

Universidad de Valladolid



UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

DISEÑO A ESCALA REAL DE UN SISTEMA DE PRODUCCIÓN Y UPGRADING DE BIOGÁS A PARTIR DE FANGOS DE DEPURADORA

Autor: Enrique Pérez Zapatero

TUTOR 1: Muñoz Torre, Raúl

TUTOR 2: Méndez Rodríguez, Lara

Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente.

Valladolid, Julio 2022



RESUMEN

El calentamiento global, causado principalmente por el uso de energías fósiles, ha desencadenado la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero mediante el desarrollo de nuevas fuentes de energía más limpias y renovables.

La purificación del biogás producido en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR), mediante la digestión anaerobia de fangos, es posible mediante sistemas fotosintéticos de cultivo de microalgas-bacterias. Estos sistemas son capaces de emplear el CO2 del biogás para transformarlo en biomasa algal, a la vez que recuperan nutrientes del efluente líquido producido en la digestión anaerobia. En este aspecto, el sistema experimental empleado a escala piloto en el presente trabajo produjo biometano con un 91,13 \pm 0,3 % de pureza, traducido a un porcentaje de eliminación del 97% del CO₂ presente en el biogás sin purificar.

En este trabajo fin de grado se ha realizado un escalado industrial de este sistema experimental, tomando como referencia el flujo de biogás producido en la EDAR de Valladolid. Para ello, se han caracterizado cada una de las corrientes del sistema y se ha realizado un diseño preliminar de los equipos necesarios para el desarrollo del proceso.

ABSTRACT

Global warming, mainly caused by the usage of non-renewable fossil energies, has triggered the need to reduce greenhouse gas effect by developing clean and renewable sources of energy.

The upgrading of biogas produced in wastewater treatment plants (WWTP) by means of mixed sludge anaerobic digestion process, can be mediated by the use of microalgae-bacteria photosynthetic systems. These systems are capable of simultaneously transform the CO2 content of the biogas into algae biomass while recovering the nutrients from the liquid effluent produced in the anaerobic digestion. In this context, the experimental system at pilot scale used in this work was able to produce biomethane with a CH₄ content of 91,13 \pm 0,3 %, showing a 97 % of CO2 from the raw biogas.

In this final Degree project, an industrial scale-up of this system has been performed by using the daily biogas production data from Valladolid's WWTP as reference value. The characterization of each one of the input/output streams has been performed, as well as a preliminary design of the necessary equipment involved in the process.



Índice

1	INTRODUCCIÓN5				
	1.1	Eco	nomía circular	6	
	1.2	Cor	nbustibles fósiles y su papel en el desarrollo sostenibl	e7	
2	ME	TANC	Y SU PRODUCCIÓN	8	
	2.1	GAS	S NATURAL	8	
	2.2	DIG	ESTIÓN ANAEROBIA	9	
3	PUF	RIFIC	ACIÓN DEL BIOGÁS Y EL USO DE MICROALGAS		
	3.1	ΜÉ	TODOS DE PURIFICACIÓN DE BIOGÁS		
	3.1	.1	Sistemas fisicoquímicos de purificación		
	3.1	.2	Sistemas biológicos de purificación	14	
	3.2	PUF	RIFICACIÓN DE BIOGÁS CON TECNOLOGÍAS FOTOSINTI	ÉTICAS15	
	3.2	.1	Cultivo y mantenimiento de las microalgas		
	3.2	.2	Biorremediación de aguas residuales		
	3.2	.3	Cosechado y uso de las microalgas		
	3.2	.4	Aplicaciones de las microalgas		
	3.2	.5	Purificación de biogás mediante microalgas		
4	ME	TODO	DLOGÍA	23	
	4.1	SIS	TEMA EXPERIMENTAL EN PLANTA PILOTO	23	
	4.2	BIO	MASA Y SUSTRATOS EMPLEADOS		
	4.2	.1	Inóculo de algas		
	4.2	.2	Inóculo del digestor y el centrado	27	
	4.3	COI	NDICIONES OPERACIONALES		
	4.4	ANÁ	LISIS DE PARAMETROS		
5	RES	SULT	ADOS		
	5.1	SIS	TEMA EXPERIMENTAL EN ESTADO ESTACIONARIO		
	5.1	.1	Parámetros ambientales		
6	DIA 41	GRAI	MAS Y CALCULO DE FLUJOS PARA ESCALADO A PLANTA	INDUSTRIAL	
	6.1	Dig	estor anaeropio	41	
	6.1 6.1	Dig .1	Digestor anaerobio Digestor anaerobio: descripción del proceso	41 41	
	6.1 6.1 6.1	Dig .1 .2	Digestor anaerobio Digestor anaerobio: descripción del proceso Digestor anaerobio: Diseño y escalado	41 41 42	



6.2	2 Sis	temas de purificación de biogás (HRAP+AC)	48
6	.2.1	HRAP y AC: Descripción del proceso	48
6	.2.2	HRAP y AC: diseño de las columnas de absorción	49
6	.2.3	HRAP y AC: diseño de los cultivos de microalgas	51
6	.2.4	HRAP y AC: Cálculo de las pérdidas de CO2 por evapor	ación53
6	.2.5	HRAP y AC: Cálculo de balances	56
7 C	ONCLL	JSIONES	70
8 A	NEXOS	5	71
8.1	. DIA	GRAMA DEL DIGESTOR ANAEROBIO ¡Error! Marcador	no definido.
8.2	2 DIA	GRAMA DEL SISTEMA HRAP+ICiError! Marcador	no definido.
8.3	B TAE	BLA DE CORRIENTESiError! Marcador	no definido.
9 B	Sibliogra	afía	77



1 INTRODUCCIÓN

La agenda 2030 del desarrollo sostenible, adoptada por todos los miembros de la organización de las naciones unidas el 2015, recoge una serie de metas cuyas intenciones son terminar con la pobreza, mejorar la educación y la sanidad, reducir la desigualdad y mejorar la economía; todo ello combatiendo el cambio climático y preservando los ecosistemas [1].

Más de la mitad de estas metas incluyen por lo menos algún objetivo que involucre la sostenibilidad ambiental. El progreso de cumplir estos objetivos ambientales fue evaluado en 2019 [2].

Los indicadores se tratan de datos numéricos que determinan el grado de cumplimiento de cada objetivo. Dado que los objetivos expuestos en cada meta son cualitativos, es difícil definir su grado de cumplimiento. Por ello, mediante los indicadores es posible dar una valoración cuantitativa del progreso de estos objetivos. En el reporte realizado en 2019 se estima que solo el 22% de los 93 indicadores relacionados con el medioambiente están en vías de cumplimentarse mientras que el 78% restante no progresa lo suficiente o no existen los suficientes datos para sacar conclusiones. Esto indicadores ambientales y tratando estos objetivos con mayor importancia [2].



Ilustración 1: indicadores relacionados con el medioambiente en cada una de las metas del desarrollo sostenible [2].

A pesar de que casi todas las metas contienen algún indicador relacionado con el medioambiente, algunas de las metas más relacionadas con el cuidado del



UVa

medioambiente son la número 6 (asegurar el acceso al agua y saneamiento a todos), 11 (hacer ciudades inclusivas, seguras, resilientes y sostenibles), 12 (asegurar patrones sostenibles de consumo y producción), 13 (actuar urgentemente para combatir el cambio climático y sus impactos) y 15 (cuidar los bosques, combatir la desertificación, detener y revertir la degradación de la tierra y detener la pérdida de biodiversidad.

