica introducida en el reactor por unidad de volumen y tiempo. Valores bajos implican un aumento del tiempo de retención y una baja concentración de sustrato. Un valor alto de velocidad de carga proporciona altas producciones de biogás, sin embargo, se corre el riesgo de sobrecargas que conlleven a la acidificación del reactor.
- Otro parámetro que puede afectar a la producción de biogás a partir de purines del sector ganadero es el tiempo de almacenaje de los residuos antes de su digestión. Durante el almacenaje se pueden producir fermentaciones espontáneas e incontroladas que emiten metano a la atmósfera y que reducen el potencial (producción máxima) de biogás en el digestor.

De entre los parámetros ambientales y operacionales descritos, para el diseño del reactor anaerobio del presente TFG, se han fijado y controlado el pH, la temperatura, la agitación y el TRH. En el apartado 4.2 *Reactor anaerobio*, se especifica el valor escogido para cada parámetro.

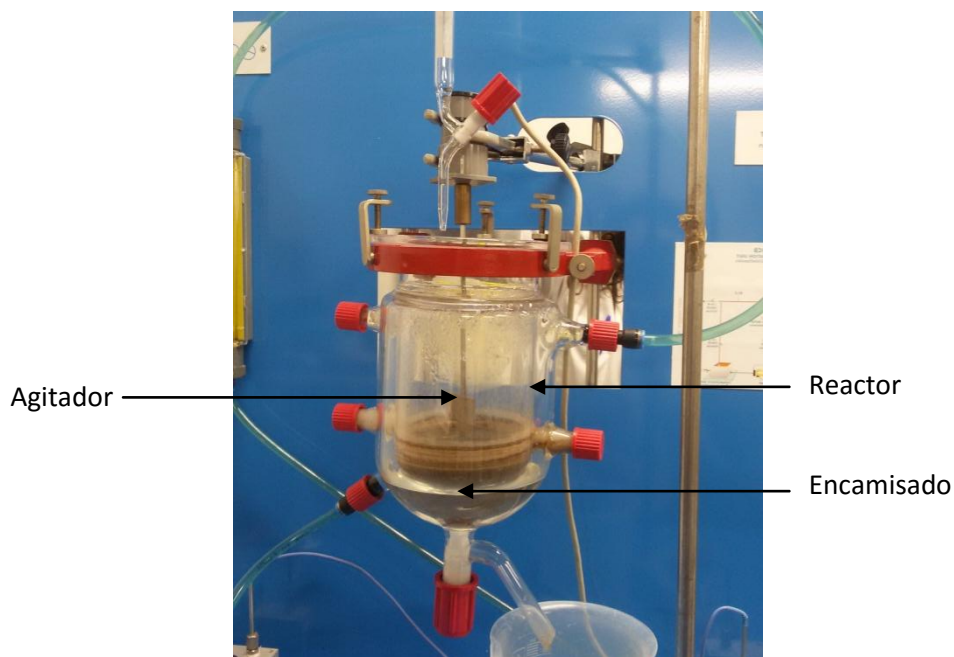
#### 4. DESCRIPCIÓN DEL MONTAJE EXPERIMENTAL

La planta piloto para realizar la parte experimental del presente TFG está formada por los siguientes equipos: unidad de cristalización, digestor anaerobio y equipo Orsat. A continuación, se describen los equipos y se especifican las condiciones de operación seleccionadas para cada uno de ellos.

##### 4.1 Unidad de cristalización

Para llevar a cabo la precipitación de la estruvita, se ha utilizado una unidad de cristalización de la marca Edibon como la que se observa en las Figura 13 y 14. Este equipo está formado por un reactor de cristal encamisado y abierto por la parte superior. El fluido del baño termostático es agua que circula alrededor del recipiente y permite el control de la temperatura de reacción. La solución se agita mediante un agitador mecánico de palas planas.

El equipo funciona de forma discontinua. Está desarrollado para realizar ensayos de cristalización por enfriamiento, es decir, para cristalizar componentes cuya solubilidad disminuye con la temperatura.



**Figura 13.** Unidad de cristalización de la marca Edibon.

A continuación, se muestra en un diagrama la disposición de los elementos de la unidad de cristalización.

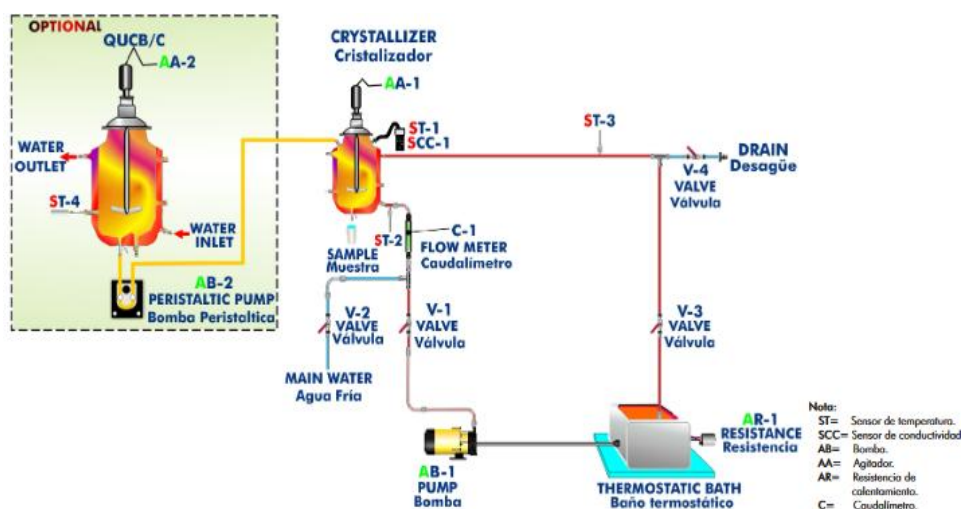


Figura 14. Diagrama y disposición de los elementos del equipo.

En la Tabla 3 se exponen las condiciones óptimas de operación seleccionadas para el proceso de precipitación controlada de estruvita (Yong-Hui Song, 2010 y Escudero, A, 2014).

Tabla 3. Parámetros operacionales de la unidad de cristalización.

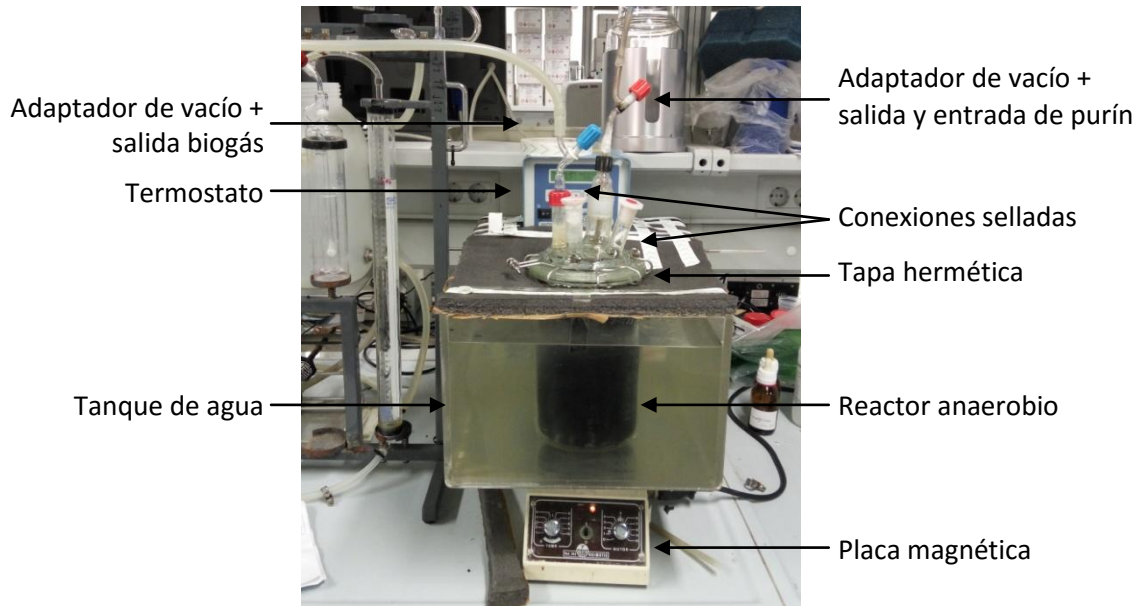
Parámetros de diseño fijados	
Temperatura	35 °C
Agitación	Mecánica de palas planas
Velocidad de agitación	500 rpm
Relación molar Mg/PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	3,6
pH	9

#### 4.2 Reactor anaerobio

Tras la precipitación de la estruvita, el purín se introduce en el digestor o reactor anaerobio. Este equipo consiste en un recipiente de cristal de forma cilíndrica de 2 litros de capacidad efectiva. Tiene una tapa que permite el cerrado hermético y cuatro conexiones libres. Dos de estas conexiones se mantienen selladas y las otras dos se conectan a un adaptador de vacío. Uno de los adaptadores tiene acoplado un tubo rígido de plástico para poder extraer las muestras e introducir los purines con la ayuda de una jeringa. Dicho adaptador debe estar cerrado para que no haya escapes del biogás que se genera. El otro adaptador de vacío conecta el reactor con el medidor de gases o equipo Orsat mediante un tubo de silicona. Este adaptador, en cambio, debe estar abierto para permitir el paso del biogás.

La temperatura del purín contenido en el reactor se debe controlar. Para ello, el digestor está sumergido en un baño termostático. Para que el agua del baño no se evapore tan

rápidamente, el tanque se encuentra cubierto. La agitación del purín está producida por un agitador magnético formado por un imán y una placa que crea un campo magnético rotatorio. El imán en el interior del reactor gira de manera constante. La descripción del montaje experimental del reactor anaerobio, se observa en la imagen de la Figura 15.



**Figura 15.** Digestor anaerobio.

Las condiciones de operación del reactor seleccionadas son:

**Tabla 4.** Parámetros operacionales del reactor anaerobio.

Parámetros operacionales	
Temperatura	40 °C
Agitación magnética	800 rpm
Tiempo de retención hidráulica	28 días
Rango de pH	7-7,5

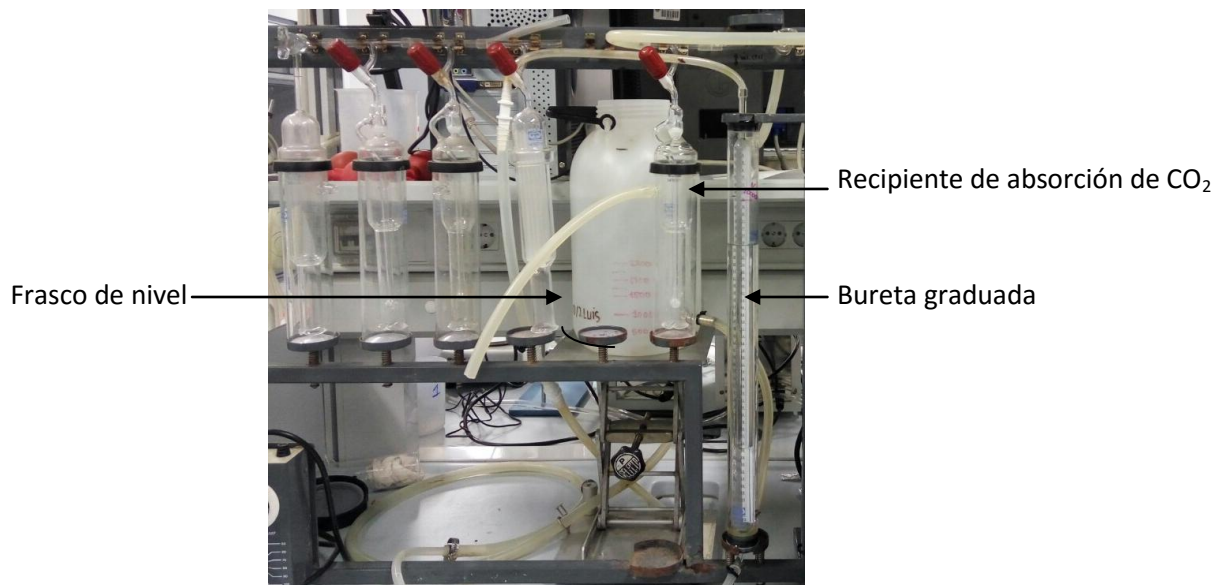
### 4.3 Equipo Orsat

Este dispositivo permite cuantificar el volumen de un componente de una mezcla de gases. En el caso práctico del presente TFG, el equipo Orsat determina el dióxido de carbono contenido en una muestra gaseosa. Está formado por una bureta graduada de 100 ml de capacidad y encamisada con un circuito de refrigeración para evitar la condensación del biogás

generado. La bureta está conectada a un frasco de nivel y a diferentes recipientes de absorción. El equipo Orsat permite conocer tantos componentes en una mezcla de gases como recipientes de absorción conectados en serie contenga.

El biogás del reactor anaerobio pasa por un sistema de tubos y válvulas hacia la bureta graduada, de modo que se puede conocer el volumen total de biogás generado por desplazamiento volumétrico. Posteriormente, se hace pasar el biogás al recipiente de absorción y se deja reaccionar. Después, esa disolución se valora para conocer la cantidad de CO<sub>2</sub>.

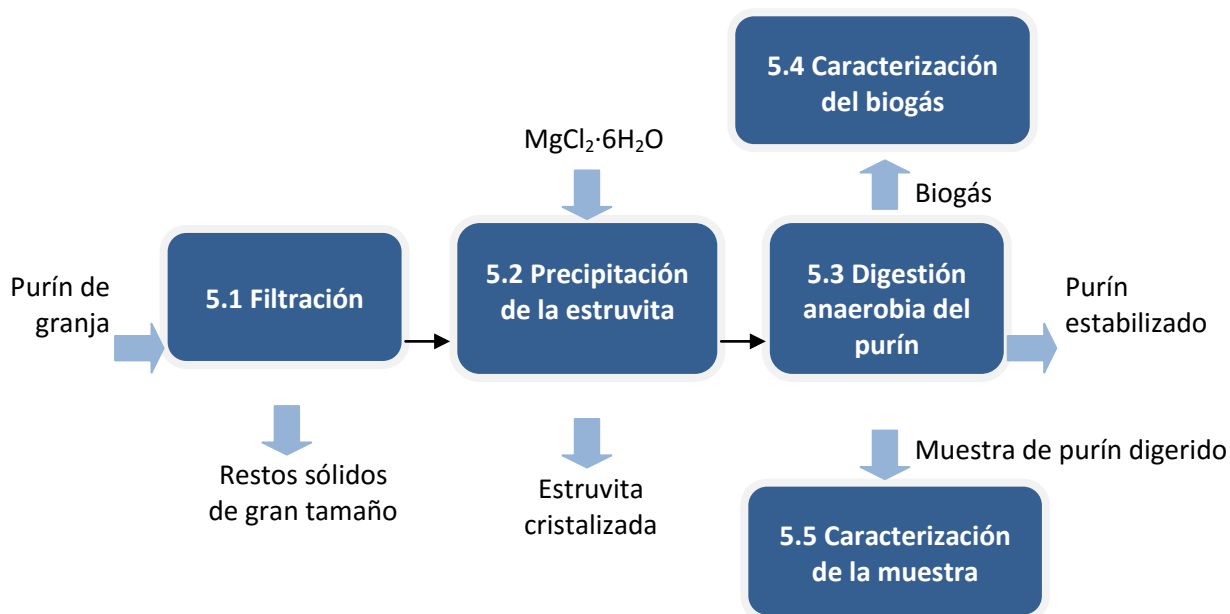
En el presente TFG, sólo se han utilizado los elementos señalados en la Figura 16: bureta graduada, recipiente de absorción de CO<sub>2</sub> y frasco de nivel.



**Figura 16.** Equipo Orsat.

## 5. MATERIALES Y MÉTODO

El proceso de depuración al que se ha sometido el purín, como se indica en el diagrama de bloques de la Figura 17, está formado por tres fases: filtración, cristalización de la estruvita y digestión anaerobia. Cada uno de los procesos en el diagrama están numerados siguiendo el orden en que se describen en el apartado 5. A continuación, se especifica el procedimiento para llevar a cabo estas etapas, así como el procedimiento para caracterizar de forma analítica las muestras de purín digerido y de biogás generado.



**Figura 17.** Diagrama de bloques de la planta piloto.

### 5.1 Pre-tratamiento: filtración

Los purines utilizados en el laboratorio provienen de una granja ubicada en Requena en la provincia de Valencia. En esta explotación ganadera no se realiza ningún tratamiento específico a las deyecciones porcinas, directamente se almacenan en una balsa impermeabilizada que evita las filtraciones al suelo. El purín fue recogido directamente de la balsa y transportado hasta el laboratorio.

Una vez en el laboratorio, se retiraron los sólidos de mayor tamaño haciendo uso de un tamiz metálico con luz de malla de 1 mm. Entre dichos sólidos había piedras, hojas, artrópodos (insectos, arácnidos, etc.) y gusanos (las larvas de los artrópodos). Estos residuos son altamente contaminantes, por ello, se metieron en bolsas y se entregaron al servicio de recogida, transporte y tratamiento de residuos peligrosos generados por la UPV para su correcta gestión.

Una vez filtrado el purín, se almacenó en un frigorífico a 4°C de temperatura hasta ser utilizado. La baja temperatura permite inhibir el crecimiento de microorganismos y reducir la fermentación espontánea del purín antes de someterlo a los procesos de depuración.

## 5.2 Precipitación de la estruvita

Seguidamente, se explica el procedimiento experimental para la precipitación de la estruvita. En primer lugar, se miden 300 ml de purín y se ajusta el pH a 9 mediante la adición de NaOH 1M (PANREAC). El pH se controla con un pH-metro de la marca comercial Crison de Hach, modelo GLP 21+ (ver Figura 18). A continuación, se introduce el purín en el reactor de cristalización y se conecta el agitador. También, se conecta la bomba que activa la camisa intercambiadora de calor y se regula la temperatura del purín a 35°C.

Mientras el purín alcanza la temperatura deseada, se prepara la disolución de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . La relación molar  $\text{Mg}^{+2}/\text{PO}_4^{-3}$  inicial del purín es de 1,66. Por tanto, se necesita añadir Mg en forma de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  para alcanzar la relación molar óptima de 3,6. Para ello, se pesan 0,1254 g de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en la balanza analítica Kern, modelo ABJ-NM (ver Figura 16), y se diluyen en 50 ml de agua destilada para facilitar la posterior integración del compuesto en el purín. Los cálculos para obtener la cantidad de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a añadir se encuentran en el Anexo I: Cálculos, apartado 10.1.3 *Cantidad de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  necesario para alcanzar la relación  $\text{Mg}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}=3,6$  para la precipitación de la estruvita.*

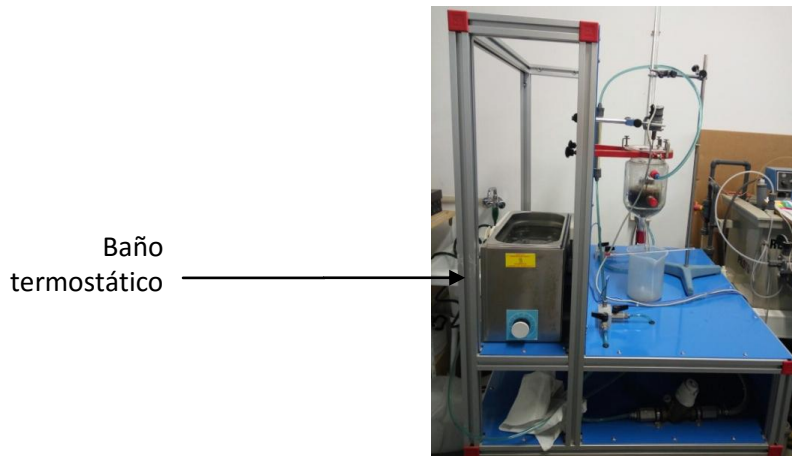


**Figura 18.** pH-metro Crison modelo GLP +21 (izq.) y balanza Kern, modelo ABJ-NM (der.).

Cuando el purín alcanza los 35 °C, verter controladamente la disolución de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  con una bureta colocada sobre el cristalizador. Una vez finalizada la adición de la disolución, mantener en agitación otros cinco minutos. Después, apagar la bomba peristáltica, el agitador y el baño termostático. Durante las siguientes 24 horas, se deja enfriar la mezcla y que precipite la estruvita.



Por último, tras precipitar la estruvita, se toman 250 ml de purín por la parte superior del cristalizador, y se extraen los 100 ml de mezcla de estruvita y purín sobrante por la parte inferior. En la Figura 19 se observa con claridad el reactor de cristalización descrito en el apartado 4.1 *Unidad de cristalización*, el baño termostático y la bureta situada sobre el reactor.



**Figura 19.** *Cristalizador y baño termostático.*

### 5.3 Digestión anaerobia del purín

Para comenzar con la digestión anaerobia, se realiza el montaje y la puesta en marcha del reactor. Los pasos para ello se explican a continuación.

En primer lugar, se introducen en el digester 1.750 ml de fango digerido proveniente de depuradora y 250 ml de purín neutralizado tras la precipitación de la estruvita. Para alcanzar un pH entorno a 7 en el interior del reactor, se añade ácido clorhídrico (HCl) 1 M (PANREAC).

Después, se cierra el reactor de forma hermética y se sellan dos de las conexiones libres de la tapa del reactor. A continuación, se colocan los adaptadores de vacío a las otras dos conexiones tal y como se explica en el apartado 4.2 *Reactor anaerobio*. Por último, se enciende la agitación magnética y se introduce el reactor en el interior del baño termostático para mantener el interior del reactor a 40°C.

Durante todo el periodo de experimentación, el reactor funciona de manera continua. Las extracciones de purín digerido y las cargas de purín proveniente del cristalizador se realizan dos veces por semana. Esta frecuencia de alimentación responde al parámetro de Tiempo de Retención Hidráulica fijado y al volumen de reactor seleccionado, como muestran los siguientes cálculos.

$$TRH = \frac{\text{Volumen del reactor}}{\text{Caudal}} \rightarrow 28 \text{ días} = \frac{2.000 \text{ ml}}{Q}$$

$$Q = \frac{2.000 \text{ ml}}{28 \text{ días}} \cdot \frac{7 \text{ días}}{1 \text{ semana}} = \frac{500 \text{ ml}}{\text{semana}}$$

Los 500 ml de purín que hay que añadir cada semana al reactor se dosifican en dos cargas semanales de 250 ml cada una.

Además, cada día se debe controlar el pH del digestor, susceptible de aumentar por efecto de CO<sub>2</sub> generado. En ese caso, se añade HCl 1M hasta alcanzar valores de pH en torno a 7. También se anota diariamente el volumen de biogás producido, y en caso de generarse una cantidad elevada (>60 ml), se hace pasar el biogás por el equipo Orsat para su posterior caracterización.

#### **5.4 Caracterización del biogás**

Para conocer la composición del biogás, se calcula el volumen de CO<sub>2</sub> contenido en una muestra haciendo uso del equipo Orsat, tal y como se ha descrito en el apartado 4.3 *Equipo Orsat*. A continuación, sabiendo que el biogás está formado mayoritariamente por CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> y conociendo el volumen total de la muestra, se puede estimar la cantidad de CH<sub>4</sub> contenido.

$$V_{\text{CH}_4} = V_{\text{total gas generado}} - V_{\text{CO}_2}$$

Seguidamente, se describe el proceso que permiten cuantificar la cantidad de CO<sub>2</sub> generado. En primer lugar, se anota el volumen de biogás generado que contiene la bureta graduada del equipo Orsat. Después, se hace pasar el biogás al tubo colector donde se encuentra la disolución de 100 ml de KOH 1 M (PANREAC) en que el CO<sub>2</sub> se absorbe. Tras una hora, se asegura una absorción completa de CO<sub>2</sub>, y como resultado, se obtiene una disolución de carbonato (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), la cual se valora para conocer el volumen de CO<sub>2</sub> generado.

El procedimiento de la valoración, en que se especifican las condiciones de pH, los indicadores utilizados y los reactores empleados en la valoración, así como los cálculos para conocer el volumen de CO<sub>2</sub>, se encuentran en el Anexo I: Cálculos, apartado 10.1.4 *Valoración del CO<sub>2</sub> y contenido de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en el biogás*.

#### **5.5 Caracterización del purín y de las muestras digeridas**

A continuación, se exponen las técnicas analíticas utilizadas para cuantificar los parámetros de caracterización del purín. Los resultados permiten conocer la composición del purín fresco, el purín tras la precipitación de estruvita y el purín digerido extraído del reactor a lo largo del periodo de funcionamiento de la planta piloto de digestión anaerobia.

## Análisis y caracterización de purines para la obtención de estruvita y biogás

Algunos de los parámetros, se miden a partir de la muestra de purín soluble: pH, conductividad, DQO soluble, dureza, nitrato, nitrógeno total, fósforo total y sulfatos. Por ello, se centrifuga y filtra la muestra de purín a analizar. Como resultado, se obtiene la fracción soluble del purín, también llamada purín clarificado (ver imagen de la derecha de la Figura 20). La descripción detallada del proceso de clarificado, se encuentra en el Anexo II: Caracterización analítica del purín, apartado 10.2.1 *Obtención de purín clarificado*.



**Figura 20.** Muestras de purín digerido no clarificado (izq.) y muestras de purín clarificado (der.).

### **5.5.1 Parámetros analizados a partir de purín sin clarificar**

#### Determinación de sólidos totales (ST) y sólidos totales volátiles (STV)

La concentración de sólidos totales y sólidos totales volátiles se ha determinado siguiendo la normativa APHA de 2005, descrita en el Anexo II: Caracterización analítica del purín, apartado 10.2.2 *Determinación de los sólidos totales y volátiles*.

Para la determinación de los ST, se ha empleado una estufa de la marca Selecta y modelo Conterm (ver Figura 21), la cual se mantuvo a 100°C. Los STV se han determinado a partir de la pérdida de peso de los residuos secos al ser calcinados a 550°C en mufla.



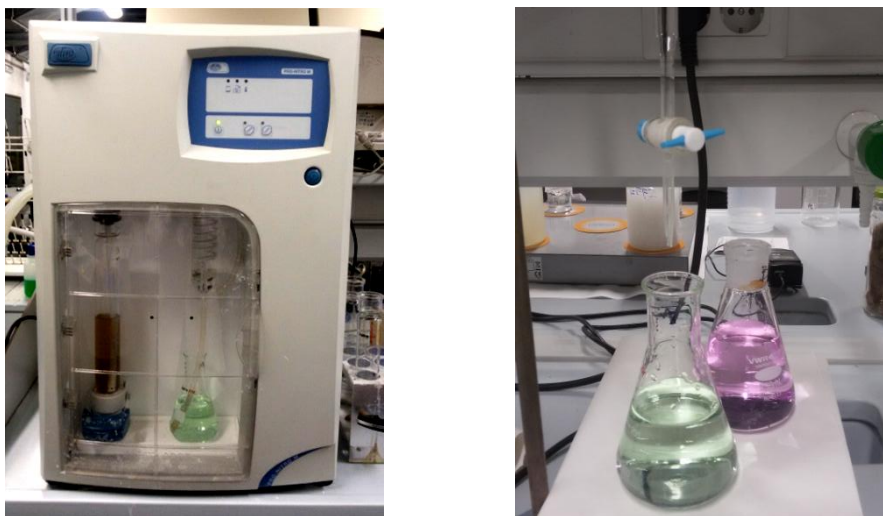
**Figura 21.** Estufa marca Selecta, modelo Conterm.

Determinación del nitrógeno amoniacal (N-NH<sub>4</sub>)

Para determinar el nitrógeno amoniacal se emplea el equipo de destilación (marca Selecta, modelo Pro-Nitro M) que se puede ver en la imagen de la izquierda de la Figura 22. El método de funcionamiento de dicho equipo consiste en la adición de NaOH a la muestra para generar NH<sub>3</sub> y vapor. El vapor arrastra el NH<sub>3</sub> hasta un matraz Erlenmeyer que contiene una solución de ácido bórico (PANREAC) que permite la conversión del NH<sub>3</sub> a catión amonio. Por último, se valora el contenido del Erlenmeyer (ver la imagen de la derecha de la Figura 22). Para ello, se añade al matraz cinco gotas del indicador Mixed indicator 5 for ammonia titration (Merck) y se valora con HCl 0,1 M (VWR). Para conocer la cantidad de nitrógeno amoniacal que contiene la muestra se debe aplicar la siguiente fórmula:

$$\text{Concentración } \frac{\text{mg N} - \text{NH}_4}{\text{l}} = \frac{(V_{\text{HCl}} - V_{\text{blanco}}) \text{ml HCl} \cdot \frac{0,1 \text{mol HCl}}{1 \text{l}} \cdot \frac{1000 \text{mg}}{\text{g}} \cdot \frac{14 \text{g}}{\text{mol}}}{5 \text{ml muestra}}$$

El procedimiento experimental específico para el funcionamiento de la unidad de destilación Selecta se explica en el Anexo II: Caracterización del purín, apartado 10.2.3 *Determinación del nitrógeno amoniacal*.



**Figura 22.** Unidad de destilación marca Selecta, modelo Pro-Nitro M (izq.) y Erlenmeyer de la muestra (verde) y Erlenmeyer del blanco (rosa) (der.).

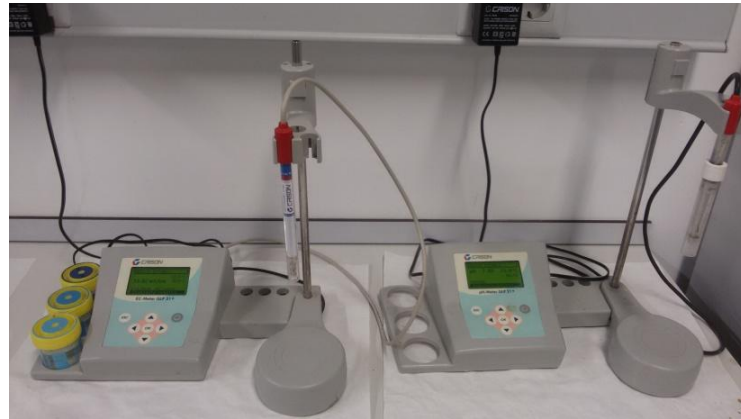
Determinación de la Demanda Química de Oxígeno total (DQOt)

La demanda química de oxígeno es la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar químicamente la materia orgánica presente en una muestra. Por ello, se convierte en una medida indirecta de la cantidad de materia orgánica presente en el purín. La DQOt se cuantifica a partir de purín sin clarificar, haciendo uso de kits de la marca Hach. Para trabajar dentro del rango de detección del kit, se realiza una dilución de 1/3 de la muestra a analizar.

### **5.5.2 Parámetros analizados a partir de purín soluble**

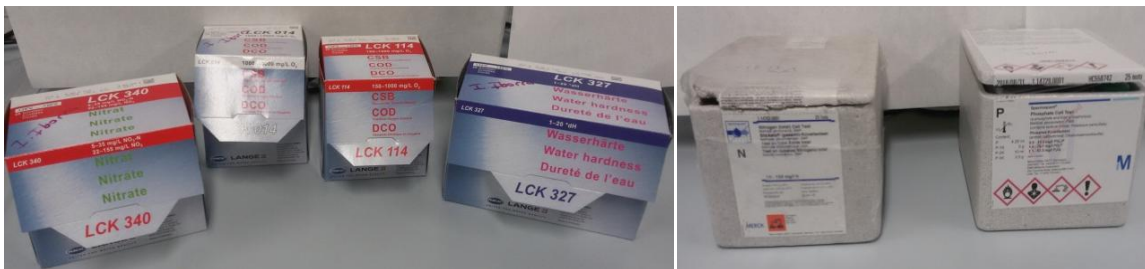
#### Determinación del pH y la conductividad

Para la medida de pH y conductividad se toman muestras clarificadas. Los equipos utilizados son: pH-metro (marca Crison, modelo GLP +21) y conductímetro (marca Crison, modelo EC-Meter GLP 31+) (ver Figura 23).



**Figura 23.** Conductímetro (izq.) y pH-metro (der.).

El resto de parámetros a analizar (Demanda Química de Oxígeno soluble, dureza, nitrato, nitrógeno total, fósforo total y sulfatos), son cuantificados a partir de test kits de la marca Hach Lange y Merck como los que se muestran en la Figura 24. Cada kit incluye reactivos e instrucciones que permiten preparar las cubetas de reacción.



**Figura 24.** Kits marca Hach (izq.) y kits marca Merck (der.).

Cada una de las marcas de kits dispone de un equipo específico de espectrofotometría (ver Figura 25) que, por la medida de absorbancia, determina la concentración del parámetro medido.



**Figura 25.** Espectrofotómetro Hach (izq.) y espectrofotómetro Merck (der.).

Alguno de los kits necesita una temperatura de reacción elevada. Para ello, se dispone de dos termorreactores como los de la Figura 26. El termorreactor de la marca Merck, modelo TR 300, puede trabajar a dos temperaturas: 100°C y 148°C. Por otra parte, el termorreactor marca Velp, modelo Eco 16, permite programar cualquier temperatura hasta 160°C.



**Figura 26.** Termorreactor marca Velp, modelo ECO 16 (der.) y termorreactor marca Merck, modelo TR 300 (izq.).

A continuación, en la Tabla 5, se resume la información para la cuantificación de los parámetros a partir de kits. Qué tipo de purín se utiliza, la dilución realizada a la muestra para obtener resultados en el rango del kit, el rango del kit y, por último, la marca. Los procedimientos para la preparación de las cubetas de reacción de cada kit, se explican en el Anexo II: Caracterización analítica del purín.

**Tabla 5.** *Condiciones para la determinación de los parámetros mediante kits.*

<b>Parámetro</b>	<b>Tipo de purín</b>	<b>Dilución</b>	<b>Rango del kit</b>	<b>Marca del kit</b>
<b>DQO soluble</b>	Clarificado	1/5	50-300 mg/l	Hach
<b>Dureza</b>	Clarificado	1/3	1-20 °dH	Hach
<b>Nitrato</b>	Clarificado	1/3	22-155 mg/l	Hach
<b>Nitrógeno total</b>	Clarificado	1/15	10-150 mg/l	Merck
<b>Fósforo total</b>	Clarificado	1/3	0,5-25,0 mg/l	Merck
<b>Sulfato</b>	Clarificado	1/2	5-250 mg/l	Merck

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en la caracterización del fango procedente de EDAR, la caracterización del purín fresco procedente de la balsa de almacenamiento en granja y la caracterización del purín tras ser sometido al proceso de precipitación de la estruvita. Además, se muestra la cantidad de biogás generado y la evolución de la concentración de los parámetros de caracterización del purín digerido a lo largo del periodo experimental.