Algunos de los objetivos de relacionados con este trabajo son:

- 6.3: Mejorar la calidad del agua, tratamiento de aguas residuales y reutilización segura del agua. Incrementar el reciclado y reutilización del agua sosteniblemente.
- 11.6: Reducir el impacto medioambiental de las ciudades. Prestando especial atención a la calidad del aire y al tratamiento de residuos municipales.
- 12.4: Gestión responsable de químicos y residuos. Reducir la emisión de químicos y residuos al aire, agua o suelo para reducir su impacto negativo en la salud de las personas y el medioambiente.
- 12.5: Reducir la generación de residuos. A través de la prevención, reducción y reutilización.

[3]

1.1 Economía circular

Una de las estrategias que ayuda a progresar hacia el cumplimiento de estos objetivos es aplicar el modelo de economía circular. La economía circular se trata de un modelo de producción y consumo que implica sacar el máximo partido a los productos y sus residuos, manteniendo sus materiales dentro de la economía y creando un valor añadido. Empleando este modelo se logra la reutilización de materias primas finitas y cuya demanda crece de la mano de la población mundial. La extracción de estas materias primas tiene consecuencias medioambientales como la alteración de los ecosistemas o las emisiones de gases contaminantes [4]. Por ello, la obtención de productos de valor a partir de los residuos y su posterior utilización hace que el impacto ambiental causado en la extracción de materias primas se vea reducido. Actualmente el objetivo principal de la economía circular está centrado en usar los recursos eficientemente durante el mayor tiempo posible, incluso durante el tratamiento de residuos. Esto se aplica al tratamiento de aguas residuales y sólidos, introduciendo tecnologías capaces de recuperar recursos valiosos de los residuos [5].



1.2 Combustibles fósiles y su papel en el desarrollo sostenible

El cambio climático es uno de los mayores problemas de nuestra sociedad actual. Resolver este problema a la vez que se asegura el acceso a la energía es parte de la estrategia de desarrollo sostenible. El uso de nuevas tecnologías es esencial para lograr este objetivo. Los principales gases de efecto invernadero son el dióxido de carbono (CO₂), el metano (CH₄) y el óxido nitroso (N₂O).

Los combustibles fósiles comprenden el 80% de la demanda mundial de energía primaria y es la fuente de aproximadamente dos tercios de la emisiones totales de CO₂ a la atmósfera [6], ya que al quemarse para obtener la energía almacenada en ellos se emite principalmente CO₂. Entre estos combustibles están el petróleo, el carbón y el gas natural. Todos ellos son fuentes de energía no renovables al tratarse de descompuestos de animales y plantas que tardan millones de años en regenerarse.

Continuando con las tendencias actuales de emisiones teniendo en cuenta que la demanda energética se duplicará para 2050, estas superaran con creces lo que se puede emitir si se quiere evitar un aumento superior a 2 °C de la temperatura mundial, como fue acordado en el acuerdo de París durante la Conferencia sobre el Clima de París en diciembre del 2015. Por ello, reducir estas emisiones es una necesidad para evitar las consecuencias medioambientales que desencadenara continuar con la tendencia actual [6].

El CO₂ es el contribuyente principal al cambio climático debido al efecto invernadero causado por su emisión. Este efecto hace que la radiación solar quede atrapada en la atmósfera, haciendo que la temperatura de esta aumente. Otros gases de efecto invernadero son el metano (CH4), óxido nitroso (N2O), hidrofluorocarburos (HFC), perfluorocarburos (PFC) y hexafluoruro de azufre (SF6).

La necesidad de reducir estas emisiones no implica eliminar el uso de combustibles fósiles, ya que sería muy difícil con el modelo energético actual, pero si implica un cambio de dirección dando importancia a la eficiencia energética y a las energías renovables. Se proyecta que en 2030 entre el 63 y el 78% de la demanda energética mundial será dada por combustibles fósiles [7].

El desarrollo de nuevas tecnologías y el uso de fuentes de energía renovable es un factor clave para la lucha contra el cambio climático. Tanto el uso de tecnologías con una menor emisión de CO₂ como el uso de energías renovables menos contaminantes que las usadas en la actualidad garantizará una reducción significativa del cambio climático.



En concreto en España las emisiones de CO₂ han sido reducidas en gran medida los últimos años, especialmente por el cierre de las centrales térmicas de carbón. En la **llustración 2**.



Ilustración 2: Emisiones de CO₂ de los distintos sistemas de producción de energía en España

2 METANO Y SU PRODUCCIÓN

El metano es el hidrocarburo saturado más sencillo, cuya fórmula química es CH₄. Es una sustancia no polar, incolora y no soluble en agua que en condiciones normales es un gas.

El metano se produce de manera natural por la descomposición de materia orgánica. Puede aparecer en la atmósfera debido a procesos biológicos de los seres vivos o en forma de gas natural en galerías subterráneas.

Este gas de efecto invernadero es un importante contribuyente al calentamiento global teniendo un potencial de 23. Esto significa que 1 kilogramo de metano es capaz de calentar la tierra 23 veces más que la misma masa de CO₂ en 100 años [8]. La mayor parte de las emisiones de este gas por la actividad humana vienen de la ganadería y los arrozales, siendo estas un 50% del total de emisiones.

2.1 GAS NATURAL

El gas natural se trata de un combustible fósil constituido principalmente por metano, aunque puede contener proporciones variables de nitrógeno, dióxido



de carbono y otros gases. Se trata del combustible fósil con menor impacto medioambiental, debido a que su combustión emite menos gases contaminantes (como CO_2 , SO_2 o NO_x) por unidad de energía producida [9].



EMISIÓN DE CO2 EN LA COMBUSTIÓN

El gas natural tiene múltiples usos, aunque sus principales son:

- Calefacción tanto doméstica como en procesos industriales
- Producción eléctrica en centrales de alto rendimiento, como las de ciclo combinado y la producción simultánea de calor y electricidad en las centrales de cogeneración.
- Como combustible para vehículos de transporte.

2.2 DIGESTIÓN ANAEROBIA

La digestión anaerobia es un proceso biológico, en ausencia de oxígeno, en el que se producen una mezcla de gases y un efluente líquido o digestato mediante la fermentación de materia orgánica. Es un proceso barato y versátil que permite la recuperación de energía de residuos orgánicos en forma de biogás.

El concepto de la digestión anaerobia fue introducido alrededor de 1870 con el desarrollo del sistema de tanque séptico por Jean-Louis Mouras. Mientras Louis Pasteur identifico el uso de biogás como método de calefacción e iluminación. Pero no fue hasta la Segunda Guerra Mundial y la crisis del petróleo de 1970 que el desarrollo del biogás tomo una importancia clave debido a la escasez de energía. Desde entonces la digestión anaerobia se investigó y ha surgido como una gran alternativa de producción de energía, no solo por la ventaja medioambiental de usar aguas residuales como sustrato

Ilustración 3: Emisiones de distintos combustibles fósiles en su combustión



para producir biogás y digestato, sino también por su bajo coste comparado con otras técnicas. De hecho, cualquier biomasa tiene cierto potencial de producción de biogás siempre que contengan carbohidratos, proteínas, grasas, celulosa y hemicelulosa como componentes principales, haciendo que esta tecnología sea muy versátil [10].

El digestato se compone principalmente de la materia orgánica degradada y de los microorganismos que han crecido como resultado de su actividad en el digestor.

El biogás producido tiene un alto contenido en metano, por lo que puede ser empleado para obtener energía aportando así a la economía circular. La composición del biogás es variable en función del sustrato empleado.

En España existen 146 instalaciones de producción de biogás con una producción energética de 2,74 TWh. 46 de ellas están asociadas a vertederos, 34 a estaciones de depuración de aguas residuales, 13 al sector agropecuario, 7 al sector del papel y el resto al sector químico, alimentario y otros [11].