### 6.1 Caracterización del fango digerido

En la Tabla 6 se muestran los valores de los parámetros de caracterización del fango digerido procedente de la EDAR para la puesta en marcha del reactor anaerobio.

**Tabla 6.** Características del fango digerido procedente de la EDAR.

Parámetros	Fango digerido
ST (g/l)	26,46
STV (g/l)	15,58
DQOt (mg/l)	15747
DQOs (mg/l)	3615
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1449,09

El fango digerido contiene 26,46 de g/l de sólidos de los cuales el 49,21% son volátiles, por lo que se puede asumir que la proporción de agua es elevada. Además, tiene una alta concentración de DQO total. La gran cantidad de materia orgánica que contiene el fango procedente de EDAR con respecto al purín de cerdo justifica su uso en la puesta en marcha del reactor. Esta gran cantidad de materia orgánica permite acelerar el crecimiento de las familias microbianas en el interior del reactor y, por tanto, facilita el equilibrio entre las fases de la digestión anaerobia y la consecuente producción de biogás, que representa uno de los objetivos principales de este trabajo.

### 6.2 Caracterización del purín y el alimento

En la Tabla 7, se muestra la caracterización de las dos muestras de purín empleadas en el experimento. Ambas se recogieron de la balsa de almacenamiento de la misma granja, pero fueron tomadas en diferentes días. En la última columna de la Tabla 7, se muestran los parámetros de caracterización del purín tras la fase de cristalización de la estruvita.



**Tabla 7.** Parámetros del purín fresco y el alimento (purín tras precipitar estruvita).

Parámetros	Muestra de purín tomada el 01/12/2015	Muestra de purín tomada el 07/04/2016	Purín del 1/12/15 tras precipitar estruvita
ST (g/l)	10,04	6,92	-
STV (g/l)	5,95	3,88	-
pH	8,38	8,14	9,02
Cond. (mS/cm)	12,78	9,63	10,46
DQOs (mg/l)	3910	3105	2813
DQOt (mg/l)	5970	4554	4179
N-NO <sub>3</sub> (mg/l)	18,74	9,72	18,8
Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	129,6	-	47,1
Mg <sup>2+</sup> (mg/l)	32,1	-	56,4
°dH	25,59	-	19,65
P total (mg/l)	42	50,7	17,7
N total (mg/l)	1270	900	585
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	1224,08	1096,28	483,08

Como se observa, las características de ambas muestras de purín son similares. Sin embargo, los valores de los parámetros de caracterización del purín recogido el 7 de abril de 2016 son menores con respecto a los del 1 de diciembre de 2015. Esto indica que el segundo purín (el tomado en el mes de abril) tiene una menor carga contaminante. La diferencia puede deberse a las condiciones climatológicas en los días previos a la recogida de los purines. El segundo purín utilizado se tomó tras algunos días de lluvias, por lo que la cantidad de agua en la balsa de almacenamiento es mayor y, por tanto, la muestra está más diluida.

Sólo el fósforo está más concentrado en el segundo purín. Posiblemente, este efecto se debe a la acción de la lluvia sobre las capas de estratificación del purín. El agua pudo remover parte del fósforo sedimentado en el nivel inferior de la balsa, que pasó a niveles superiores, desde los que se tomaron las muestras.

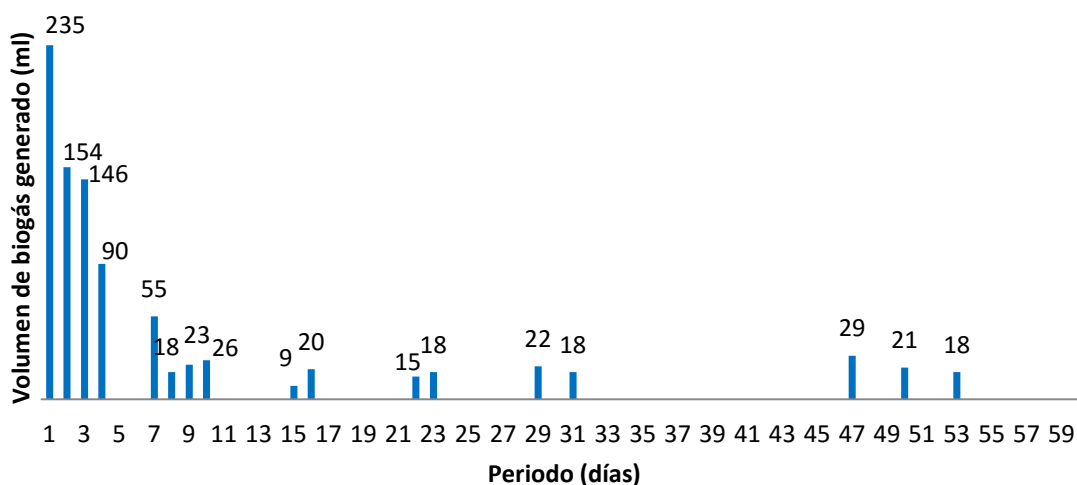
Tras la caracterización del purín digerido (purín tras el proceso anaerobio), se comprobará si el uso de diferentes purines afecta de forma significativa a los resultados obtenidos.

Para comprobar la eficiencia de la precipitación de estruvita y conocer la composición del purín antes de someterlo al proceso de digestión anaerobia, se caracterizó el purín tomado en diciembre de 2015 tras la fase de retirada de estruvita. La obtención de dicho mineral supone una evidente reducción de fósforo, que pasa de 42 mg/l a 17,7 mg/l, y nitrógeno amoniacal, que pasa de 1270 mg/l a 585 mg/l. El magnesio también precipita de forma equimolar con el nitrógeno y fósforo, sin embargo, como se añade MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O para alcanzar la relación óptima de Mg<sup>+2</sup>/PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> =3,6, el Mg<sup>+2</sup> en el alimento aumenta hasta los 56,4 mg/l desde los 32, 1 mg/l del purín fresco.

Por último, la retirada de la estruvita también supone una reducción de la conductividad, materia orgánica y alcalinidad del purín de alimentación. La disminución de estos dos últimos parámetros podría disminuir el rendimiento de la producción de biogás.

### 6.3 Análisis del biogás generado

Durante toda la fase experimental, se registraron las cantidades de biogás generado cada 24 horas. En la Figura 27, se observa el volumen generado durante los 60 días de experimento.



**Figura 27.** Volumen diario de generación de biogás.

El volumen total generado de biogás durante todo el periodo experimental es de 917 ml.

La primera semana desde la puesta en marcha del reactor se experimenta una disminución importante en la generación de biogás. Esta reducción se puede deber a la estabilización del proceso anaerobio tras consumir la materia orgánica del fango procedente de la EDAR. A partir del octavo día de digestión, se generan unos 20 ml de biogás al día.

En el laboratorio se observaron picos de producción de alrededor de 20 ml de biogás los días de carga de purín al reactor. Mientras que los días en que no se introducía purín, la generación de biogás apenas superaba los 10 ml.

De los resultados descritos, se deduce que las cargas de purín proporcionan materia orgánica para producir leves aumentos de generación de biogás. Sin embargo, se demuestra (tal y como se comentó en el apartado 3.2 *Composición de los purines*) que los purines porcinos son residuos con una baja carga de materia orgánica.

Por tanto, las causas por las que la generación de biogás ha sido pequeña son: la baja concentración de materia orgánica del purín, la pérdida de carga orgánica en el purín a causa de la precipitación de la estruvita, el pequeño volumen del digestor anaerobio con el que se ha

trabajado y las posibles pérdidas de materia orgánica por fermentaciones espontáneas del purín durante su almacenamiento en el laboratorio.

Por último, el día 2 de operación se caracterizó una muestra de 80 ml de biogás generado. La composición del biogás fue del 71,78% para CO<sub>2</sub> y 28,21% para CH<sub>4</sub>, es decir, que se obtuvo una cantidad de CO<sub>2</sub> mayor que de CH<sub>4</sub>, contrariamente a lo esperado dada la composición teórica del biogás (entre el 50-80% de CH<sub>4</sub> y el 20-50% de CO<sub>2</sub>). Este efecto puede deberse a la reacción de sulfato reducción, que compite por los sustratos con la reacción de metanogénesis cuyo producto es el CH<sub>4</sub>. El motivo por el que se produce la reacción de sulfato reducción es por la presencia en el purín de sulfato y bacterias capaces de transformar el SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en H<sub>2</sub>S. Las causas y consecuencias de la reacción de sulfato reducción se encuentran desarrolladas en el apartado 3.9 *Sulfato reducción en sistemas anaerobios*.

#### **6.4 Optimización del procedimiento experimental**

Con el objetivo de mejorar la generación de biogás, durante el periodo en que el reactor anaerobio estuvo en funcionamiento, se introdujeron algunos cambios en el procedimiento experimental. A continuación, se describen las dos propuestas llevadas a cabo.

##### **6.4.1 Aumento del caudal de alimentación**

A partir del día 49 de operación y durante dos semanas, se aumentó el caudal de alimentación del reactor. Se introdujeron tres cargas semanales de 250 ml (una carga semanal más de la calculada inicialmente) con la intención de aumentar la cantidad de materia orgánica en el interior reactor. Como consecuencia, se esperaba el crecimiento de las familias bacterianas responsables de la producción del biogás. Sin embargo, los niveles de generación no aumentaron, sino que se mantuvieron: durante las primeras horas tras la inyección del purín se generaban en torno a 20 ml de biogás y tras algunas horas, la generación prácticamente era nula. A los 60 días desde la puesta en marcha del digestor, se paró el experimento.

##### **6.4.2 Precipitación de sulfato**

Por último, para favorecer la fase de metanogénesis y frenar la sulfato reducción, se precipitó parte de los sulfatos presentes en el alimento (purín tras la precipitación de la estruvita). De ese modo, se pretendía conseguir mayor cantidad de CH<sub>4</sub> en el biogás frente a la cantidad de CO<sub>2</sub> y evitar la inhibición de crecimiento de las bacterias metanogénicas por presencia de H<sub>2</sub>S.

El procedimiento para reducir el contenido en sulfatos del alimento consiste en la adición de cloruro de calcio dihidratado (CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) para superar el producto de solubilidad de la sal CaSO<sub>4</sub> y hacer que precipite. La reducción de sulfatos no fue significativa y la producción de biogás no mejoró. Así pues, debido a la elevada cantidad de CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O necesaria para alcanzar el

producto de solubilidad, se decidió no llevar a cabo la precipitación de sulfatos del purín para evitar el aumento descontrolado de la alcalinidad y la dureza en el interior del reactor, que podrían haber perjudicado el equilibrio entre las etapas del proceso de digestión anaerobia.

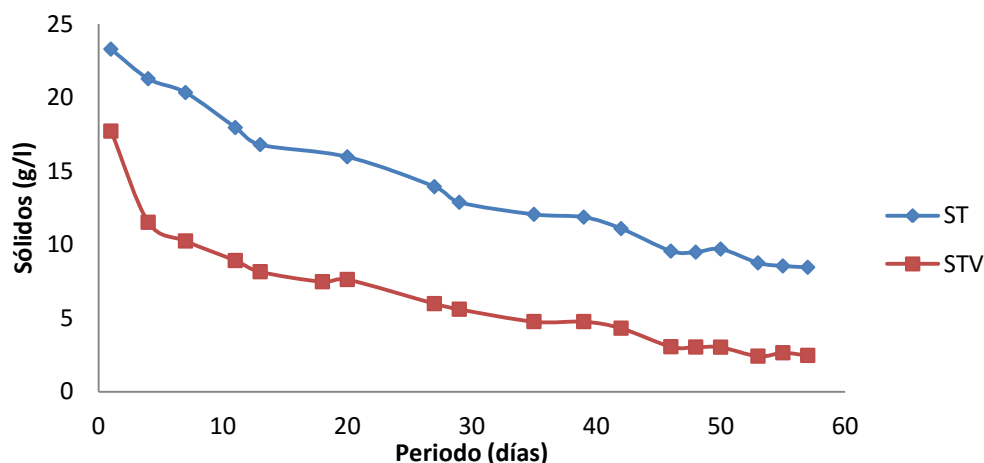
### 6.5 Análisis de las muestras de purín digerido

A continuación, se muestra gráficamente el comportamiento de cada uno de los parámetros con los que se ha caracterizado el purín en el interior del reactor anaerobio. El estudio de los resultados permitirá conocer la eficiencia en la reducción de sustancias perjudiciales para el medio ambiente, como el nitrógeno y fósforo en exceso, así como relacionar la reducción de materia orgánica y presencia de nitrógeno amoniacal con la generación de biogás. Las tablas que contienen los valores de los parámetros analizados en cada muestra aparecen en Anexo III: Tabla con los resultados experimentales.

#### 6.5.1 Sólidos totales y sólidos totales volátiles

Los sólidos presentes en el purín actúan como sustratos de las bacterias, por lo que su reducción está relacionada con la alimentación de los microorganismos y la generación de biogás. Sin embargo, al disminuir la cantidad de sólidos, las bacterias que no perciben sustratos se inactivan y se reduce la generación de gas.

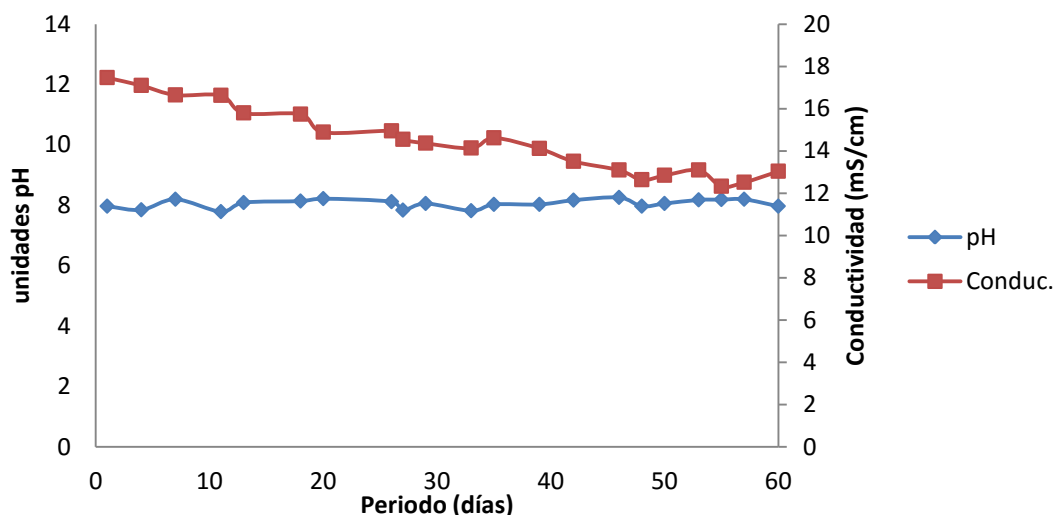
La cantidad de STV en el reactor coincide inversamente con la generación de biogás. Como se observa en la Figura 28, durante los once primeros días tras la puesta en marcha del reactor, se produce una reducción significativa de STV: de 17,71 g/l a 8,91 g/l, es decir, la concentración se reduce hasta un 50%. Si se observa la Figura 10 (apartado 3.8. *Parámetros ambientales y de operación del reactor anaerobio*), se puede comprobar que el pico de producción de biogás se produce para una reducción del 50% de los STV, por tanto, a partir de ese máximo la producción de gas disminuye tal y como sucedió experimentalmente en este TFG.



**Figura 28.** ST y STV en el interior del reactor anaerobio.

### 6.5.2 pH y conductividad

En las Figura 29 se observa la evolución del pH y la conductividad. El primero se mantiene estable durante todo el experimento debido a la capacidad tamponadora de los purines. Además, los días en que el pH en el interior del reactor aumentaba, se estabilizaba mediante la adición de HCl 1M. Por otra parte, la conductividad disminuye como consecuencia de la estabilización del purín y su reducción en radicales libres.



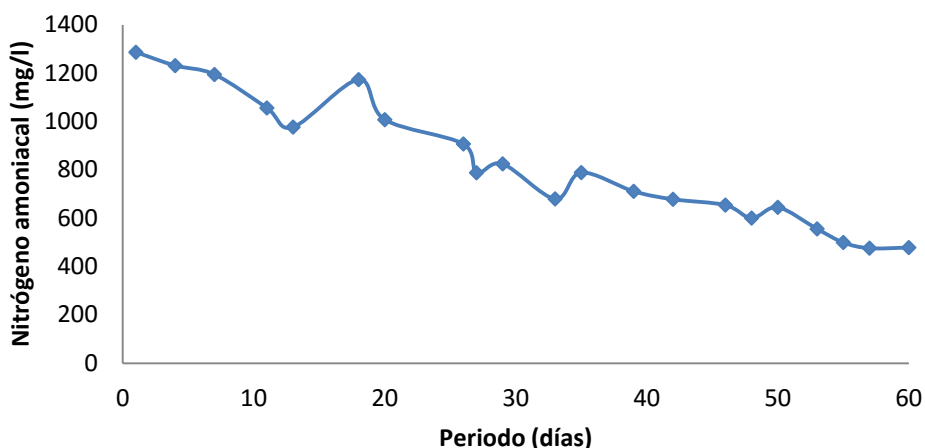
**Figura 29.** pH y conductividad en el interior del reactor anaerobio.

Además, para un pH cercano a la neutralidad como el del purín, la contribución de los iones  $H^+$  y  $OH^-$  a la conductividad es mínima. Por ello, la conductividad puede utilizarse como medida cualitativa del catión predominante en una disolución, en el caso de los purines, el catión  $NH_4^+$  seguido del catión  $K^+$ .

### 6.5.3 Nitrógeno amoniacal

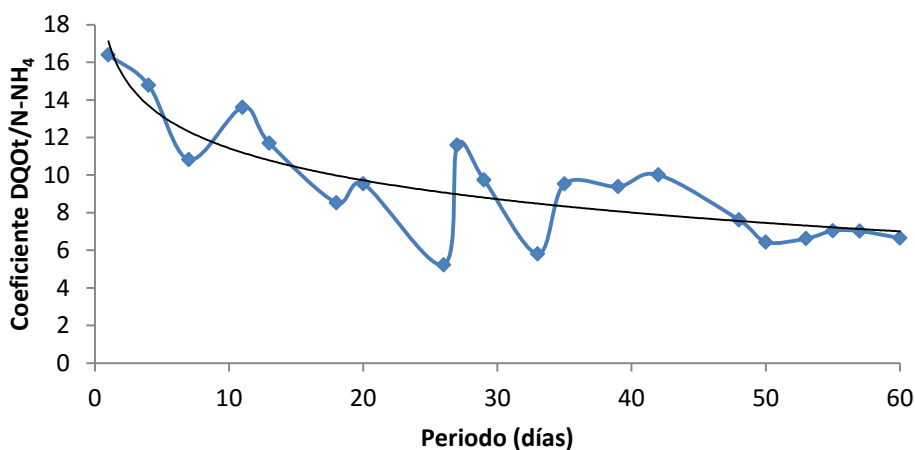
El nitrógeno amoniacal surge por la hidrólisis de la urea de los purines. Una concentración excesiva puede producir toxicidad para los microorganismos y, por tanto, reducir la producción de biogás. En el interior del reactor, la concentración de amonio ha disminuido a lo largo de todo el proceso, tal y como se muestra en la Figura 30.

Sin embargo, su reducción no implica necesariamente que disminuya su toxicidad para las bacterias, es necesario conocer la relación entre la cantidad de nitrógeno amoniacal y la materia orgánica contenida en el reactor para saber si la presencia de amonio inactiva a las bacterias.



**Figura 30.** Nitrógeno amoniacal en el interior del reactor anaerobio.

Una forma aproximada de conocer el ratio C/N sería representar la relación entre la DQO total y el nitrógeno amoniacal (ambos parámetros se midieron experimentalmente), ya que la mayoría del nitrógeno contenido en la muestra se presenta en forma de  $N-NH_4^+$ . La Figura 31 muestra la evolución del ratio  $DQOt/N-NH_4^+$  obtenido experimentalmente. Se observa que dicho ratio va disminuyendo, lo cual indica que la cantidad de nitrógeno amoniacal aumenta con respecto a la cantidad de materia orgánica en el interior del reactor. Por tanto, las condiciones óptimas para la generación de biogás no están favorecidas.



**Figura 31.** Relación C/N en el interior del reactor anaerobio.

#### 6.5.4 Demanda química de oxígeno total y soluble

La DQO es uno de los parámetros más importantes en la digestión de purines. Indica la cantidad de materia orgánica de la que disponen las bacterias para generar biogás y la eficiencia

con la que se está produciendo dicho proceso. Para un sistema anaerobio, la DQO puede considerarse un parámetro conservativo (IDEA, BESEL S.S., 2007):

$$DQO_{\text{alimento}} = DQO_{\text{purín digerido}} + DQO_{\text{biogás}}$$

El biogás está formado mayoritariamente por  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$ , si se asume que la DQO del  $\text{CO}_2$  es nula, la DQO eliminada corresponde a la DQO obtenida en forma de  $\text{CH}_4$ . En condiciones normales ( $p=1 \text{ atm}$  y  $T^{\circ}=0^{\circ}\text{C}$ ) la producción máxima de metano es de  $0,35 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg DQO}$  eliminada (Flotats, X., 2001). Por tanto, en condiciones de 1 atmósfera de presión y a  $40^{\circ}\text{C}$  de temperatura, se supondrá que la equivalencia entre cantidad de DQO eliminada y volumen de  $\text{CH}_4$  generado es de como máximo  $0,4 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg DQO}$  eliminada. A continuación, se calcula teóricamente el volumen de  $\text{CH}_4$  generado en 28 días de operación.

$$DQOs \text{ primera muestra} = 3910 \text{ mg/l}$$

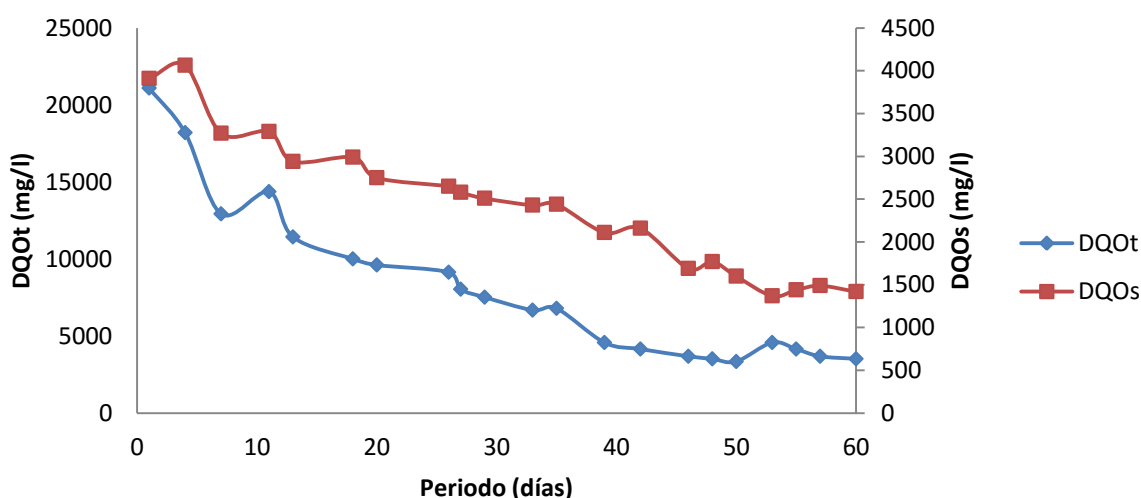
$$DQOs \text{ última muestra} = 1420 \text{ mg/l}$$

$$DQOs \text{ eliminada} = 2490 \text{ mg/l} = 0,00249 \text{ kg/l}$$

$$\text{Volumen de purín en el reactor} = 2 \text{ l}$$

$$\text{Volumen de } \text{CH}_4 = \frac{0,4 \text{ m}^3 \text{ CH}_4}{\text{kg DQO eliminada}} \cdot \frac{0,00249 \text{ kg DQO eliminada}}{\text{l}} \cdot 2 \text{ l} = 1992 \text{ ml de } \text{CH}_4$$

La cantidad teórica de  $\text{CH}_4$  generado es superior a la cantidad de biogás obtenido experimentalmente en el laboratorio. Por lo que se puede asumir que la variación se debe, por una parte a la baja cantidad de biogás generado a causa de la baja carga orgánica del purín y por otra, a la generación de otras sustancias como el  $\text{H}_2\text{S}$ , producto de la reacción de sulfato reducción. En la Figura 32 se muestra gráficamente la evolución de la DQO total y soluble del purín a lo largo del periodo experimental.



**Figura 32.** DQO total y soluble en el interior del reactor anaerobio.

### 6.5.5 Dureza

La dureza les purín a lo largo del periodo experimental va disminuyendo por motivo del consumo de nutrientes por parte de los microorganismos durante la digestión anaerobia. Sin embargo, debido a la adición de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  realizada en diferentes ocasiones con el propósito de precipitar los sulfatos, se produce un punto de inflexión el día 33 del periodo de experimentación a partir del cual el calcio y los grados alemanes de dureza empiezan a aumentar de 139,5 mg/l a 239,7 mg/l el  $\text{Ca}^{2+}$  y de 27,9 a 49,2 los  $^\circ\text{dH}$ . La concentración del catión magnesio, en cambio, apenas aumenta. Una alteración de este tipo, concretamente la presencia del calcio en elevadas concentraciones, es desaconsejable en sistemas anaerobios porque pueden desequilibrar el proceso de digestión. Por ello, se descartó continuar con la precipitación de sulfatos en el purín de alimentación del rector.

En la Figura 33 se muestra la evolución de las concentraciones de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  y la concentración de la dureza en grados alemanes, cuya equivalencia es 17,8 mg  $\text{CaCO}_3/\text{l}$ . En general, durante toda la experimentación, las tres medidas siguen la misma tendencia aunque en magnitudes diferentes. La concentración del  $\text{Mg}^{2+}$  es en torno a cinco veces menor a la concentración del  $\text{Ca}^{2+}$ .

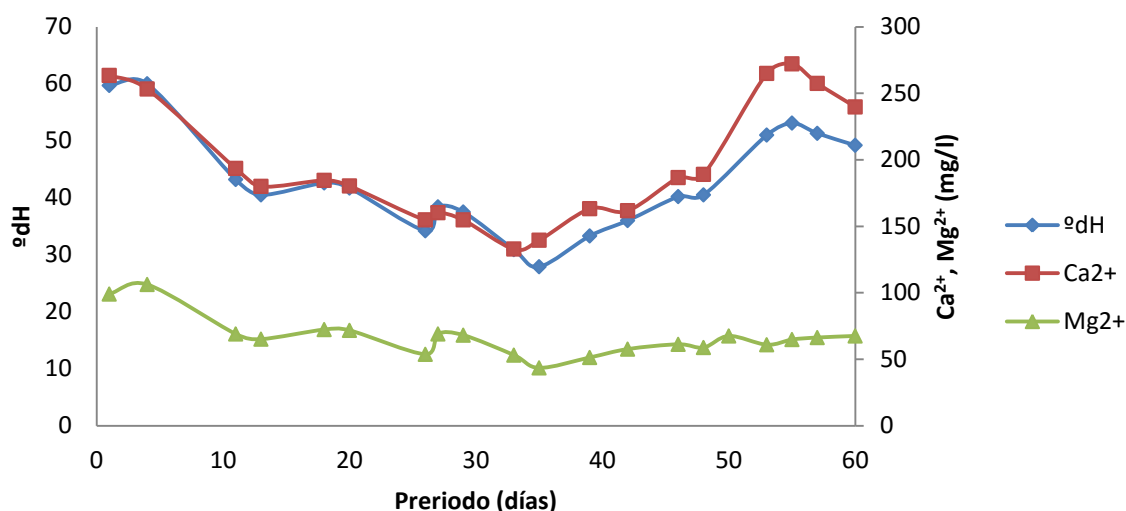


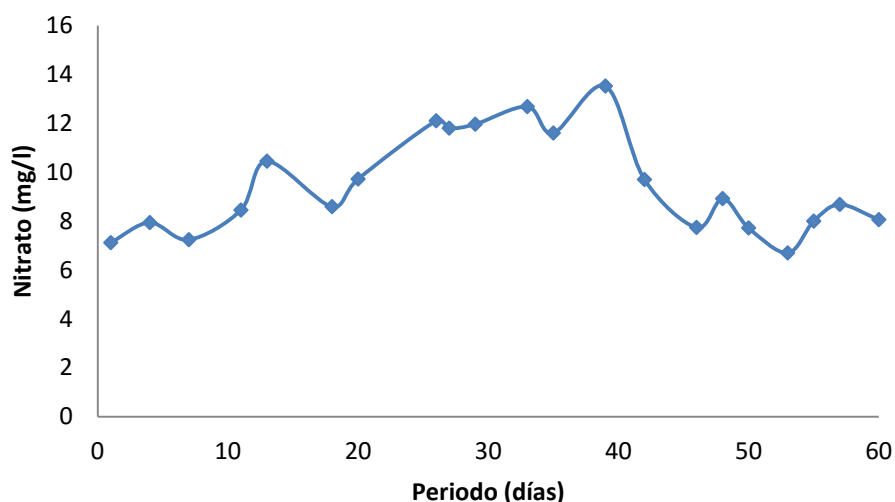
Figura 33. Dureza en el interior del reactor anaerobio.

### 6.5.6 Nitrato

La concentración de nitrato en el interior del reactor aumenta tal y como se observa en la Figura 34. Sin embargo, a partir del día 39 de operación la concentración empieza a disminuir. La reducción del  $\text{NO}_3^-$  puede tener dos explicaciones. Por una parte, se puede suponer que parte de ese nitrato se reduce a gas nitrógeno  $\text{N}_2$  mediante el proceso de desnitrificación. Este proceso lo llevan a cabo bacterias heterótrofas en ausencia de oxígeno y se nutren a partir de carbono orgánico, procedente de la DQO. Por otra parte, la reducción del  $\text{NO}_3^-$  puede deberse al cambio de



tipo de purín introducido al reactor. Si nos fijamos, la concentración de  $\text{NO}_3^-$  en el segundo purín es de 9,72 mg/l, es decir, casi la mitad que la concentración del primer purín (18,74 mg/l).



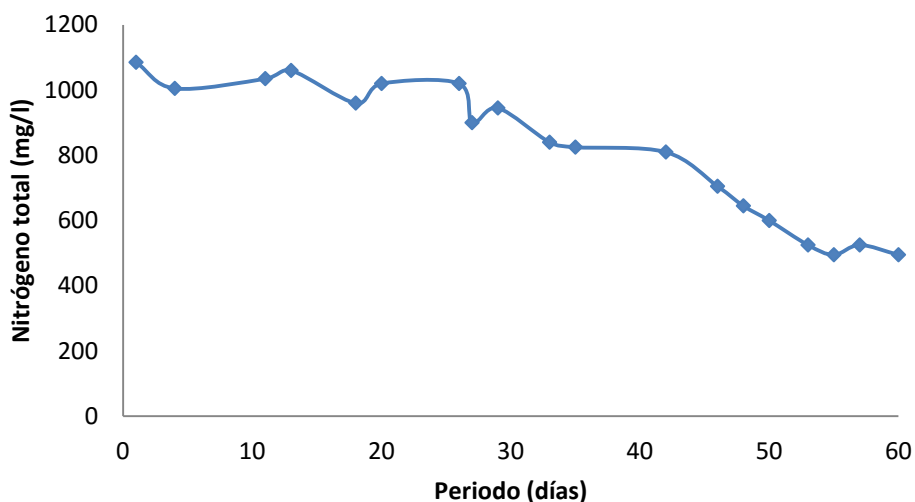
**Figura 34.** Nitrato en el interior del reactor anaerobio.

La concentración de nitrato tiene un orden de magnitud tres veces inferior al del amonio a partir del cual se forma. Esto se debe a que la medida del nitrato se realiza a partir de purín soluble (purín clarificado) y la del amonio a partir de purín sin clarificar. Sin embargo, al comparar las gráficas de las Figuras 34 y 35 (concentración de nitratos y nitrógeno total respectivamente), se observa que la cantidad de nitrógeno total es mucho mayor que la de los nitratos aun habiéndose medido ambos del purín clarificado. Esto indica que la mayoría del nitrógeno del purín se encuentra en forma de nitrógeno amoniacal.

### **6.5.7 Nitrógeno total**

El proceso de digestión anaerobia no reduce significativamente la concentración de nitrógeno. Sin embargo, a partir del día 39, igual que en el caso de nitrato, el nitrógeno se reduce considerablemente (observar Figura 35). Se puede intuir que la causa es, de nuevo, el cambio de tipo de purín. El primer purín contenía 1200 mg/l de nitrógeno total y el segundo purín 900 mg/l.

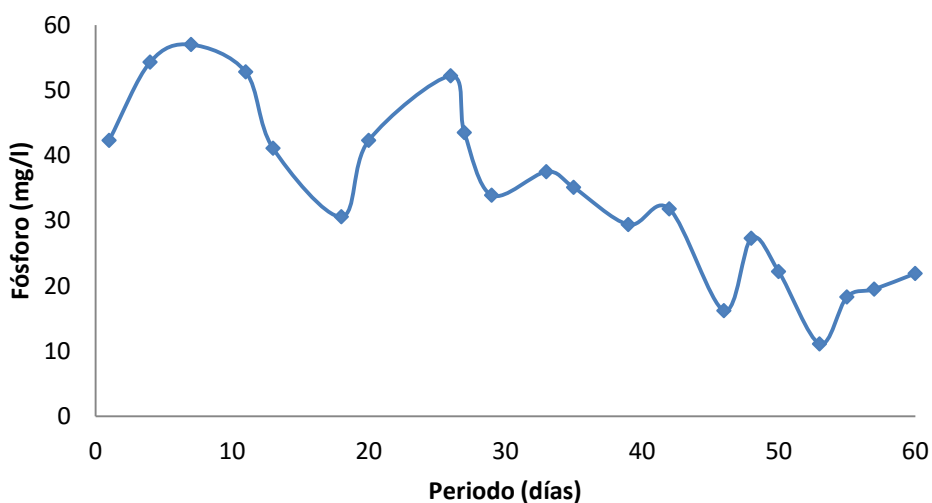
La comparación de las concentraciones de nitrógeno total y de nitrógeno en forma de amonio muestra que este último se encuentra en mayor cantidad. Esto es imposible porque la medida de nitrógeno total acoge la medida del nitrógeno en todas sus formas, tanto el amonio como el nitrato y el nitrito. Sin embargo, esta diferencia entre medidas tiene una explicación. Se debe al tipo de purín utilizado en cada medida. El nitrógeno total se cuantifica a partir de purín soluble, mientras que la concentración de amonio se obtiene a partir de purín sin clarificar.