Compuesto	%
CH ₄	40-75
CO ₂	25-50
H ₂ S	0.005-2
NH ₃	0-1

Tabla 1: Composición típica del biogás producido en un digestor anaerobio con aguas residuales

En la **Tabla 1** se muestran los componentes típicos del biogás producido al someter fangos de depuradora al proceso de digestión anaerobia. A pesar de tener un porcentaje alto de CH_4 la presencia de contaminantes como el CO_2 y H_2S hacen que este biogás tenga que ser tratado antes de poder ser usado como combustible.

El dióxido de carbono (CO₂) se encuentra en gran medida por lo que reduce la pureza del biogás y hace que el poder calorífico del gas sea menor. El sulfuro de hidrógeno (H₂S) no suele encontrarse en grandes porcentajes, pero su toxicidad y poder corrosivo hacen que sea muy importante separarlo del biogás.

Las principales aplicaciones del biogás son la inyección directa en la red gasista o su uso como combustible para vehículos [12].

Las especificaciones del gas, obtenido de fuentes no convencionales (biogás), exigidas en España para su inyección en la red gasista vienen dadas por la Resolución de 8 de octubre de 2018, de la Dirección General de Política Energética y Minas, por la que se modifican las normas de gestión técnica del sistema NGTS-06, NGTS-07 y los protocolos de detalle PD-01 y PD-02 [13].

Propiedad (*)	Unidad	Mínimo	Máximo
Metano (CH ₄).	mol %	90	
со	mol %	»—	2
H ₂	mol %	8 	5
Compuestos Halogenados: – Flúor/Cloro.	mg/m ³	-	10/1
Amoníaco.	mg/m ³	-	3
Mercurio.	µg/m ³		1
Siloxanos.	mg/m ³	-	10
Benceno, Tolueno, Xileno (BTX).	mg/m ³		500
Microorganismos.		Técnicamente puro.	
Polvo/Partículas.		Técnicamente puro.	

Tabla 2: Especificaciones que ha de tener el biogás para poder ser inyectado en la red gasista [13].

Como se observa en la **Tabla 2** se requiere una concentración superior al 90% de CH₄. Además, en esta resolución se indica que el porcentaje de O_2 no puede ser superior a 0,3 % siempre que se cumpla que el CO₂ no supere el 2%. A mayores, el caudal de biogás inyectado no podrá superar los 5000 m³/h.



3 <u>PURIFICACIÓN DEL BIOGÁS Y EL USO DE</u> <u>MICROALGAS</u>

Tal y como se ha descrito en la sección 2.2. El biogás producido mediante la digestión anaerobia requiere un proceso de purificación para poder ser inyectado en la red gasista. En esta sección se describirán los distintos métodos existentes, enfocándose principalmente en el uso de microalgas para esta tarea.

3.1 MÉTODOS DE PURIFICACIÓN DE BIOGÁS

Hoy en día, la purificación de biogás a escala industrial se realiza mediante tecnologías de separación fisicoquímicas debido a su madurez y disponibilidad comercial. A pesar de ello, el uso de biotecnología para este tipo de purificación se está explorando a escala industrial debido a la posibilidad de capturar el CO₂ separado del biogás en lugar de liberarlo al ambiente.

3.1.1 Sistemas fisicoquímicos de purificación

Los sistemas fisicoquímicos se ayudan las propiedades físicas y químicas del biogás para separar sus distintas componentes y así obtener el biometano purificado.

3.1.1.1 Absorción con agua

El uso del agua como absorbente de CO₂ es una operación típica en la ingeniería química basada en la gran solubilidad del CO₂ en agua en comparación con la del CH₄. Aproximadamente el 41% de la purificación de biogás a escala industrial se lleva a cabo con este método debido a su madurez y su baja sensibilidad ante impurezas en el biogás.

Hasta ahora este proceso se llevaba a cabo en plantas de tratamiento de aguas residuales usando absorbedores de un solo paso y enviando el agua contaminada de nuevo a la línea de tratamiento, pero las unidades más modernas están empleando un sistema de dos etapas (absorción y desorción) para lograr la regeneración del agua.

Los principales problemas de esta técnica son la pérdida de metano, que pueden llegar a ser del 8 al 10% en operación normal y problemas de corrosión y olor debido a que el H₂S es absorbido por el agua. Esto hace que estos sistemas requieran de tratamientos adicionales para capturar tanto el CH₄, como el H₂S absorbidos en el agua [14].



3.1.1.2 Absorción con disolventes orgánicos

Esta tecnología es similar a la absorción con agua solo que emplea absorbentes basados en el polietilenglicol en su lugar. Estos absorbentes tienen una mayor afinidad por el CO_2 y H_2S que el agua, por lo que las dimensiones del sistema y los ratios de reciclado del absorbente son menores comparados con los sistemas que emplean agua.

La eficacia de purificación es algo superior en estos sistemas, pero requiere una etapa de condicionamiento del gas para eliminar el agua y varias etapas de calentamiento para que la desorción se ejecute correctamente. A pesar de ser más eficiente solo el 6% de los sistemas de purificación emplean este método[14].

3.1.1.3 Absorción química

La absorción química se rige por los mismos fundamentos que la absorción con agua y disolventes orgánicos, pero con una configuración más simple y una eficiencia mayor debido al uso de absorbentes que reaccionan con el CO₂ como alcanol aminas o soluciones acuosas alcalinas.

Estos sistemas se componen de un absorbedor del lecho empacado junto a una unidad de desorción equipada con un calderín, haciendo este sistema más simple que las otras técnicas de absorción.

A pesar de ser sistemas más eficientes y simples, los requerimientos de energía para regenerar el disolvente son bastante altos. Por ello, esta tecnología abarca el 22% de los sistemas de purificación de biogás [14].

3.1.1.4 Absorción por oscilación de presión

La absorción por oscilación de presión (PSA) se basa en la absorción selectiva de CO₂ sobre CH₄ empleando absorbentes porosos con una gran área superficial. Debido a la diferencia de tamaño molecular y a las distintas afinidades con los absorbentes empleados se logra la separación.

Esto sistemas requieren el uso de 4 columnas interconectadas en paralelo operando en distintas etapas de manera que los absorbentes puedan ser regenerados mientras el sistema sigue trabajando. Para su funcionamiento correcto la humedad ha de ser retirada antes de introducir el gas en las columnas.

Esta tecnología supone el 21% de los sistemas de purificación de biogás [14].



3.1.1.5 Separación mediante membranas

El uso de membranas se basa en el principio de permeabilidad selectiva de los componentes del biogás a través de una membrana semipermeable. Estas membranas empleadas para separar biogás típicamente retienen el CH₄ y el N₂, mientras que permiten el paso del O₂, H₂O, CO₂ y H₂S. Las más empleadas para este propósito son las que emplean materiales poliméricos debido a su bajo coste, estabilidad a altas presiones y fácil escalabilidad.

Comercialmente existen dos tipos de configuraciones: unidades gas-gas que emplean presiones altas para realizar la separación; y unidades gas-líquido, que operan a presión atmosférica y emplean un líquido absorbente de CO₂.

Este tipo de sistemas requiere un coste de mantenimiento ligeramente mayor a los mencionados anteriormente y suponen el 10% de los sistemas de purificación de biogás [14].

3.1.1.6 Separación criogénica

Las distintas temperaturas de licuefacción de los componentes presentes en el biogás permiten ejecutar una separación selectiva. Para ello se comprime el gas y se realiza un enfriamiento secuencial, licuando uno a uno los componentes y separándolos en función de sus propiedades.

A pesar de ser un proceso similar a la producción de gas licuado, esta tecnología no está muy extendida como técnica de purificación de biogás, abarcando un 0,4% en este sector [14].