**Figura 35.** Nitrógeno total en el interior del reactor anaerobio.

### 6.5.8 Fósforo total

La concentración del fósforo durante las primeras semanas del experimento varía sin una tendencia definida. Sin embargo, una visión general de la Figura 36 muestra una disminución clara de la concentración de fósforo. A diferencia del caso del nitrato y el nitrógeno, el segundo purín utilizado tiene una mayor cantidad de fósforo que el primero, por tanto, la reducción de fósforo total se debe al proceso de digestión anaerobia y no al cambio de la composición del alimento.



**Figura 36.** Fósforo total en el interior del reactor anaerobio.

### 6.5.9 Sulfato

Desde que se planteó la posibilidad de que la reacción de sulfato reducción estuviera compitiendo con la reacción de metanogénesis, se intentó disminuir la cantidad de  $\text{SO}_4^{2-}$  en el alimento y se empezó a controlar la concentración de sulfatos en el interior del reactor. Si bien es cierto que en apenas 10 días la concentración se reduce a la mitad, se desconoce la tendencia de consumo de  $\text{SO}_4^{2-}$  (ver Figura 37).

Así mismo, la reducción de sulfatos, aun considerándose positiva para frenar el proceso de sulfato reducción, puede deberse más a su consumo para la generación de  $\text{H}_2\text{S}$ , que a la influencia de la disminución de la concentración de sulfatos en el alimento. Lo que supondría una dificultad a la generación de biogás, debido a la acción de inhibición que ejerce el ácido sulfhídrico sobre las bacterias metanogénicas.

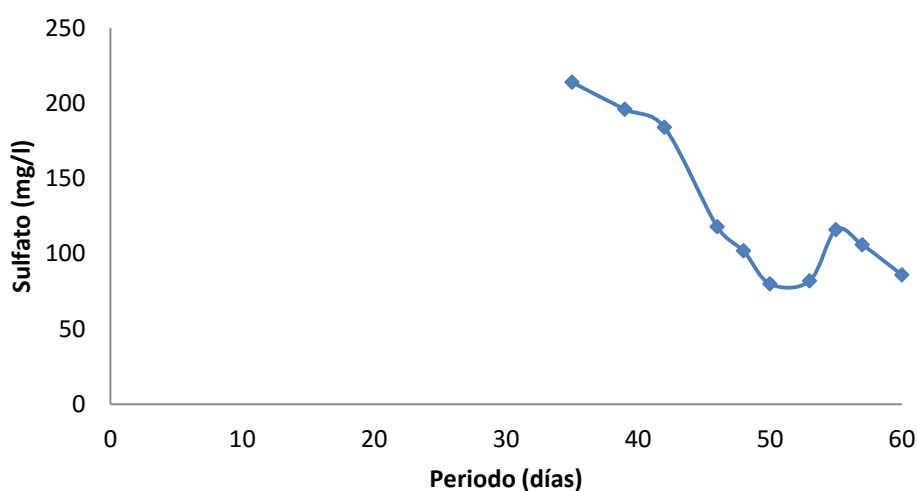


Figura 37. Sulfatos en el interior del reactor anaerobio.

### 6.6 Porcentajes de reducción del proceso de precipitación de estruvita y tratamiento anaerobio

Por último, tras comentar la evolución cuantitativa de los parámetros de caracterización del purín digerido, se pretende conocer cómo influye en la composición del purín cada uno de los procesos realizados (precipitación de estruvita y digestión anaerobia). Para ello, se calculan los porcentajes de reducción de los ST y STV, DQO soluble y total, fósforo total, nitrógeno total, nitrógeno amoniacal y sulfatos tras la precipitación de estruvita, tras la digestión anaerobia y en todo el proceso global. La ecuación que se aplica es:

$$\% \text{ eliminación} = \frac{\text{concentración inicial} - \text{concentración final}}{\text{concentración inicial}} \cdot 100$$

**Tabla 8.** Porcentaje de reducción de los parámetros del purín inicial tras precipitar la estruvita

Parámetros	Concentración inicial	Concentración tras precipitar estruvita	% reducción
ST (g/l)	10,04	-	-
STV (g/l)	5,95	-	-
DQOs (mg/l)	3910,00	2813,00	28,05
DQOt (mg/l)	5970,00	4179,00	30,00
P (mg/l)	42,00	17,70	57,86
N (mg/l)	1270,00	585,00	53,94
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	1224,08	483,08	60,54

En la Tabla 8 se observa el porcentaje de reducción de los parámetros de caracterización del purín tras el proceso de precipitación de estruvita. Por un error experimental no se pueden calcular la reducción de ST y STV. Sí que se observa que más de la mitad del fósforo y del nitrógeno total se reduce, lo cual indica que la mitad de carga contaminante del purín se elimina en la etapa de precipitación de la estruvita. Sin embargo, también se produce una reducción de en torno al 30% de la DQO total y soluble. Este hecho no beneficia al proceso global porque indica que la precipitación de la estruvita arrastra con ella parte de la materia orgánica que contiene el purín, suponiendo un perjuicio para la etapa de digestión anaerobia ya que con ello no beneficia a la generación de biogás

**Tabla 9.** Porcentaje de reducción de la mezcla de purín y fango tras la digestión anaerobia.

Parámetros	Concentración inicial en el digestor	Concentración final en el digestor	% reducción
ST (g/l)	23,28	8,45	63,70
STV (g/l)	17,71	2,56	85,54
DQOs (mg/l)	3910,00	1420,00	63,68
DQOt (mg/l)	21093,00	3510,00	83,36
P (mg/l)	54,30	21,90	59,67
N (mg/l)	1085,00	495,00	54,38
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	1286,29	478,45	62,80

La Tabla 9 muestra el porcentaje de reducción de los parámetros de caracterización de la mezcla de purín tras cristalizar estruvita junto con el fango tras el proceso de digestión anaerobia. Mediante este cálculo se observa la reducción de nutrientes que puede alcanzar la digestión anaerobia. Las eliminaciones más importantes se producen para la DQOt y los STV, hasta un 83,36% y 85,54% respectivamente. Este dato indica que ha habido un alto consumo de sustratos, que está directamente relacionado con la generación de biogás. El resto de parámetros también se han reducido conforme lo esperado en torno a un 60%.

**Tabla 10.** Porcentaje de reducción de los parámetros de caracterización del purín tras el proceso completo de valorización.

Parámetros	Concentración inicial	Concentración final en el digestor	% reducción
ST (g/l)	10,04	8,45	15,84
STV (g/l)	5,95	2,56	56,97
DQOs (mg/l)	3910	1420	63,68
DQOt (mg/l)	5970	3510	41,21
P (mg/l)	42	21,9	47,86
N (mg/l)	1270	495	61,02
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	1224,08	478,45	60,91

En la Tabla 10 se observa el porcentaje de reducción de los parámetros de caracterización del purín tras someterse a todo el proceso de valorización, es decir, se muestra el porcentaje de reducción tras la cristalización de la estruvita y tras la digestión anaerobia. La eliminación parece menos eficaz que en la mostrada en las Tablas 8 y 9 debido a que en este cálculo no se valora la introducción en el reactor anaerobio de fango con una alta carga de nutrientes. Sin embargo, se alcanza una considerable reducción del nitrógeno amoniacal y del nitrógeno total, cercana al 60%. Así como la eliminación del 47,86% de fósforo total.

## **7. DISEÑO DE LA PLANTA A ESCALA INDUSTRIAL**

A partir de los resultados obtenidos en la planta piloto, se pretende diseñar una planta a escala industrial aplicable a una granja con capacidad para 100 cabezas de ganado porcino.

En primer lugar, mediante un diagrama de bloques, se enumeran y se explican brevemente las etapas de tratamiento a las que se somete el purín. A continuación, en los sucesivos apartados, se exponen los cálculos tanto para el dimensionamiento de los equipos, como para conocer la cantidad de estruvita y biogás generados en el periodo de un año. En el último apartado, se especifican los equipos comerciales seleccionados que mejor se ajustan a las necesidades del diseño.

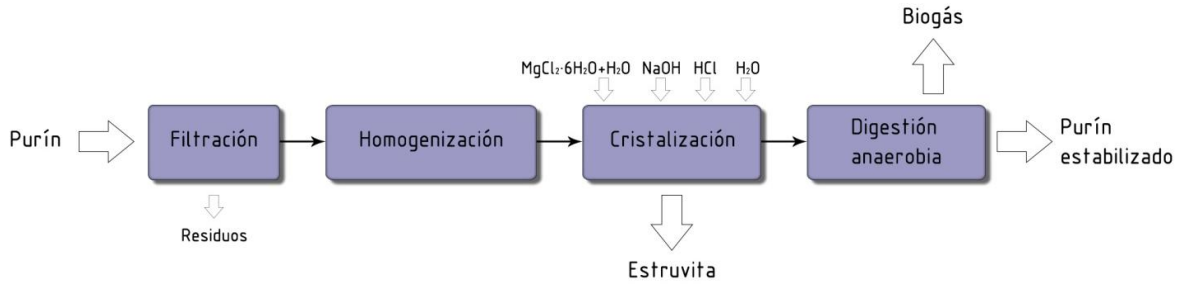
### **7.1 Diagrama de bloques**

El purín a valorizar se encuentra almacenado en una balsa impermeabilizada. La balsa está conectada a un depósito de almacenamiento soterrado al que el purín accede por gravedad. Antes de que el purín acceda al depósito de homogenización, atraviesa unas rejillas de desbaste que retiran los sólidos de mayor tamaño.

A continuación, el purín se impulsa mediante una bomba sumergible hacia el reactor de cristalización. La línea tiene conectada una válvula y un caudalímetro que permiten regular y controlar el paso de purín hasta el reactor de cristalización. Dicho reactor contiene un controlador de nivel que permite controlar el llenado y vaciado. Por la parte superior al reactor de cristalización se introduce la disolución de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , preparada previamente. También por la parte superior se introducen la NaOH y el HCl que permiten regular el pH según sean las condiciones de operación lo requieran. Y una última conexión por la parte superior del reactor permite introducir agua para el lavado y retirada de los restos de purín y estruvita antes de realizar la siguiente carga. Por la parte inferior del cristalizador se extrae la estruvita y se almacena en un depósito. Todos los reactivos mencionados se encuentran almacenados en tanques elevados que permiten la dosificación por gravedad.

Por último, el purín sin la estruvita se bombea desde el cristalizador hasta el reactor anaerobio. Una vez pasado el tiempo de retención hidráulica, del digestor sale un efluente de purín digerido que puede ser utilizado directamente como compost. Por la parte superior del reactor anaerobio sale una corriente gaseosa de biogás que se acumula en un gasómetro antes de enviarse a cogeneración. Parte de ese biogás se recircula a la zona inferior del reactor para mantenerlo en constante agitación sin introducir aire del exterior, que contiene oxígeno y rompería las condiciones anaerobias necesarias para el proceso de digestión.

Las diferentes etapas se muestran ordenadas en el diagrama de bloques de la Figura 38. Además, en el Documento III: Planos, se encuentra el diagrama de flujos y el plano a escala de la planta piloto diseñada.



**Figura 38.** Diagrama de bloques de la planta industrial de valorización de purines.

## 7.2 Dimensionamiento del reactor anaerobio

Para dimensionar el reactor, se fija el número de animales de granja, el volumen medio de purín generado por un animal cada día, el tiempo de retención hidráulica y el número de cargas de purín que se realizan cada semana al reactor. Los parámetros de dimensionamiento de especifican en la Tabla 11.

**Tabla 11.** Parámetros para dimensionamiento del reactor anaerobio.

Parámetro	Cantidad
Número cerdos	100 unidades
Volumen de purín	5 litros/animal·día
TRH	28 días

$$V \text{ utilizable del reactor} = 100 \text{ animal} \cdot \frac{5 \text{ litros}}{\text{día} \cdot \text{animal}} \cdot 28 \text{ días} = \mathbf{14.000 \text{ litros}}$$

A partir de la siguiente fórmula, se calcula el caudal de alimentación al reactor industrial.

$$TRH = \frac{\text{Volumen del reactor}}{\text{Caudal}} \rightarrow 28 \text{ días} = \frac{14.000 \text{ l}}{Q}$$

$$Q = \frac{14.000 \text{ l}}{28 \text{ días}} \cdot \frac{7 \text{ días}}{1 \text{ semana}} = \frac{3.500 \text{ l purín}}{\text{semana}}$$

### 7.3 Dimensionamiento del cristalizador de estruvita

Aunque el reactor anaerobio funciona de forma continua, la etapa previa de precipitación de estruvita funciona de forma discontinua. Por ello, el purín se introduce en el reactor en dos cargas semanales.

$$Q = 3.500 \frac{l \text{ purín}}{\text{semana}} \cdot \frac{\text{semana}}{2 \text{ cargas}} = 1.750 \frac{l \text{ purín}}{\text{carga}}$$

Para conseguir la relación óptima Mg/P=3,6 que facilita la precipitación de la estruvita, se hace uso de la ecuación deducida en apartado 10.1.3 *Cantidad de MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O necesario para alcanzar la relación Mg/PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>=3,66 para la precipitación de la estruvita.*

$$0,4284 \frac{g \text{ MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{l}$$

La cantidad de MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O a añadir en cada carga es:

$$\text{masa MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0,4284 \frac{g \text{ MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{l} \cdot 1.750l = 749,7g = \mathbf{0,7497kg}$$

De igual modo que se realizaba en la planta piloto, el MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O se disuelve en agua para poder integrarlo más fácilmente en el purín. Conocida la alta solubilidad de dicho compuesto en agua, se utilizarán 5 litros de agua en la disolución del MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O necesarios en cada carga al cristalizador.

Por otra parte, al cristalizador se añade NaOH y HCl para ajustar el pH a las condiciones óptimas de operación. Tal y como se explica para la planta piloto, se añade NaOH para aumentar el pH del purín fresco de en torno a 8 hasta 9. Y una vez finalizada la cristalización, se añade HCl para disminuir el pH hasta 7 antes de introducir el purín al reactor anaerobio. Las cantidades no son exactas para cada carga, de modo que, mediante el uso de controladores de pH, se administra el volumen necesario de cada disolución para cada caso.

El volumen utilizado del reactor de cristalización es la suma del volumen de purín, el volumen de la disolución de MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y el volumen de NaOH y HCl. Dado que el purín ocupa 1.750 litros, el volumen ocupado por el resto de disoluciones no es significativo. Así pues, se utilizará para el diseño un reactor de cristalización de 2.000 litros.



#### 7.4 Dimensionamiento del depósito de homogenización

Tal y como se ha descrito en el apartado 7.1, el proceso de valorización se inicia impulsando el purín hacia un depósito impermeabilizado de homogenización para almacenar el purín libre de sólidos de gran tamaño. Para cumplir con las necesidades de la posterior etapa de cristalización de estruvita, el depósito de homogeneización se carga dos veces por semana del mismo modo que sucede con el cristizador. A dicho depósito se impulsan 1.750 litros de purín, por lo que su capacidad será de 2.000 litros. El tanque debe encontrarse cerrado para evitar la pérdida de valor energético del purín debido a las combustiones espontáneas y a su vez, que evite los malos olores. Para evitar la sedimentación de sólidos en el fondo se cargará el mismo día en que se impulsa el purín hacia el cristizador.

#### 7.5 Producción de estruvita

La producción de estruvita de la planta a escala industrial se conocerá a partir de la estruvita obtenida en la planta piloto. Para ello, se tomarán los valores de concentración de nitrógeno amoniacal en el purín antes y después de precipitar la estruvita. A continuación, los gramos se pasarán a moles. El número de moles de  $N-NH_4^+$  retirado es el mismo que el número de moles de estruvita precipitada. Conociendo el peso molecular de estruvita, se pueden conocer los gramos de estruvita por litro obtenida. Seguidamente, se muestran los cálculos realizados.

$$N - NH_4 \text{ antes de precipitar la estruvita} = 1224,08 \frac{mg}{l} \cdot \frac{1g}{1000mg} \cdot \frac{1mol}{14g} = 0,087 \frac{mol}{l}$$

En el cristizador de estruvita se introducen 0,3 l de purín. Por tanto, los moles iniciales de  $N-NH_4$  en el cristizador son:

$$\text{moles } N - NH_4 \text{ antes de precipitar la estruvita} = 0,087 \frac{mol}{l} \cdot 0,3 l = 0,0262 \text{ moles}$$

De igual modo, se conoce la concentración molar del  $N-NH_4$  en el purín tras precipitar la estruvita.

$$N - NH_4 \text{ después de precipitar la estruvita} = 483,08 \frac{mg}{l} \cdot \frac{1g}{1000mg} \cdot \frac{1mol}{18g} = 0,02684 \frac{mol}{l}$$

Del purín tras precipitar estruvita, se toman 250 ml, de modo que la cantidad de moles en el alimento al reactor es:

$$\text{moles } N - NH_4 \text{ después de precipitar estruvita} = 0,0268 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,250 \text{ l} = 0,006084 \text{ moles}$$

Por tanto, la cantidad de moles que quedan en el cristalizador en forma de estruvita es la diferencia entre los moles iniciales de  $N-NH_4$  y los moles de  $N-NH_4$  que hay en la muestra extraída del cristalizador.

$$\text{moles } N - NH_4 \text{ en el cristalizador} = 0,0262 \text{ moles} - 0,006084 \text{ moles} = 0,02015 \text{ moles}$$

$$0,02015 \text{ moles } N - NH_4 = 0,02015 \text{ moles de estruvita}$$

Como en el cristalizador quedan 0,05 l de purín, la concentración molar de la estruvita es:

$$\text{Concentración molar de la estruvita} = \frac{0,02015 \text{ mol}}{0,05 \text{ l}} = 0,403 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Conociendo que el peso molecular de la estruvita es de 245 g/mol:

$$\text{Concentración de la estruvita} = 0,403 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 245 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 98,735 \frac{\text{g}}{\text{l}} = \mathbf{0,0987 \frac{\text{kg}}{\text{l}}}$$

Tal y como vimos en el apartado 7.1, el cristalizador de estruvita de la planta industrial se alimenta con 3.500 litros de purín a la semana, por lo que la producción anual de estruvita de una planta con capacidad para 100 cabezas de ganado porcino es:

$$\begin{aligned} \text{Producción teórica estruvita} &= 0,0987 \frac{\text{kg}}{\text{l}} \cdot 3500 \frac{\text{l}}{\text{semana}} \cdot 52 \frac{\text{semanas}}{\text{año}} = 17969 \frac{\text{kg}}{\text{año}} \\ &= 17,969 \frac{\text{toneladas}}{\text{año}} \end{aligned}$$

Suponiendo que la eficiencia de la cristalización es del 90%, es decir, que no todos los moles de  $NH_4^+$  precipitan equimolarmente con el  $Mg^{2+}$  y el  $PO_4^{3-}$ , la producción anual de estruvita sin purificar es:

$$\text{Producción de estruvita} = 12,84 \cdot 0,9 = \mathbf{16,17 \frac{\text{toneladas estruvita}}{\text{año}}}$$

## 7.6 Producción de biogás

Para el cálculo de la generación de biogás en la planta industrial no se van a tomar los resultados experimentales debido a la baja producción obtenida. En su lugar, se tomará el dato teórico de  $0,4 \text{ m}^3 \text{ CH}_4$  generado/kg DQO eliminada. Conocida la cantidad de DQO eliminada durante el tiempo de retención hidráulica del reactor anaerobio del laboratorio y la proporción teórica en que se encuentra el  $\text{CH}_4$  y el  $\text{CO}_2$  en el biogás, se puede conocer la producción anual de biogás.

Concentración DQO en el reactor anaerobio, día 0 =  $3,91 \cdot 10^{-3} \text{ kg/l}$

Concentración DQO en el reactor anaerobio, día 28 =  $2,51 \cdot 10^{-3} \text{ kg/l}$

Volumen de purín en el reactor anaerobio industrial =  $14.000 \text{ l}$

TRH = 28 días

*DQO eliminada en el TRH en el reactor anaerobio industrial*

$$= \frac{3,91 \cdot 10^{-3} \text{ kg}}{\text{l}} \cdot 14.000\text{l} - \frac{2,51 \cdot 10^{-3} \text{ kg}}{\text{l}} \cdot 14.000\text{l} = 19,6 \text{ kg}$$

$$\text{Caudal de } \text{CH}_4 = \frac{0,4 \text{ m}^3 \text{ CH}_4}{\text{kg DQO eliminada}} \cdot \frac{19,6 \text{ kg DQO eliminada}}{28 \text{ días}} \cdot \frac{365 \text{ días}}{\text{año}} = 102,2 \frac{\text{m}^3 \text{ CH}_4}{\text{año}}$$

Considerando que el biogás está compuesto en un 75% de  $\text{CH}_4$  y el 25% de  $\text{CO}_2$ , la cantidad teórica de  $\text{CO}_2$  obtenida de la planta industrial diseñada es:

$$\text{Caudal de } \text{CO}_2 = \frac{102,2 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 / \text{año} \cdot 0,25}{0,75} = 34,07 \frac{\text{m}^3 \text{ CO}_2}{\text{año}}$$

Por tanto, en un año se generará un volumen de biogás igual a la suma del  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  obtenidos, es decir,  **$136,27 \text{ m}^3$  biogás/año.**

## 7.7 Dimensionamiento del gasómetro

El sistema de almacenamiento del biogás generado, también llamado gasómetro, va a ser dimensionado en función de la producción de biogás obtenida en el periodo de 28 días, coincidiendo con el TRH. Además, la cámara de biogás se encuentra presurizada, es decir, la presión de operación es constante y se selecciona previamente. Para el diseño de la presente planta industrial, la presión de operación será de  $1,1 \text{ atm}$  y la temperatura de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### Análisis y caracterización de purines para la obtención de estruvita y biogás

Para conocer el volumen que del gasómetro, se aplica la ecuación de estado de los gases ideales:  $PV=nRT$ . Donde:

P=presión

V=volumen

n=moles de gas

R=constante universal de los gases ideales

T=temperatura

Para saber el número de moles de biogás generados en 28 días, calculamos el caudal volumétrico de gas para ese periodo. Conocida la producción anual de biogás:

$$\text{Volumen de biogás en 28 días} = 136,27 \cdot \frac{28}{365} = 10,45 \text{ m}^3 \text{ biogás}$$

Considerando el biogás un gas perfecto, conocemos su volumen molar, es decir, un mol de biogás ocupa un volumen de 22,4 litros. Por tanto, podemos conocer los moles de gas generados en 28 días:

$$\text{Moles de biogás en 28 días} = 10,45 \text{ m}^3 \cdot \frac{1000 \text{ l}}{\text{m}^3} \cdot \frac{\text{mol}}{22,4 \text{ l}} = 466,51 \text{ moles}$$

Despejando de la ecuación de estado de los gases ideales:

$$V_{\text{gasómetro}} = \frac{466,51 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm l}}{\text{mol K}} \cdot 293 \text{ K}}{1,1 \text{ atm}} = 10.189,42 = 10,19 \text{ m}^3$$

Por seguridad, se instalaría un gasómetro de  $11 \text{ m}^3$

A continuación, en la Tabla 12 se muestra un resumen de las dimensiones de los principales equipos de la instalación, así como la producción anual de estruvita y biogás.

**Tabla 12.** Tabla resumen del dimensionamiento y caudal de producción del reactor de cristalización y el digestor anaerobio.

Equipo	Volumen	Caudal de producción
Reactor de cristalización	$2 \text{ m}^3$	11,55 T estruvita /año
Digestor anaerobio	$14 \text{ m}^3$	$136,27 \text{ m}^3$ biogás/año
Gasómetro	$11 \text{ m}^3$	-

## **8. CONCLUSIONES**

La realización del presente TFG ha permitido conocer las necesidades a las que se enfrenta el sector ganadero con respecto al tratamiento de los purines. Es importante aplicar y desarrollar nuevas técnicas en la obtención de soluciones para la gestión sostenible de los purines.

En el laboratorio, se ha puesto en funcionamiento una planta piloto para la valorización de purines basada en la aplicación de dos procesos consecutivos. En primer lugar, la cristalización de la estruvita a partir del purín y, a continuación, la digestión anaerobia de los mismos. Los resultados muestran que la etapa de cristalización de la estruvita permite reducir en un 57,86% y 53,94% la cantidad de fósforo y nitrógeno respectivamente presentes en el purín. Por cada carga de purín realizada al cristalizador se han obtenido 4,94 g de estruvita.

Además, el proceso de digestión anaerobia también ha conseguido una buena estabilización de los purines, con una reducción importante de los parámetros más contaminantes: disminución del 15,84% de los sólidos totales y del 56,97% de los sólidos volátiles, disminución del 41,21% de la DQO total y 63,68% de la DQO soluble, disminución del 60,91% del nitrógeno amoniacal y leve disminución de la conductividad.

Sin embargo, volumen de biogás obtenido experimentalmente ha sido pequeño. Se ha comprobado que los residuos ganaderos estudiados no contienen la cantidad de materia orgánica necesaria como para generar volúmenes importantes de biogás. Además, el proceso ha presentado un comportamiento anómalo con respecto a la producción de biogás debido a la aparición de una reacción secundaria de sulfato reducción y pérdidas de gas debido a fugas en el digestor.

Finalmente, se ha realizado el diseño del proceso para la precipitación de estruvita y digestión anaerobia de purines a escala industrial en una granja con capacidad para 100 cabezas de ganado. Las condiciones de operación de la planta industrial diseñada son relativamente complejas. No obstante, sería necesario realizar un estudio económico más exhaustivo para realizar una valoración sobre si el proyecto podría ser viable desde el punto de vista económico.

## 9. BIBLIOGRAFÍA

Angelidaki, I., Ahring, B. (1997). Anaerobic digestion in Denmark. Past, present and future. 336-342. En: III curso de Ingeniería Ambiental, Flotats X., (Ed.). Universidad de Lleida.

APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed., American Public Health Association, Washington, DC, USA, 2005.

Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, W., Siegrist, H. and Vavilin, V. (IWA Task Group on Modelling of Anaerobic Digestion Processes) (2002). Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1). IWA Publishing, London.

Elferink, S. (1994). Sulfate reduction in methanogenic bioreactors. FEMS Microbiol Rev 15, 119-136.

Escudero, A., Blanco, F., Lacalle, A., Pinto, M., (2014). Struvite precipitation for ammonium removal from anaerobically treated effluents.

Flotats, X., Campos, E., Palatsi, J., Bonmatí, X. (2001). Digestión anaerobia de purines de cerdo y codigestión con residuos de la industria alimentaria. *Porci; Monografías de actualidad*, 65, pp 51-65.

Gibson, G. (1990) "Physiological and ecology of the sulfate-reducing bacteria". A review. *Journal Applied Bacteriology*, 69:769-797.

IDEA. Biomasa: Digestores anaerobios. 2007.

Martí, N. (2006) Phosphorus precipitation in anaerobic digestion process. Boca Raton, Florida.

Song, Y-H., Qiu, G-L., Yuan, P., Cui, X-Y., Peng, J-F., Zeng, P., Duan, L., Xiang, L., Feng, Q., (2010). Nutrients removal and recovery from anaerobically digest swine wastewater by struvite crystallization without chemical addition.

Durán Maquinaria Agrícola, S.L. <http://www.interempresas.net/Agricola/FeriaVirtual/Producto-Esparcidores-de-purin-Pichon-113041.html> [Consulta: junio 2016]

Interempresas.net <http://www.interempresas.net/Agricola/Articulos/107199-Gili-98-presenta-un-nuevo-sistema-de-aplicacion-controlada-de-purines.html> [Consulta: junio 2016]

EDP <https://www.sostenibilidadedp.es/pages/index/central-de-cogeneracion-residuos-hc-energia> [Consulta: mayo 2016]

Ecobiogas <http://www.ecobiogas.es/archivos/es/> [Consulta: mayo 2016]

Edibon

<http://www.edibon.com/products/catalogues/es/units/chemicalengineering/chemicalengineering/chemical/QUCB.pdf> [Consulta: mayo 2016]

## 10. ANEXOS

### 10.1 Anexo I: Cálculos

#### 10.1.1 Tiempo de Retención Hidráulica

$$TRH = \frac{\text{Volumen del reactor}}{\text{Caudal}}$$

#### 10.1.2 Cantidad de N-NH<sub>4</sub> en las muestras de purín digerido

$$\text{Concentración } \frac{\text{mgN} - \text{NH}_4}{L} = \frac{(V_{\text{Muestra}} - V_{\text{blanco}}) \text{ml HCl} \cdot \frac{0,1 \text{mol HCl}}{1 \text{l}} \cdot \frac{1000 \text{mg}}{\text{g}} \cdot \frac{14 \text{g}}{\text{mol}}}{5 \text{ml muestra}}$$

#### 10.1.3 Cantidad de MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O necesario para alcanzar la relación Mg/PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>=3,66 para la precipitación de la estruvita

A continuación, se muestran los cálculos realizados para saber qué cantidad de MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O se necesita.

$$[Mg]_{\text{inicial medida}} = \frac{43,6 \text{ mg}}{L} \cdot \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{24 \text{ g}} = 0,00181667 \frac{\text{mol}}{L}$$

$$[PO_4^{3-}]_{\text{inicial medida}} = \frac{103,88 \text{ mg}}{L} \cdot \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{95 \text{ g}} = 0,00109347 \frac{\text{mol}}{L}$$

$$\frac{Mg^{2+}}{PO_4^{3-}}_{\text{inicial}} = \frac{0,00181667}{0,00109347} = 1,66$$

Por ello, es necesaria la adición de magnesio (en forma de MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) hasta alcanzar la relación Mg<sup>2+</sup>/PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>= 3,6.

$$\frac{Mg^{2+}}{PO_4^{3-}} = \frac{x}{0,00109347} = 3,6$$

$$[Mg] = 3,6 \cdot 0,00109347 = 3,9365 \cdot 10^{-3} \frac{mol}{L}$$

$$Cantidad\ de\ Mg\ deseada = \frac{3,9365 \cdot 10^{-3} mol}{L} \cdot \frac{24\ g}{1\ mol} \cdot \frac{1000\ mg}{1\ g} = 94,5 \frac{mg}{L}$$

*Cantidad de Mg a añadir = Cantidad de Mg deseada – Cantidad de Mg inicial*

$$Cantidad\ de\ Mg\ a\ añadir = 94,5 \frac{mg}{L} - \frac{43,6\ mg}{L} = \frac{50,9\ mg}{L}$$

$$Relación\ de\ proporciones: \frac{202 \frac{g\ MgCl_2 \cdot 6H_2O}{mol}}{24 \frac{g\ Mg}{mol}} = x \frac{g\ MgCl_2 \cdot 6H_2O}{L} = \frac{0,0509 \frac{g\ Mg}{L}}$$

$$Es\ necesario\ añadir\ 0,4284 \frac{g\ MgCl_2 \cdot 6H_2O}{L}$$

Como cada carga de purín al reactor es de 300 ml:

$$Cantidad\ MgCl_2 \cdot 6H_2O\ a\ pesar = 0,4284 \frac{g\ MgCl_2 \cdot 6H_2O}{L} \cdot 0,3L = 0,1254\ g$$

#### **10.1.4 Valoración del CO<sub>2</sub> y contenido de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en el biogás**

Los pasos para valorar la disolución de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en que el CO<sub>2</sub> se encuentra absorbido son:

- Introducir la disolución de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> contenida en el frasco de absorción del equipo Orsat en un matraz Erlenmeyer y ajustar el pH a 12 empleando HCl 1M (PANREAC).
- Añadir 5 gotas del indicador fenolftaleína. La disolución se vuelve de color morado intenso. Valorar con HCl 0,1 M (VWR) hasta que la disolución vire a incoloro.
- Añadir 5 gotas del indicador anaranjado de metilo 0,5% p/v. La disolución se vuelve color amarillo. Por último, valorar con HCl 0,1 M hasta que la disolución vire a color naranja intenso.

Los cálculos para conocer el volumen de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> generados son los siguientes.



$$m_{eq} HCl = m_{eq} K_2CO_3$$

$$(V_1 + V_2) \cdot N = \frac{g K_2CO_3}{\frac{PM K_2CO_3}{n_{eq} K_2CO_3}}$$

$V_1$ : volumen de HCl en litros añadido en la primera valoración.

$V_2$ : volumen de HCl en litros añadido en la segunda valoración.

$N$ : Normalidad del HCl. Dato:  $N_{HCl} = 0,1 \frac{\text{equivalentes}}{l}$

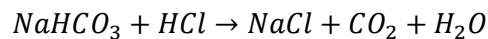
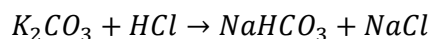
$PM K_2CO_3 = 138,205 \text{ g/mol}$

$n_{eq} K_2CO_3 = 2$

$$g K_2CO_3 = (V_1 + V_2) \cdot N \cdot \frac{PM K_2CO_3}{n_{eq} K_2CO_3} = (V_1 + V_2) \cdot 0,1 \cdot \frac{138,205}{2}$$

$$\text{moles } K_2CO_3 = \frac{g K_2CO_3}{PM K_2CO_3} = \frac{g K_2CO_3}{138,205}$$

Según las siguientes reacciones:  $\text{moles } K_2CO_3 = \text{moles } CO_2$



Por la ley de los gases ideales calculamos el volumen de  $CO_2$ :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$1 \cdot V_{CO_2} = n CO_2 \cdot 0,082 \cdot 298$$

$$V_{CO_2} = n CO_2 \cdot 0,082 \cdot 298$$

Por diferencia de volumen, se puede conocer el volumen de  $CH_4$  generado:

$$V_{CH_4} = V_{total\ gas\ generado} - V_{CO_2}$$

## 10.2 Anexo II: Caracterización analítica del purín

### 10.2.1 Obtención de purín clarificado

Para obtener la fracción soluble del purín o purín clarificado, se sigue el siguiente procedimiento:

- Introducir la muestra en los tubos de centrifuga de fondo cónico y de 25 ml de capacidad. Introducir dichos tubos en la centrifuga (marca Sigma, modelo 3-18k) y conectar dicho equipo durante 16 minutos a 10.000 revoluciones por minuto (rpm).
- Cuando acaba el centrifugado, se filtra la fase líquida con papel de filtro de 60  $\mu$ m y los sólidos insolubles que se han depositado en el fondo del tubo se desechan.