3.1.2 Sistemas biológicos de purificación

Estos sistemas están basados en la absorción del CO₂ contenido en el biogás en un cultivo microbiano o enzimático, seguido del consumo de este CO₂ por parte del cultivo.

3.1.2.1 Purificación de biogás quimio autótrofa

La conversión microbiana de CO_2 a CH_4 se basa en la acción de los microorganismos metanógenos que son capaces de usar el CO_2 como aceptor de electrones y H_2 como aceptor.

$$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O \qquad \qquad \text{Ecuación 1}$$

En la **Ecuación 1** se muestra la bioconversión de CO_2 a CH_4 llevada por algunos microorganismos del dominio *Arquea* al inyectar H_2 en el cultivo.



La mayoría de los estudios de bioconversión del CO_2 por medio de inyección de H_2 se han llevado a cabo a escala de laboratorio. Esta tecnología tiene la limitación de la baja solubilidad del H_2 en agua, lo cual complica la eficiencia de conversión a CH_4 .

La inyección directa de H₂ en los digestores anaerobios es otra alternativa que aporta más ventajas, pero la baja transferencia de materia entre el líquido y el gas en un digestor hace que esta tecnología esté algo limitada.

El avance en cuanto a la producción de hidrógeno será determinante en la viabilidad de esta tecnología en el futuro [14].

3.1.2.2 Purificación de biogás fotosintética

Ya que este es el método de purificación empleado en este proyecto, estas técnicas son descritas con mayor detalle en la sección 3.2.

3.2 PURIFICACIÓN DE BIOGÁS CON TECNOLOGÍAS FOTOSINTÉTICAS

Los microorganismos fotosintéticos como las microalgas y las cianobacterias son capaces de convertir el CO₂ en metabolitos primarios como carbohidratos y lípidos, los cuales forman la mayoría de su biomasa. El crecimiento de estos microorganismos es fotoautótrofo, utilizan luz y fuentes de carbono inorgánico (como el CO₂) u orgánico. Mediante un proceso redox, el CO₂ se transforma en biomasa en presencia de ciertos nutrientes como nitrógeno y fósforo [15].

$$6H_2O + 6CO_2 + luz \ solar \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$
 Ecuación 2

En la Ecuación 2 se muestra la reacción básica de la fotosíntesis.





Ilustración 4: Proceso llevado a cabo en un sistema de purificación de biogás con microalgas extraído de [16]

Con este proceso las microalgas son capaces de fijar 1,8 gramos CO₂ por cada gramo de biomasa de microalgas [14].

3.2.1 Cultivo y mantenimiento de las microalgas

Para que el cultivo y crecimiento de las microalgas sea el correcto es necesario tener en cuenta parámetros como el pH, luz, oxígeno disuelto o temperatura. Estos parámetros dependerán de parámetros ambientales y de la configuración del fotobiorreactor.

Los fotobiorreactores cerrados suelen ser tubulares. Este tipo de fotobiorreactores se ven menos afectados por las condiciones ambientales y su actividad fotosintética es mayor al tener más superficie iluminada por volumen de fotobiorreactor. En su contra, estos son más caros de instalar y mantener que un fotobiorreactor abierto.

En un fotobiorreactor abierto el cultivo de microalgas está en contacto directo con el ambiente, haciendo que condiciones como la temperatura y la luz varíen en función de la época del año y el lugar de instalación. Los más empleados son los de tipo HRAP (High Rate Algal Pond), reactores con forma de canales con poca profundidad donde el caldo de cultivo es impulsado por un sistema de agitación por paletas (**Ilustración 7**). Con la agitación y la baja profundidad se logra que todo el caldo de cultivo tenga acceso a la luz.

Los cambios de parámetros dependientes del ambiente, como la temperatura y la luz, provocan que las condiciones no sean siempre óptimas para un tipo de algas. Por ello, el número de microalgas y su variedad varían a lo largo del año.





Gráfica 1: Variación de la población de microalgas de un HRAP a lo largo del año [17]

En la **Gráfica 1** se muestra la variación de la población de microalgas en un fotobiorreactor tipo HRAP [17] frente a las distintas condiciones ambientales y de cultivo empleadas a lo largo de un año de operación del sistema. Como se observa, la población varía mucho a lo largo del año tanto en densidad como en variabilidad. En los meses fríos se observa que la población decrece debido a que las bajas temperaturas y la reducción de las horas de luz no son óptimas para el crecimiento de estas especies. Sin embargo, en los meses más cálidos el aumento de la temperatura y las horas de luz aumentan la productividad de las algas. Especialmente en los meses cálidos se observa una clara dominancia de *Chlorella sp.* debido a su alta resistencia a diferentes condiciones [12].

Además de estos parámetros, para llevar un desarrollo adecuado las algas requieren diversos nutrientes. Además del CO_2 que será capturado por estas, las algas requieren fuentes de nitrógeno y fósforo para su crecimiento. Estos nutrientes se pueden encontrar en las aguas residuales, ya sean urbanas o industriales, en forma de amonio (NH₄⁺), nitritos (NO₃⁻), nitratos (NO₂⁻), fosfatos (PO₄³⁻) etc. Por lo que pueden usarse como suplementación en este tipo de fotobiorreactores.



3.2.2 Biorremediación de aguas residuales

El agua residual contiene nitrógeno y fósforo, por lo que puede ser empleado como sustrato para sistemas biológicos de algas y bacterias que consumen estos nutrientes en su metabolismo. La asociación de algas y bacterias es capaz de transformar el nitrógeno amoniacal a nitrato y nitrito por medio de la nitrificación.

$$NH_4^+ + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow NO_2^- + 2H^+ + H_2O$$

 $NO_2^- + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow NO_3^-$ Ecuación 3

En la **Ecuación 3** se muestran la reacción de formación de nitrato (NO₂-), llevada a cabo por bacterias nitrosificantes y la de formación de nitrito (NO₃-), llevada por bacterias nitrificantes.

Las algas aprovechan el nitrito junto al CO_2 para realizar la fotosíntesis. La fotosíntesis produce O_2 , que es consumido por las bacterias para llevar a cabo sus procesos metabólicos, entre los que se encuentran la nitrificación mencionada anteriormente. El carbono orgánico presente en estas corrientes puede ser también consumido por bacterias heterótrofas y algas mixotróficas o heterótrofas[18].

El efluente líquido de la digestión anaerobia o digestato (mencionado en la sección 2.2) contiene una alta concentración de amonio (NH₄+), además de nitratos, nitritos, fosfatos y otros nutrientes en menores concentraciones. En ocasiones estos nutrientes (especialmente el amonio) pueden causar inhibición en el crecimiento, ya sea por estar en exceso o en defecto [19].

3.2.3 Cosechado y uso de las microalgas

Para mantener estable la concentración de biomasa en un sistema de purificación mediante microalgas es necesario retirar parte de la biomasa y que de esta manera una sobrepoblación no limite el proceso. Para ello existen técnicas de cosechado como la centrifugación, floculación y sedimentación.

La centrifugación consiste en la aplicación de fuerza centrífuga al líquido, haciendo que las partículas sólidas queden separadas por diferencia de densidad con el líquido. Esta técnica tiene buenas eficiencias de separación de sólidos, pero involucra un gran consumo de energía, especialmente a escala industrial. Además, las altas fuerzas centrífugas pueden provocar la rotura de la estructura de las microalgas limitando el uso de estas tras ser separadas.



La floculación es otra técnica que consiste en la precipitación de la biomasa haciendo que forme aglomeraciones o flóculos. Para conseguir esto se emplean distintos mecanismos como la modificación de pH, la adición de productos químicos o el uso de electrodos.

La sedimentación consiste en el uso de tanques con gran superficie y sin agitación en el que las partículas sedimentan por gravedad. Este método es barato porque no consume energía, pero su eficiencia se ve limitada por el tamaño de partícula. Suele ser empleada como una etapa previa a la centrifugación o floculación ya que estas son más eficientes separando partículas pequeñas y más caras [20].

3.2.4 Aplicaciones de las microalgas

Las microalgas tienen diversos usos como la biorremediación de aguas residuales, captura de CO₂, fabricación de biofertilizantes, combustibles o productos de valor añadido en los sectores farmacéutico, alimentario o cosmético.

El uso de las microalgas como biodiésel es uno de sus principales usos. Esto se debe a la gran cantidad de lípidos contenidos en muchas especies. A través de una reacción de transesterificación se pueden convertir en biodiéseles[20].

Debido a su gran contenido en nitrógeno y fósforo, las microalgas tienen un gran potencial como biofertilizantes ya que estos se componen principalmente de nitrógeno, fósforo y potasio. Esta tecnología se encuentra en desarrollo aún, tratando de conseguir una producción a gran escala.

Además, las algas contienen otros componentes de interés como los carotenoides, con múltiples aplicaciones en el sector cosmético, o el o β-caroteno, la astaxantina, la espirulina y los ácidos grasos omega-3 poliinsaturados, que tienen múltiples aplicaciones en el sector farmacéutico y alimentario [21].

Como ya se ha mencionado, la biorremediación de aguas residuales y la captura de CO₂, son dos grandes usos de las microalgas que incluso se pueden emplear de manera simultánea, purificando biogás a la vez que se recuperan nutrientes de un agua residual.

3.2.5 Purificación de biogás mediante microalgas

Recientemente, la acción simbiótica de los consorcios de bacterias y microalgas ha ganado atención debido a su potencial como fijadores de CO₂ en forma de biomasa con un impacto medioambiental y coste bajos.



Por medio de la absorción es posible purificar biogás empleando fotobiorreactores con estos consorcios. El CO_2 y el H_2S , contenido en el biogás, es transferido al cultivo, donde las algas son capaces de fijar el CO_2 mediante la fotosíntesis (**Ecuación 2**) y las bacterias oxidan el H_2S a otros compuestos empleando el O_2 producido en la fotosíntesis por parte de las microalgas.

Para el crecimiento adecuado de los organismos presentes es necesario un aporte de nutrientes externo. Este puede ser sintético, pero emplear efluentes como aguas residuales de depuradora, purines, digestatos etc. Resulta una alternativa más económica y beneficiosa medioambientalmente. Esto contribuye a la economía circular, empleando un residuo para obtener un producto de valor como es el biogás [22].

Esta tecnología ha ido desarrollándose, combinando la purificación fotosintética de biogás con la recuperación de nutrientes de efluentes líquidos como el digestato procedente de depuradoras de agua. En estudios anteriores se conectó un fotobiorreactor abierto por medio de una unidad de absorción a una corriente de biogás sintético [20,22,23]. En estos estudios se comprobó que la combinación de ambos procesos es posible, obteniendo resultados prometedores.



Ilustración 5: Sistema de purificación fotosintética de biogás [12]

En la **llustración 5** se muestra el sistema típico empleado para la purificación de biogás mediante microalgas. Este está compuesto por el fotobiorreactor (HRAP), una columna de absorción y un sedimentador.

La columna de absorción emplea un difusor para introducir el gas en forma de burbujas finas y lograr así una mejor transferencia de materia con el líquido. El líquido empleado para la absorción es una corriente recirculada desde el HRAP,



de esta manera el CO₂ y el H₂S contenidos en el biogás pasan al cultivo de algas donde serán consumidos. El sedimentador es empleado para recolectar la biomasa producida en el HRAP y la alimentación del HRAP se trata del efluente del que se quiera recuperar nutrientes, como digestato de depuradora.

La eficiencia del sistema viene determinada por distintos parámetros como el pH, el ratio L/G o las condiciones medioambientales.

El pH del cultivo es clave para la transferencia de CO₂ y H₂S. Un pH elevado favorece esta transferencia por lo que la purificación será mayor cuanto mayor sea el pH. Sin embargo, un pH muy alto o bajo puede ser inhibitorio para el crecimiento de las microalgas por lo que el valor de este no debe ser mayor de 11 o menor de 5. EL rango de valores ideal para esta operación es entre 9 y 10 [22].

El ratio L/G determina los flujos de gas y líquido que pasan a través de la columna. Este valor influye directamente en la transferencia de materia entre el gas y el líquido. Se estima que la relación optima se encuentra entre 0,5 y 2 [24].

La configuración de la columna suele ser en co-corriente, debido a que en contracorriente el H_2S no es capaz de oxidarse de forma completa a sulfato de azufre, sino que lo hace a azufre elemental. Esto genera una obstrucción en el difusor de la columna [22].

Los parámetros ambientales influyen también en el cultivo de microalgas, especialmente en reactores abiertos. Una mayor radiación solar beneficia al desarrollo de la fotosíntesis, por lo que los meses de verano siempre serán más eficientes. En cuanto a la temperatura, esta es influyente también en la transferencia de materia, siendo la solubilidad del CO₂ mayor a temperaturas bajas [22].



4 OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo fin de grado es el escalado industrial de una planta piloto de digestión anaerobia de fango mixto espesado de depuradora con un sistema acoplado de purificación del biogás producido empleando microalgas.

Usando como referencia la producción de biogás del digestor anaerobio de la EDAR de Valladolid (300 Nm³/h) para el diseño a esta escala, cuantificando todas las corrientes involucradas en la planta descrita y empleando los datos obtenidos durante la experimentación a escala piloto.



5 METODOLOGÍA 5.1 SISTEMA EXPERIMENTAL EN PLANTA PILOTO

La planta piloto empleada en la experimentación pertenece al Instituto de Procesos Sostenibles (ISP), y estaba constituida por un reactor de digestión anaerobia, un sistema de cultivo de algas de tipo High Rate Algal Pond (HRAP) y una columna de adsorción. El HRAP se ubicó al aire libre en el Departamento de Ingeniería Química y Tecnología Ambiental de la Universidad de Valladolid.

El sistema incorpora un digestor anaerobio de 100 L (180 cm de altura y 17, 5 cm de radio), alimentado diariamente con 5 L de fango mixto espesado procedente de la Estación Depuradora de Aguas Residuales de Valladolid. En el digestor se lleva a cabo la degradación de la materia orgánica contenida en la corriente de alimentación por acción de microorganismos mesófilos, los cuales alcanzan un desarrollo óptimo entre los 20 y los 45 °C [25]. En este caso el digestor anaerobio empleado trabajó a 35 ± 2 °C y estaba equipado con una bomba de recirculación para su homogeneización (621 series, Watson Marlow) a 1.4 L min–1.

La operación del digestor anaerobio genera dos corrientes: corriente de biogás y corriente de digestato.

La corriente de digestato era centrifugada posteriormente para eliminar la biomasa que contiene. El líquido resultante, llamado centrado, se almacenaba en un depósito que servía como alimentación al cultivo de algas (HRAP).