### 10.2.2 Determinación de los sólidos totales y volátiles

La normativa APHA de 2005 de determinación de ST y SV se desarrolla según el siguiente procedimiento:

- Pesar el crisol vacío = m1.
- Pesar el crisol + 50 ml de muestra de purín =m2.
- Introducir el crisol en la estufa a 100 °C.
- Sacar y dejar enfriar en el desecador.
- Pesar el crisol (tras estufa y enfriamiento) =m3.
- Introducir el crisol en mufla a 550°C.
- Sacar y dejar enfriar en el desecador.
- Pesar el crisol (tras mufla y enfriamiento) = m4.

$$\text{Sólidos totales} = \frac{m3 - m1}{m2 - m1} \quad \text{Sólidos volátiles} = \frac{m3 - m4}{m2 - m1}$$

### **10.2.3 Determinación del nitrógeno amoniacal**

La unidad de destilación Selecta funciona según el siguiente procedimiento:

- Calentar la unidad de destilación marca Selecta, modelo Pro-Nitro M.
  - 25 ml de agua de resina en el tubo de digestión.
  - Pulsar los ON y STEAM.
- Realizar el blanco.
  - 25 ml de agua de resina en el tubo de digestión.
  - Erlenmeyer con 50 ml de ácido bórico más 5 gotas del indicador Mixed Indicator 5.
  - Pulsar ON+STEAM+NaOH
- Muestra.
  - 25 ml de agua de resina en el tubo de digestión más 5 ml de muestra no clarificada.
  - Erlenmeyer con 50 ml de ácido bórico más 5 gotas del indicador Mixed Indicator 5..
  - Pulsar ON+STEAM+NaOH
- Valorar el destilado con HCl 0,1 M hasta cambio de color.
  - Blanco: rosa → morado
  - Muestra: verde → transparente → morado
- Aplicar la ecuación.

$$\text{Concentración } \frac{\text{mgN} - \text{NH}_4}{L} = \frac{(V_{\text{Muestra}} - V_{\text{blanco}}) \text{ml HCl} \cdot \frac{0,1 \text{mol HCl}}{1 \text{l}} \cdot \frac{1000 \text{mg}}{\text{g}} \cdot \frac{14 \text{g}}{\text{mol}}}{5 \text{ml muestra}}$$

### **10.2.4 Determinación de la Demanda Química de Oxígeno**

DQO total:

- Agitar tubo de ensayo.
- Añadir 2 ml de la muestra sin clarificar.
- Agitar tubo de ensayo.
- Mantener a 148°C durante 2 horas.
- Agitar tras sacar del termoreactor.
- Dejar enfriar y medir.

DQO soluble:

- Agitar tubo de ensayo.
- Añadir 2 ml de la muestra clarificada.
- Agitar tubo de ensayo.
- Mantener a 148°C durante 2 horas.
- Agitar tras sacar del termoreactor.
- Dejar enfriar y medir.

#### **10.2.5 Determinación del nitrato**

- Añadir 0,2 ml de muestra clarificada en el tubo de ensayo.
- Añadir 1 ml de la disolución A al tubo de ensayo.
- Agitar tubo de ensayo.
- Esperar 15 minutos.
- Medir.

#### **10.2.6 Determinación de la dureza**

- Añadir 4 ml de de la disolución A al tubo de ensayo y agitar.
- Esperar dos minutos.
- Medir en el espectrofotómetro.
- Añadir 0,2 ml de muestra clarificada en el tubo de ensayo y agitar.
- Esperar 30 segundos y medir en el espectrofotómetro.
- Añadir 0,2 ml de la disolución B en el tubo de ensayo y agitar.
- Esperar 30 segundos y medir en el espectrofotómetro.

#### **10.2.7 Determinación del fósforo total**

- Pipetear 1 ml de la muestra clarificada en una cubeta y mezclar.
- Añadir una dosis de P-1K y cerrar cubetat.
- Calentar cubeta durante 30 minutos a 120 °C en el termorreactor.
- Sacar la cubeta del termorreactor y dejar enfriar.
- Añadir 5 gotas de P-2K, cerrar tapa roscada y mezclar.

- Añadir 1 dosis de P-3K, cerrar tapa roscada y agitar intensamente.
- Esperar 5 minutos y medir.

#### **10.2.8 Determinación del nitrógeno total**

- Pipetear 1 ml de la muestra clarificada en una cubeta vacía.
- Añadir 9 ml de agua de resina.
- Añadir una microcucharada N-1K.
- Añadir 6 gotas de N-2K, cerrar con tapa roscada y mezclar.
- Calentar cubeta durante 1 hora a 120 °C en el termorreactor.
- Sacar la cubeta del termorreactor y dejar enfriar.
- Pipetear 1 ml de la muestra preparada en un tubo de ensayo.
- Añadir 1 ml de N-3K al tubo de ensayo y mezclar.
- Esperar 10 minutos de tiempo de reacción y medir.

#### **10.2.9 Determinación del sulfato**

- Pipetear 5 ml de la muestra clarificada en una cubeta de reacción.
- Añadir 1 microcucharada de
- Añadir una microcucharada  $\text{SO}_4$ -1K y cerrar con tapa roscada.
- Agitar intensamente y esperar dos minutos.
- Medir inmediatamente.

10.3 Anexo III: Tabla con los resultados experimentales

Día de operación	1	4	7	11	13	18	20
NT (mg/l)	1085	1005	2300	1035	1060	960	1020
NO <sub>3</sub> (mg/l)	7,12	7,94	7,24	8,45	10,45	8,59	9,72
PT (mg/l)	42,3	54,3	57	52,8	41,1	30,6	42,3
DQOt (mg/l)	21093	18201	12930	14370	11430	10008	9612
DQOs (mg/l)	3910	4064	3270	3290	2940	2990	2750
Ca <sub>2</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	263,4	253,2		193,5	180	184,5	180,3
Mg <sub>2</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	99	106,2		69	65,1	72,3	71,7
°dH	59,7	60		43,2	40,5	42,6	41,7
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	1286,29	1231	1194,17	1055,96	976,68	1173,02	1007,28
pH	7,97	7,85	8,2	7,79	8,09	8,14	8,22
Cond (mS/l)	17,47	17,1	16,65	16,63	15,8	15,74	14,89
ST (g/l)	23,28	21,27	20,33	17,95	16,79	11,15	15,96
STV (g/l)	17,71	11,51	10,24	8,91	8,15	7,47	7,62

Día de operación	26	27	29	33	35	39	42
NT (mg/l)	1020	900	945	840	825	150	810
NO <sub>3</sub> (mg/l)	12,1	11,8	11,96	12,68	11,6	13,52	9,7
PT (mg/l)	52,2	43,5	33,9	37,5	35,1	29,4	31,8
DQOt (mg/l)	4746	9141	8040	3954	7521	6681	6795
DQOs (mg/l)	2650	2580	2510	2430	2440	2110	2160
Ca <sub>2</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	154,8	160,2	154,8	132,9	139,5	163,2	161,7
Mg <sub>2</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	53,7	69	68,1	53,1	43,5	51,3	57,6
°dH	34,2	38,4	37,5	30,9	27,9	33,3	36
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	906,99	787,86	824,61	679,81	788,56	711,15	678,14
pH	8,12	7,84	8,06	7,82	8,03	8,03	8,17
Cond (mS/l)	14,95	14,55	14,37	14,14	14,62	14,12	13,51
ST (g/l)	10,12	13,93	12,87	9,09	12,05	11,86	11,08
STV (g/l)	3,57	5,98	5,6	2,69	4,76	4,76	4,31
SO <sub>4</sub> (mg/l)					214	196	184

Análisis y caracterización de purines para la obtención de estruvita y biogás

<b>Día de operación</b>	<b>46</b>	<b>48</b>	<b>50</b>	<b>53</b>	<b>55</b>	<b>57</b>	<b>60</b>
<b>NT (mg/l)</b>	705	645	600	525	495	525	495
<b>NO<sub>3</sub> (mg/l)</b>	7,74	8,92	7,72	6,7	8	8,68	8,06
<b>PT (mg/l)</b>	16,2	27,3	22,2	11,1	18,3	19,5	21,9
<b>DQOt (mg/l)</b>		4578	4155	3684	3519	3345	3186
<b>DQOs (mg/l)</b>	1690	1770	1600	1370	1440	1490	1420
<b>Ca<sub>2</sub><sup>+</sup> (mg/l)</b>	186,6	189	330	264,9	272,1	257,4	239,7
<b>Mg<sub>2</sub><sup>+</sup> (mg/l)</b>	61,2	58,8	67,5	60,9	64,8	66,3	67,5
<b>°dH</b>	40,2	40,5	61,8	51	53,1	51,3	49,2
<b>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (mg/l)</b>	654,21	600,51	644,89	555,64	499,48	475,99	478,45
<b>pH</b>	8,26	7,97	8,06	8,18	8,19	8,2	7,97
<b>Cond (mS/l)</b>	13,1	12,64	12,85	13,1	12,33	12,52	13,04
<b>ST (g/l)</b>	9,55	9,48	9,69	8,75	8,54	8,45	
<b>STV (g/l)</b>	3,05	3,03	3,02	2,41	2,64	2,46	
<b>SO<sub>4</sub> (mg/l)</b>	118	102	80	82	116	106	86





# **DOCUMENTO II:**

# **PRESUPUESTO**

Análisis y caracterización de purines para la obtención de estruvita y biogás

## 1. CUADRO DE PRECIOS DESCOMPUESTOS

### 1.1 Presupuesto de la instalación

A partir del diseño de la planta industrial propuesto en el documento Memoria, se realiza un presupuesto de la instalación orientativo con los equipos que más se ajustan a las necesidades del diseño.

#### 1.1.1 Pre-tratamiento del purín.

- Reja. Reja de desbaste automática de acero inoxidable para la retirada de sólidos no biodegradables de 5 a 15 mm.  
Precio: 1.500 €.
- Depósito de homogenización. Depósito cilíndrico de hormigón de 2 m<sup>3</sup>. Se debe encontrar soterrado e impermeabilizado con polietileno de baja densidad. Dimensiones: 1,5 m de diámetro y 1,2 m de altura.  
Precio: 6.000 €.
- Bomba sumergible. Electrobomba sumergible hasta 20 m para el drenaje del purín almacenado en el depósito de homogenización. Carcasa de hierro fundido y eje del motor de acero Inox ASIS 304.  
Precio: 1.500 €.
- Válvula. Control del paso del purín del depósito de homogenización hasta el cristalizador.  
Precio: 400 €.
- Caudalímetro.  
Precio: 600 €.

#### 1.1.2 Cristalización estruvita.

- Reactor cristalización. Reactor cilíndrico de acero inoxidable de 2 m<sup>3</sup>. Fondo tipo klopper para facilitar la retirada de la estruvita. Además, cuenta con sistema de agitación y camisa térmica. Cuatro tapas abatibles en la parte superior.  
Dimensiones: 1 m de diámetro y 2,6 m de altura.  
Precio: 20.000 €.

Análisis y caracterización de purines para la obtención de estruvita y biogás

- Tanque de almacenamiento de ácido clorhídrico. Tanque cilíndrico de acero inoxidable recubierto de PVDF (polifluoruro de vinilideno) resistente a agentes químicos y radiación ultravioleta. Difícil inflamabilidad y gran estabilidad térmica.

Capacidad de 10 litros y fondo cónico.

Precio: 1.000 €.

- Tanque de almacenamiento de la disolución de hidróxido de sodio. Tanque cilíndrico de acero inoxidable recubierto de PVDF (polifluoruro de vinilideno) resistente a agentes químicos y radiación ultravioleta. Difícil inflamabilidad y gran estabilidad térmica. Capacidad de 10 litros y fondo cónico.

Precio: 1.000 €.

- Tanque de almacenamiento de la disolución de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ . Tanque cilíndrico de acero inoxidable recubierto de PVDF (polifluoruro de vinilideno) resistente a agentes químicos y radiación ultravioleta. Difícil inflamabilidad y gran estabilidad térmica.

Capacidad de 10 litros y fondo cónico.

Precio: 1.000 €.

- Agitador vertical de montaje superior. Agitador de hélice de tres palas para instalar en el tanque de almacenamiento del  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ . 2000 rpm máximo. Longitud del mango 350 mm.

Precio: 250 €.

- Depósito de almacenamiento de agua para limpieza del reactor de cristalización. Tanque de PVC de 2 m<sup>3</sup> de capacidad.

Dimensiones: 1x1,3x1,5 m.

Precio: 600 €.

- Válvula. Válvulas para el control de las líneas de conducción por gravedad del  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , HCl, NaOH y agua de limpieza.

Precio: 150 €.

- Depósito almacenamiento estruvita cristalizada. Depósito de PVC con capacidad para 250 litros. Dimensiones: 0,79 m de diámetro y 0,95 m de alto.

Precio: 120 €.

- Válvula. Control de salida de cristalizador hacia tanque de almacenamiento de la estruvita.

Precio: 150 €.

- Medidor pH.

Precio: 350 €.

- Medidor de nivel.

Precio: 475 €.

### Análisis y caracterización de purines para la obtención de estruvita y biogás

- Termómetro.  
Precio: 380 €.
- Bomba lobular. Impulsa el purín desde el cristizador hasta el digestor. Caudal de hasta 50 m<sup>3</sup>/h y hasta 10 bar.  
Precio: 2.000 €.
- Válvula. Control flujo de purines hacia el digestor. Dos unidades.  
Precio: 400 €.

#### **1.1.3 Digestión anaerobia.**

- Depósito. Depósito cilíndrico de fibra de vidrio de 14 m<sup>3</sup> con recirculación de aire y cerrado.  
Dimensiones: 3 m de diámetro y 2 m de altura.  
Precio: 20.000 €.
- Compresor. Compresor para la recirculación de un caudal de 3 l/h de biogás.  
Precio: 225 €.
- Intercambiador de placas externas. Recubrimiento para las paredes del depósito (19m<sup>2</sup>). Placas de acero inoxidable con canales conectables para permitir el paso del fluido intercambiador (agua). Las placas deben alcanzar los 40°C.  
Precio: 15.000 €.
- Medidor pH.  
Precio: 350 €.
- Medidor de nivel.  
Precio: 475 €.
- Termómetro.  
Precio: 380 €.

#### **1.1.4 Almacenamiento del biogás.**

- Gasómetro. Sistema de almacenamiento de doble membrana. Membranas de textil fibroso recubierto por ambos lados de PVC. Membranas resistentes a los rayos UV, la abrasión microbiana y al biogás. La capacidad del gasómetro es de 11 m<sup>3</sup> y su forma es de  $\frac{3}{4}$  de esfera.  
Precio: 60.000 €.
- Antorchas. Quema de exceso de gas.  
• Precio: 3.000 €.

A continuación, en la Tabla 1 se muestra un resumen del presupuesto de instalación descompuesto y el total.

**Tabla 1.** Resumen presupuesto de instalación.

<b>Equipo</b>	<b>Precio (€)</b>	<b>Unidades</b>	<b>Precio final (€)</b>
Reja	1.500	1	1.500
Depósito de homogenización	6.000	1	6.000
Bomba sumergible	1.500	1	1.500
Válvula	400	3	1.200
Caudalímetro	600	1	600
Reactor de cristalización	20.000	1	20.000
Tanque inox recubierto de PVDF	1.000	3	3.000
Agitador vertical	250	1	250
Depósito PVC 2m <sup>3</sup>	600	1	600
Depósito PVC 250l	150	1	150
Válvula dosificación por gravedad	150	4	600
Controlador de pH	350	2	700
Controlador de nivel	475	2	950
Controlador de temperatura	380	2	760
Bomba lobular	2.000	1	2.000
Reactor anaerobio	20.000	1	20.000
Compresor	225	1	225
Intercambiador de calor	15.000	1	15.000
Gasómetro	60.000	1	60.000
Antorchas	3.000	2	6.000
<b>TOTAL</b>			<b>141.035</b>

## 1.2 Presupuesto de mano de obra

La instalación cuenta con un Ingeniero Químico y un Técnico que supervisen y controlen las necesidades de la instalación.

- Ingeniero Químico. Jornada completa de 8 horas/día. Periodo de 28 días. Total de horas trabajadas 224 h.

Precio neto: 30 €/hora.

- Técnico. Jornada completa de 8 horas/día. Periodo de 28 días. Total de horas trabajadas 224 h.

Precio neto: 15 €/hora.

En la Tabla 2 se desarrolla el presupuesto total de mano de obra.

*Tabla 2. Presupuesto de mano de obra.*

Trabajador	Precio hora (€)	Horas	Precio Neto (€)
Ingeniero Químico	30	224	6.720
Técnico	15	224	3.360
<b>TOTAL</b>			<b>10.080</b>

## 2. PRESUPUESTO TOTAL

### 2.1 Presupuesto de ejecución material

El presupuesto de ejecución material se obtiene de la suma del presupuesto de instalación y el presupuesto de mano de obra, calculados en el apartado anterior. En la Tabla 3 se obtiene el total.