La corriente de biogás está compuesta principalmente por CO₂ y CH₄, ambos producidos durante la actividad del digestor anaerobio. El volumen de biogás generado fue determinado mediante un sistema de contabilización de pulsos: este sistema está formado por dos cubetas (una interna y otra externa), una electroválvula y tres electrodos de distinta longitud en el interior de la cubeta interna. La salida de biogás desde el digestor se conectó directamente a la cubeta interna, la cual se encontraba llena de agua. Esta cubeta se llenaba de biogás a medida que este era producido, desplazando así el agua contenida hacia la cubeta exterior hasta llegar al nivel máximo de desplazamiento. Este nivel máximo estaba determinado por la posición de uno de los electrodos, el cual, al alcanzar dicho nivel, enviaba una señal de activación de la electroválvula, la cual daba paso al gas acumulado en la cubeta hacia una bolsa de almacenamiento. Al vaciarse el gas de la cubeta el agua desplazada inicialmente volvía a llenar la cubeta interior, hasta que el nivel llegaba al primer electrodo (nivel mínimo). Todo el ciclo de llenado y vaciado constituye un pulso del sistema, siendo cada pulso equivalente a 2 L de biogás producido.





Ilustración 6: Digestor anaerobio en la planta piloto [26]

En la parte exterior se localizaba el sistema para cultivo de algas, el cual se trata de un fotobiorreactor tipo HRAP, con un volumen de 180 L (15 cm de profundidad, 82 cm de anchura y 170 cm de longitud). El HRAP tiene una forma de canal, con una separación central y placas deflectoras en las zonas curvas, La agitación se realizó mediante el uso de un sistema de palas que impulsaba el líquido de cultivo por el canal. De esta manera, se lograba la homogeneidad del HRAP.





Ilustración 7: Representación del HRAP en la planta piloto

El HRAP disponía de 3 tipos de corrientes afluentes, cada una con su función específica: el centrado almacenado procedente del digestor anaerobio y utilizado como medio de alimentación para el cultivo de algas, era introducido mediante una bomba peristáltica con un flujo diario constante de 4,5 L/d. También, se alimentaba con otra bomba agua para compensar las pérdidas de volumen de cultivo por evaporación. Este flujo era variable entre 0 y 12 L/d dependiendo de las condiciones ambientales. Por último, se introdujo una corriente de carbonato (Na₂CO₃) disuelto en agua que se suministró de manera constante para mantener la concentración de carbono inorgánico estable en el cultivo. Esto hace que el pH sea más elevado en el HRAP, lo cual favorece la absorción del CO₂ en la columna.

El HRAP se encontraba conectado a un sedimentador, empleado para el cosechado de la biomasa y mantenimiento de la productividad de algas generadas en el cultivo. Además, incluía un depósito para almacenar el exceso de líquido del HRAP en el caso de que lloviera o la evaporación fuera baja. A su vez, el sedimentador se encontraba conectado con la columna de absorción, donde se realizaba la transferencia de gases y purificación de biogás.





Ilustración 8: Sedimentador de la planta piloto [26]

La columna de absorción de 2,5 L (165 cm de altura y 4,4 cm de diámetro interno) se encontraba conectada a la salida de biogás generado y procedente de la bolsa de almacenamiento en co-corriente con el líquido del HRAP procedente del sedimentador. En ella se produce un intercambio de materia, absorbiéndose la mayor parte del CO₂ contenido en la corriente de biogás. Tanto líquido como biogás entraban por la parte inferior y salían por la superior, obteniendo así el biogás purificado. Para maximizar la transferencia de materia, la columna estaba equipada con un difusor metálico en la entrada de gas a la columna. La corriente líquida de salida era recirculada de nuevo al HRAP donde el CO₂ absorbido sería consumido por las algas para su crecimiento.

5.2 BIOMASA Y SUSTRATOS EMPLEADOS

5.2.1 Inóculo de algas

El inóculo inicial del HRAP fue realizado a partir de 2L de una mezcla concentrada de un consorcio microalgas-bacterias, extraída de un



fotobiorreactor exterior localizado en el centro tecnológico de innovación de URBASER en Zaragoza.

El inóculo tenía una concentración de sólidos suspendidos totales y volátiles de 128 g SST/Kg y 65 g SSV/Kg, respectivamente.



Ilustración 9: HRAP en el centro tecnológico de innivación de URBASER (Zaragoza) [26]

5.2.2 Inóculo del digestor y el centrado

El inóculo inicial del digestor anaerobio fue obtenido del digestor de fangos mixtos de la Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) de Valladolid. La concentración de sólidos totales y volátiles fueron de 27,4 g SV/Kg y 18,91 g SV/Kg, respectivamente.

Durante la operación del digestor anaerobio se recogió el efluente líquido o digestato para ser usado posteriormente como alimentación para el HRAP. Para poder emplearlo como alimentación el digestato se centrifugaba (5 min, 10000 rpm (Sorvall Legend RT Plus), retirando así la biomasa y los sólidos. La centrifugación a escala de laboratorio no es tan efectiva como la empleada a escala industrial en una EDAR. La eficacia de separación de la centrífuga empleada a escala de laboratorio oscilaba entre el 70 y 80% mientras que en una EDAR tiene efectividades cercanas al 90% debido al uso de agentes coagulantes que favorecen la precipitación [27]. Por ello, al centrado alimentado al HRAP se añadió una fracción de centrado procedente de la EDAR de Valladolid simulando así el volumen de centrado que se conseguiría si se empleara un sistema de centrifugación industrial.



5.3 CONDICIONES OPERACIONALES

La duración de este ensayo fue de junio a octubre del 2021, donde las condiciones operacionales fueron optimizándose mediante la variación de distintos parámetros y añadiendo un aporte externo de carbono inorgánico hasta llegar a la mejor eficacia de purificación del biometano producido en el digestor. Durante los meses en los que la planta piloto operó, se trabajó en 3 condiciones de operación distintas, aunque hubo parámetros como la relación líquido-gas y la productividad de algas que se mantuvieron constantes durante toda la experimentación.

La relación líquido-biogás (L/G) en la columna de absorción se mantuvo constante en 2, de acuerdo con estudios realizados con anterioridad en el departamento [28] [24]. La productividad de algas durante la experimentación fue fijada en 22,5 g/(m² d) siendo esta la cantidad de sólidos totales retirados desde el sedimentador. Las algas restantes en el sedimentador fueron recirculadas desde el sedimentador hacia el HRAP con un caudal de 7,2 L/d.

El digestor fue alimentado con 5 L diarios de fango espesado mixto procedente de la EDAR de Valladolid y trabajó con un tiempo de residencia (HRT) de 20 días. Debido a la reducción del volumen al centrifugar, se alimentó el HRAP con un caudal medio de 4,5 L/día, que fue ligeramente variable en función del digestato producido por el digestor.

El parámetro que fue modificado durante la experimentación fue el carbono inorgánico (IC) del HRAP.

Durante la primera etapa no se realizó adición externa de carbono inorgánico (IC, del inglés *Inorganic carbon*). Durante la segunda etapa (16/07/2021-02/09/2021), se añadió una corriente de agua carbonatada y se aumentó la concentración de carbono inorgánico (IC) del HRAP a 1000 mg/L, añadiendo 5,2 g/L de NaHCO₃ y 2,2 g/L de Na₂CO₃. Para mantener esta concentración, se estimó una pérdida diaria de 13 mg/L en función de los datos de IC en la etapa anterior. La corriente de suministro de IC durante esta fase fue de 1,4 L/día de una solución de 5,3 g/L de Na₂CO₃ y 7,9 g/L de NaHCO₃.

En la tercera etapa (03/09/2021-11/10/2021), se mantuvo la misma concentración de IC, pero se cambió la composición de la corriente de suministro para aumentar el pH del HRAP empleando para ello 15 g/L de Na₂CO₃.

5.4 ANÁLISIS DE PARAMETROS

Durante la experimentación a escala piloto, se realizó una serie de mediciones diarias con el fin de comprender el funcionamiento del sistema y estudiar posibles mejoras del proceso.



La radiación solar fotosintética (PAR) es el rango de longitudes de onda de la luz solar que los organismos fotosintéticos, como las algas empleadas en este experimento, emplean en su actividad fotosintética. Esta se midió diariamente a primera hora de la mañana y de la tarde empleando un medidor Li-250^a (Li-COR Biosciences, Alemania). También se apuntó la temperatura ambiental, tomando el dato de la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET) a primera hora de la mañana.

En el caldo de cultivo se midió a primera hora de la mañana el oxígeno disuelto (DO) y la temperatura del cultivo con un oxímetro OXI 3310 (WTW, Alemania). Y tanto en el cultivo como en la salida de líquido de la columna se midió el pH con una sonda Eutech Cyberscan pH 510.

La evaporación de líquido en el HRAP fue calculada teniendo en cuenta el flujo de agua de evaporación suministrado y el volumen retirado como exceso en el sedimentador.

$$Q_{evap} = \frac{Q_{in} - Q_{out}}{A_{HRAP}}$$
 Ecuación 4

Donde

El Dos De La El Por

6 RESULTADOS

La experimentación durante las tres etapas definidas en la sección 5.3 fue llevada a cabo del día 122 al 234. Ya que este sistema se encontraba operando previamente en otras condiciones.

Para los cálculos desarrollados en el apartado 7 de este trabajo, solo se tuvieron en cuenta los datos obtenidos durante la última etapa descrita en el apartado 5.3. Dado que el sistema tardó un tiempo en estabilizarse tras sufrir cambios de parámetros se consideró el estado estacionario del sistema las últimas semanas de la última etapa (desde el 20/9/2021 al 7/10/2021). Dado que el sistema estuvo funcionando desde el 19/02/2021 en una experimentación anterior, los días referentes a este último estado estacionario son desde el día 213 al 234. Durante estos días los parámetros se mantuvieron en un rango de valores estable, a pesar de ser un sistema dependiente de las condiciones ambientales, por lo que la consideración de estado estacionario es correcta.



6.1 SISTEMA EXPERIMENTAL EN ESTADO ESTACIONARIO

6.1.1 Parámetros ambientales

Las temperaturas durante los meses de la experimentación fueron elevadas, debido a que gran parte de la experimentación se desarrolló durante los meses de verano. Produciéndose un descenso en los últimos meses con la llegada del otoño. En la **Gráfica 2**: Temperatura ambiental y del HRAP se muestra la evolución de la temperatura, tomada dos veces al día del ambiente y del HRAP. Las barras divisorias muestran cada una de las etapas en las que se operó.



Gráfica 2: Temperatura ambiental y del HRAP

Los

La cantidad de luz sobre el HRAP fue medida también a primera hora de la mañana y la tarde. La luz de la mañana fue más o menos constante, comprendida entre 644 y 38 μ mol/(m² s) mientras que el de la tarde es más variable, en función de la presencia o no de nubes, y comprendido entre 1580 y 160 μ mol/(m² s). Debido al cambio de hora, durante esta última etapa la luz



de la mañana creció ligeramente respecto a verano. Los datos obtenidos se muestran en la **Gráfica 3** [31].



Gráfica 3: Radiación de luz sobre el HRAP

La evaporación se estimó haciendo un balance a los flujos de entrada y salida al HRAP ($Qevap = \frac{Q_{in}-Q_{out}}{A_{HRAP}}$ Ecuación 4). Los valores de evaporación durante el estado estacionario estuvieron entre 6,58 y 0 L/(m²d). Estos valores son similares a otros trabajos en la misma época del año [12]



Gráfica 4: Volumen de líquido evaporado en el HRAP por metro cuadrado y día

Para los cálculos del escalado no se empleó una media de estos datos debido a su variabilidad, en su lugar se supondrá un valor supuesto que sea más representativo de otras épocas del año. En una planta industrial los niveles y flujos estarán controlados de forma más precisa por lo que el caudal de alimentación de agua de evaporación será regulado en función de las condiciones ambientales diarias.

6.1.2 Parámetros del sistema y cultivo de la biomasa

En el HRAP y en el fondo del sedimentador se cuantificaron los sólidos suspendidos, tanto volátiles (SSV) como totales (SST). Como es esperado la concentración de sólidos, tanto volátiles como totales, fue mayor en el fondo de sedimentador.

		SST (g/L)		SSV (g/L)	
Día	Fecha	HRAP	Sedimentador	HRAP	Sedimentador
213	20/9/2021	1.46	20,9	1.00	16,32
216	23/9/2021	1.77	27.40	1.23	21.80
220	27/9/2021	1.91	31.60	1.32	25.00
223	30/9/2021	1.51	17.60	1.09	13.20
227	4/10/2021	1.87	11.90	1.44	9.40
230	7/10/2021	1.19	16.00	0.83	12.20
Promedio		1.62	20.90	1.15	16.32

Tabla 3: SST y SSV del HRAP y del sedimentador en estado estacionario

La caracterización de los sólidos es esencial para cuantificar el crecimiento de la biomasa en el cultivo. En la **Tabla 3** se muestra su concentración durante el estado estacionario.

Otro de los parámetros medidos a diario en el HRAP fue el oxígeno disuelto (DO) (**Gráfica 5**). Este fue medido a primera hora de la mañana y a primera hora de la tarde. Durante la mañana los valores de DO estuvieron entre 3,41 y 8,21 mg O_2/L

Durante la mañana los valores son más bajos debido a la falta de actividad fotosintética, al proceso de nitrificación y a los procesos de respiración endógena efectuados durante la noche. Durante el día la actividad fotosintética de las microalgas genera oxígeno por lo que el oxígeno disuelto aumenta $(6H_2O + 6CO_2 + luz \ solar \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2)$ Ecuación 2) [18].





Gráfica 5: Oxígeno disuelto en el HRAP durante el estado estacionario

El pH fue un parámetro determinante durante la experimentación debido a que afecta a la transferencia de materia en la columna de absorción y al crecimiento algal. Gracias a la adición de la alimentación de agua carbonatada, el pH del cultivo incrementó, llegando a $9,25\pm0,06$ en el estado estacionario. La transferencia de materia del CO₂ se ve favorecida en valores de pH elevados, por lo que este incremento favoreció la purificación del biogás [17].

El pH de la salida de la columna (AC) durante este periodo fue de $8,88\pm0,07$. Este valor es algo menor debido a que la absorción de CO₂ acidifica el líquido [17].

Durante el periodo definido, el pH se mantuvo estable tanto en el centrado como en el HRAP y la salida de líquido de la columna de absorción. Esto fue gracias a la estabilidad del sistema durante estos días propporcionada por la alimentación del agua carbonatada (agua+IC).





Gráfica 6: pH en el HRAP durante el estado estacionario

El pH del HRAP es esencial para los cálculos de escalado desarrollados en la sección 7.2.4.

El TOC fue ligeramente mayor en el HRAP que en el digestato. El TOC procedente del digestato correspondia a materia orgánica que no fue degradada durante el proceso de digestión anaerobia. Esta materia orgánica es muy poco biodegradable, por lo que acaba acumulandose en el HRAP haciendo que la concentración en este sea mayor a la de la corriente de centrado alimentada tras meses de funcionamiento de la planta [17].

TOC (mg/L)					
Día	Fecha	HRAP	Digestato		
213	20/9/2021	328.40	212.50		
216	23/9/2021	219.50	100.30		
220	27/9/2021	295.50	175.70		
223	30/9/2021	271.20	169.70		
227	4/10/2021	256.50	142.10		
230	7/10/2021	294.50	168.60		
Promedio		277.60	161.48		

El carbono inorgánico (IC) durante esta etapa estuvo controlado mediante la corriente de agua carbonatada (agua+IC), la cual fue incorporada en el sistema para mantener un valor de 1000 mg/L de IC en el HRAP teniendo en cuenta las pérdidas diarias de IC observadas en el mismo.