*Tabla 3. Presupuesto de ejecución material*

PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL	
Presupuesto de instalación	141.035 €
Presupuesto de mano de obra	10.080 €
<b>TOTAL</b>	<b>151.115 €</b>

## 2.2 Presupuesto de ejecución por contrata

El presupuesto de ejecución por contrata (Tabla 4) se obtiene al añadir al presupuesto de ejecución material calculado en el apartado 2.1 el 15% de gastos generales.

*Tabla 4. Presupuesto de ejecución por contrata.*

<b>PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN POR CONTRATA</b>	
Presupuesto de ejecución material	151.115 €
15% gastos generales	22.667,25 €
<b>TOTAL</b>	<b>173.782,25 €</b>

## 2.3 Presupuesto total

El presupuesto total se calcula al añadir el IVA el 21% al presupuesto de ejecución (ver Tabla 5).

*Tabla 5. Presupuesto total.*

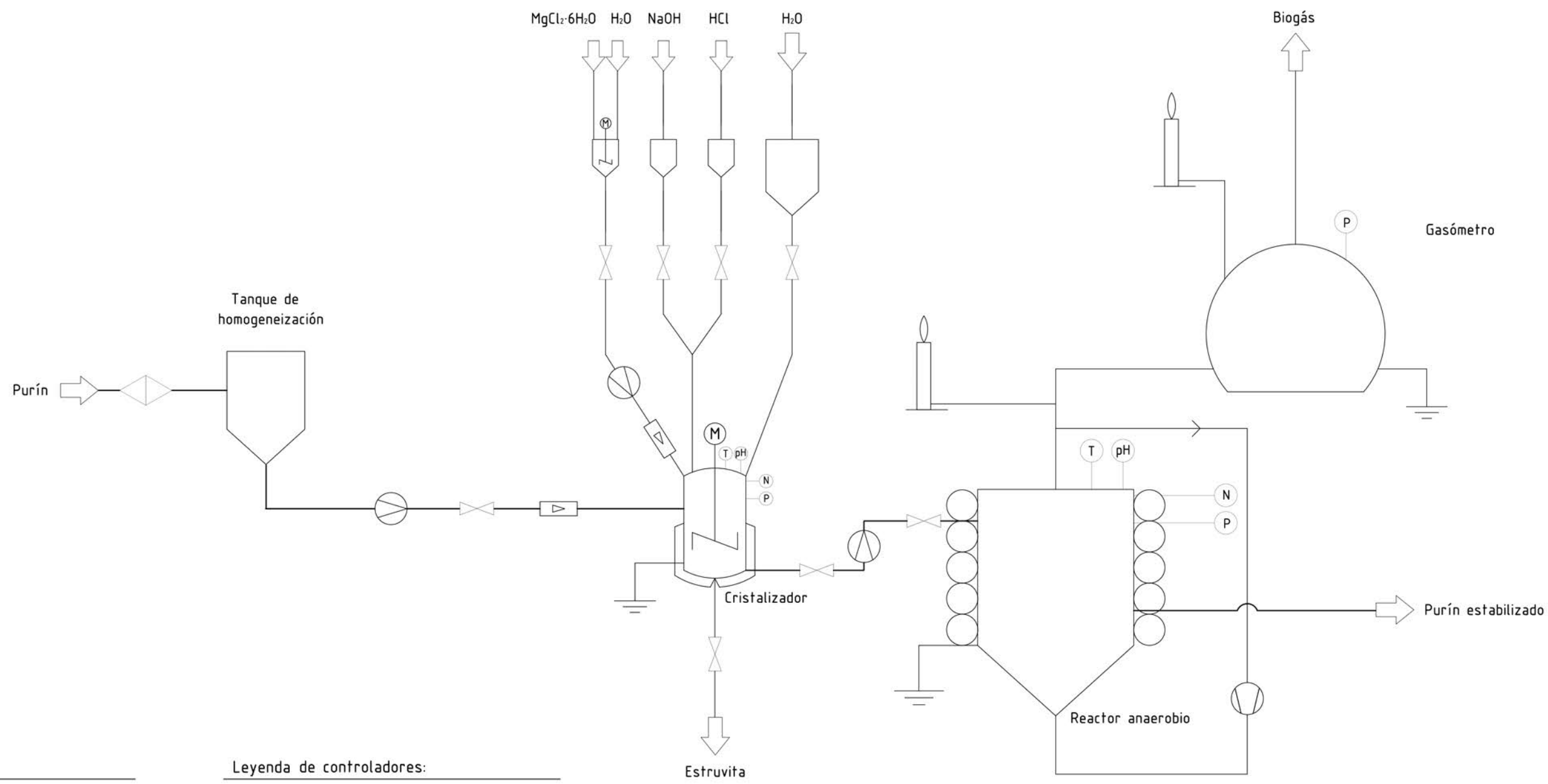
<b>PRESUPUESTO TOTAL</b>	
Presupuesto de ejecución por contrata	173.782,25 €
21% IVA	36.494,25 €
<b>TOTAL</b>	<b>210.276,50 €</b>



# **DOCUMENTO III:**

# **PLANOS**

Análisis y caracterización de purines para la obtención de estruvita y biogás




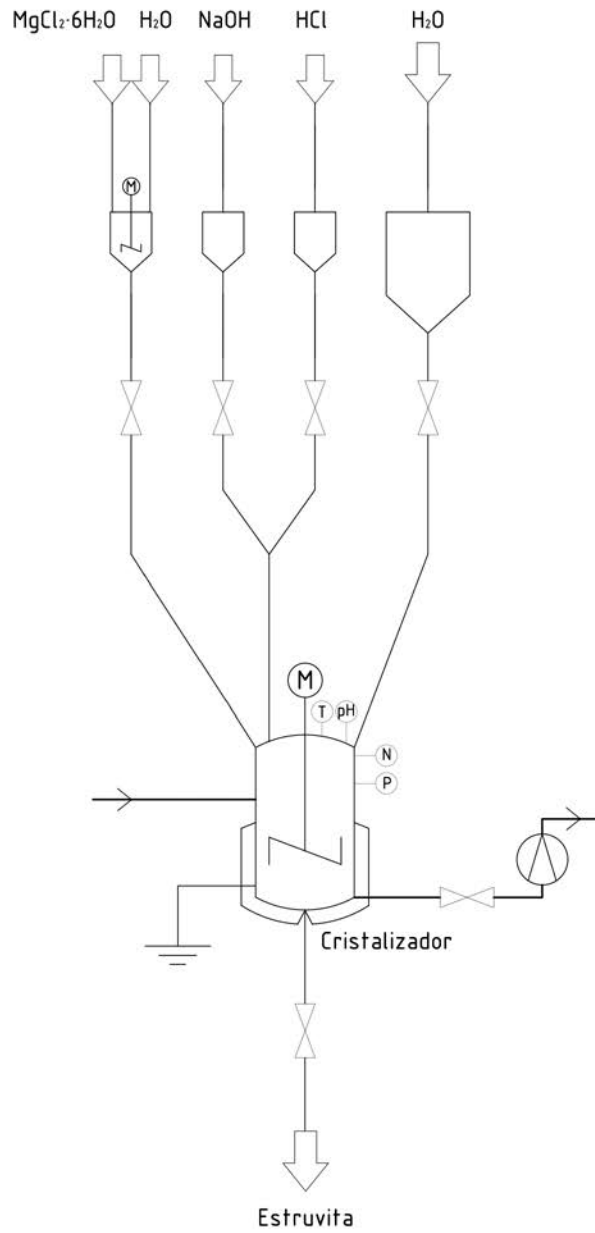
Leyenda de equipos:

-  Filtro
-  Bomba
-  Válvula
-  Caudalímetro
-  Toma de tierra
-  Tanque almacenamiento
-  Antorcha





Leyenda de controladores:

- M Motor de agitación
- T Temperatura
- pH pH
- N Nivel
- P Presión

TRABAJO FINAL DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA 		Proyecto: ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE PURINES PARA LA OBTENCIÓN DE ESTRUVITA Y BIOGÁS.	
Fecha: Septiembre 2016		Escala: -	
Diagrama de flujos: 1.1 Planta industrial.		Nº Plano: 1	
Lucinda Blanco Redondo Autor proyecto			

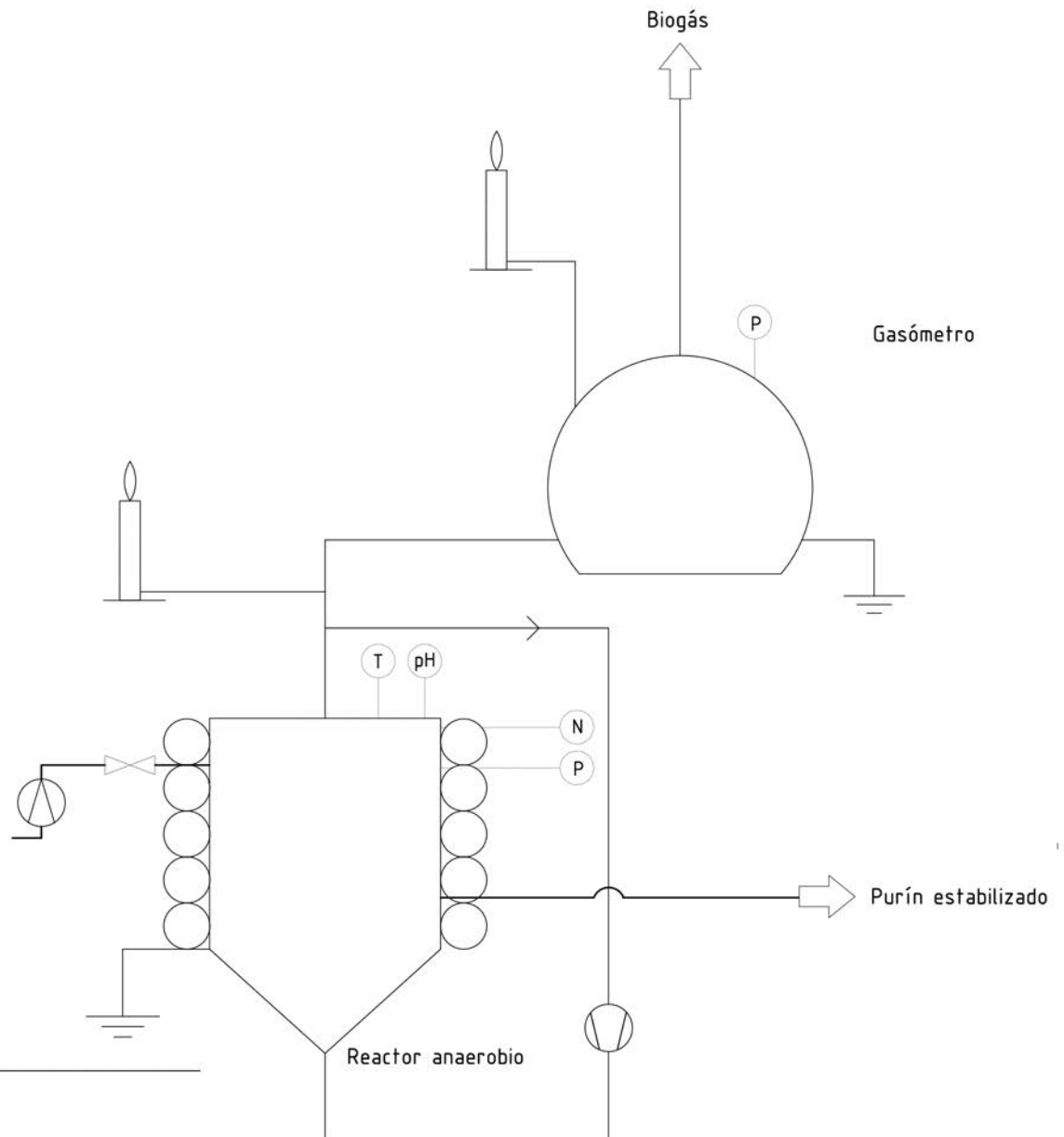


Leyenda de equipos:





-  Bomba
-  Válvula
-  Toma de tierra
-  Tanque almacenamiento

Leyenda de controladores:

- M Motor de agitación
- T Temperatura
- pH pH
- N Nivel
- P Presión



Leyenda de equipos:

-  Bomba
-  Válvula
-  Toma de tierra
-  Tanque almacenamiento

Leyenda de controladores:

- M Motor de agitación
- T Temperatura
- pH pH
- N Nivel
- P Presión

TRABAJO FINAL DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUELA  
TÉCNICA  
SUPERIOR  
INGENIEROS  
INDUSTRIALES  
VALENCIA

Proyecto:

ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE PURINES  
PARA LA OBTENCIÓN DE ESTRUVITA Y BIOGÁS.

Fecha:

Septiembre 2016

Escala:

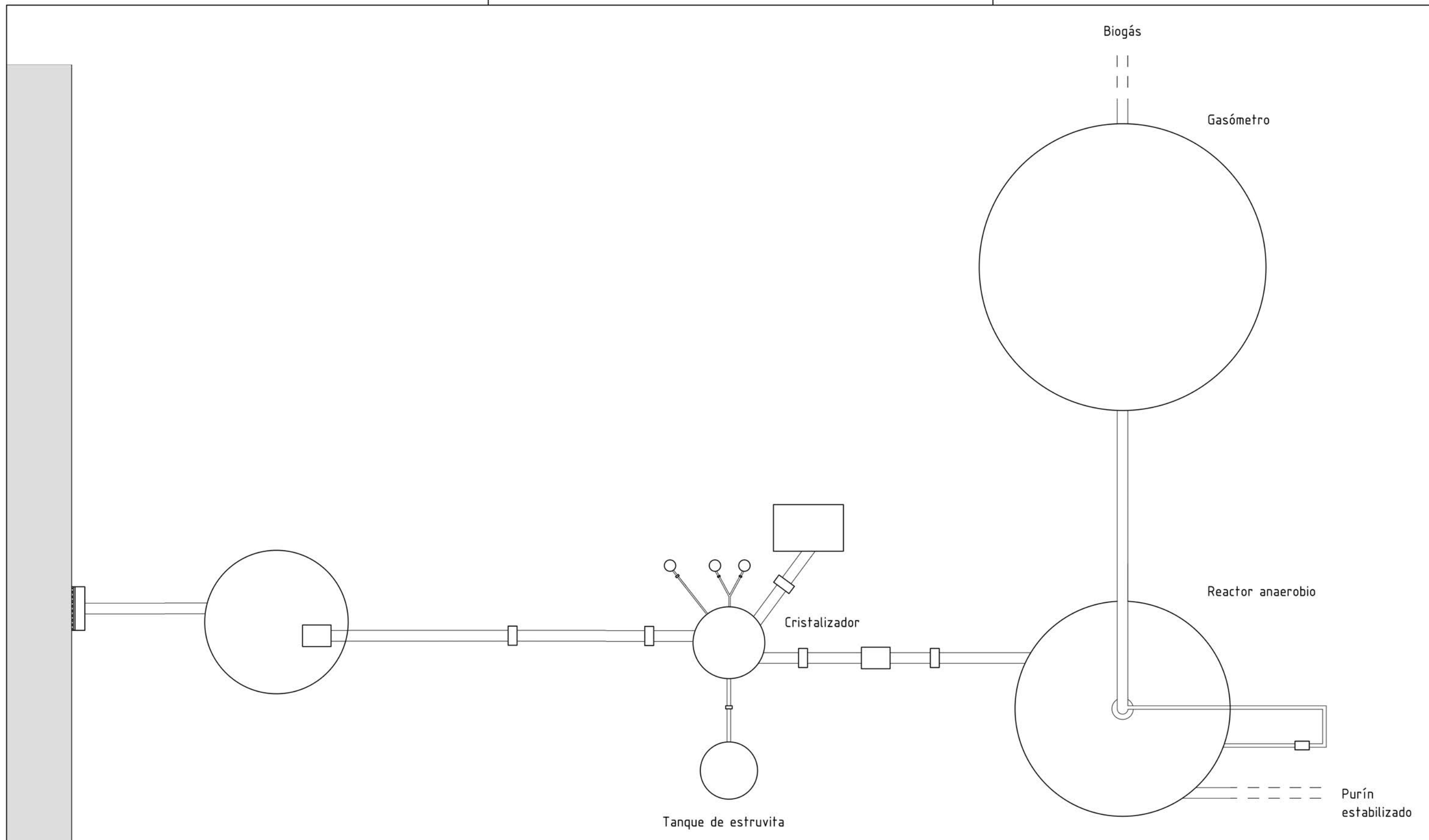
-

Diagrama de flujos:



Nº Plano:

1.3 Reactor anaerobio y gasómetro.

Lucinda Blanco Redondo  
Autor proyecto



Balsa impermeabilizada  
de almacenamiento de purines

TRABAJO FINAL DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA		Proyecto:	
 <b>UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA</b>	 <b>ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR INGENIEROS INDUSTRIALES VALENCIA</b>	ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE PURINES PARA LA OBTENCIÓN DE ESTRUVITA Y BIOGÁS.	
		Fecha: Septiembre 2016	Escala: 1:50
Lucinda Blanco Redondo Autor proyecto		Plano: 2. Planta industrial.	Nº Plano: 1