IC(mg/L)						
Día	Fecha	HRAP	Digestato			
213	20/9/2021	912.30	597.60			
216	23/9/2021	1089.30	574.20			
220	27/9/2021	930.90	565.00			
223	30/9/2021	926.80	537.1			
227	4/10/2021	967.10	556			
230	7/10/2021	861.50	475.6			
Promedio		947.98	550.92			

Tabla 5: IC del HRAP y del digestato en estado estacionario

En los resultados (**Tabla 5**) se observa que el IC en el HRAP es ligeramente menor a la concentración que se calculó que tendría con la corriente de agua carbonatada. Esto es debido a una reducción del carbono inorgánico presente en el digestato, posiblemente debido a la variabilidad observada en las características del fango espesado mixto que alimentaba al digestor. Estas variaciones son frecuentes en las EDAR.

El nitrógeno total (TN), de la misma manera que el TOC, fue mayor en el HRAP que en el digestato. Esto es debido a que en etapas previas el nitrógeno suministrado en el centrado fue mayor al consumido por las algas y al evaporado en forma de NH₃, produciéndose una acumulación a lo largo del tiempo. Este valor fue diferente en las distintas etapas, siendo en esta última el mostrado en la **Tabla 6**.

TN (mg/L)						
Día	Fecha	HRAP	Digestato			
213	20/9/2021	1528.2	599.2			
216	23/9/2021	1647.3	610.2			
220	27/9/2021	1451.1	557.1			
223	30/9/2021	1350.3	519.8			
227	4/10/2021	1356.9	537.8			
230	7/10/2021	1415.7	498.7			
Promedio		1458.25	553.80			

Tabla 6: TN del HRAP y del digestato en estado estacionario

Dentro de este nitrógeno total se encuentra el NH₄⁺, el cual es abundante en el digestato al ser producido durante la digestión anaerobia. Esta concentración disminuye en el HRAP debido a que el NH₄⁺ es una de las fuentes de nitrógeno preferidas de las microalgas y a la nitrificación a NO₂⁻ y NO₃⁻ [17].

NH4 ⁺ (mg/L)						
Día	Fecha	HRAP	Digestato			
213	20/9/2021	9.80	613.7			
216	23/9/2021	5.80	445.6			
220	27/9/2021	9.20	546.3			
223	30/9/2021	8.24	505.8			
227	4/10/2021	7.90	516.8			
230	7/10/2021	8.50	411.3			
Promedio		8.24	506.58			

Tabla 7: NH4⁺ del HRAP y del digestato en estado estacionario

Como se observa en la **Tabla 7** la concentración del HRAP es muy baja comparada con el centrado alimentado, confirmando que el NH₄⁺ es fijado por los microorganismos.


Como consecuencia de la nitrificación del NH_4^+ se forma NO_2^- y NO_3^- , por lo que en el HRAP la concentración de estos fue mayor que en la alimentación de centrado.

		NO ₃ -	NO₃⁻ (mg/L)		0 ₂ - (mg/L)
Día	Fecha	HRAP	Digestato	HRAP	Digestato
213	20/9/2021	1463.56	1.63	10.44	1.48
216	23/9/2021	1525.75	8.83	0.00	3.44
220	27/9/2021	1353.69	1.82	7.91	2.16
223	30/9/2021	1248.42	17.59	10.99	2.76
227	4/10/2021	1296.99	1.49	13.30	0
230	7/10/2021	1336.55	6.73	19.02	2.33
Promedio		1370.83	6.35	10.28	2.03

	-								-		
Tabla	0.	NIC	V NO	201		v dol	diaactoto	00	actada	octopion	orio
iauia	0.	INU2	VINUS	uer	HRAP	v uer	UISESIGIO	en	estado	estacion	ano
	-		J			,	0	· · ·	000000	0000.0.0.	

El producto final de la nitrificación es el NO₃- $(NO_2^- + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow NO_3^-)$ Ecuación 3) por ello la concentración de este en el HRAP es mayor que la de NO₂- (Tabla 8).

El resto de componentes solubles (PO₄³⁻ y SO₄²⁻) se mantuvieron estables en el HRAP y el digestato durante todo el experimento. Su valor depende del fango alimentado al digestor por lo que, a pesar del estado estacionario del sistema, existe una cierta variabilidad de la concentración de estos componentes. En el HRAP la concentración de PO₄³⁻ y SO₄²⁻ fue 1370.8 ± 20,2 y 10.3 ± 1,64 mg/L respectivamente, mientras que en el centrado fue 56.2 ± 20,4 y 34.2 ± 1,08 mg/L.



		PO ₄ ³⁻ (mg/L)		SO ₄ ²⁻ (mg/L)		
Día	Fecha	HRAP	Digestato	HRAP	Digestato	
213	20/9/2021	1463.56	52.44	10.44	34,16	
216	23/9/2021	1525.75	50.35	0.00	31.98	
220	27/9/2021	1353.69	91.57	7.91	34.82	
223	30/9/2021	1248.42	43.31	10.99	33.98	
227	4/10/2021	1296.99	43.27	13.30	35.85	
230	7/10/2021	1336.55	56,19	19.02	34,16	
Promedio		1370.83	56.19	10.28	34.16	

Tabla 9: PO4³⁻ y SO4²⁻ del HRAP y del digestato en estado estacionario

6.1.2.1 Sólidos y DQO

Los sólidos volátiles (SV) y los sólidos totales (ST) fueron cuantificados en el fango espesado alimentado y en el digestato. El fango espesado tiene una mayor densidad debido a que contiene más materia orgánica, por ello la cantidad de sólidos fue mayor. La eliminación en el contenido de SV del digestato fue del 47%, lo cual es típicamente encontrado en este tipo de sustratos [32] [33].

		ST (g/kg)		SV (g/kg)	
Día	Fecha	Fango	Digestato	Fango	Digestato
213	20/9/2021	36.39	19.63	23.55	8.96
216	23/9/2021	36.97	30.59	24.44	14.48
220	27/9/2021	19.45	18.46	12.86	8.93
223	30/9/2021	16.85	15.68	11.22	7.79
227	4/10/2021	33.65	20.53	22.95	10.27
230	7/10/2021	26.08	19.99	18.43	10.24
Promedio		28.23	20.81	18.91	10.11

Tabla 10: ST y SV en el fango espesado mixto y en el digestato

En relación a la DQO, fue analizada la total y en la fase soluble tanto en el digestato como en el sustrato (fango espesado mixto). Se observó que presento mayor contenido en DQO el fango mixto espesado, igual que sucedía en la presencia de ST y SV, presentando por tanto, un mayor contenido en materia

orgánica. La DQO total y soluble en el lodo mixto se mantuvo aproximadamente 34.51 \pm 12,19 y 1.71 \pm 0,87 g O₂/ L, respectivamente. Mientras que el digestato presentó un promedio de DQO total y soluble de 17.33 \pm 3,96 y 0.6 \pm 0,15 g O₂/L, respectivamente, durante este periodo de operación. En este contexto, se obtuvieron eliminaciones de DQO total y soluble del 50%, y 65% respectivamente.

		DQ0 _T (g 0 ₂ /L)		DQ0 _S (g 0 ₂ /L)	1
Día	Fecha	Fango	Digestato	Fango	Digestato
213	20/9/2021	34.56	17.01	1.44	0.55
216	23/9/2021	47.25	24.8	2.77	0.53
220	27/9/2021	47.25	14.59	2.77	0.49
223	30/9/2021	20.21	13.95	0.84	0.91
227	4/10/2021	20.21	18.05	0.84	0.556
230	7/10/2021	37.6	15.55	1.59	0.57
Promedio		34.51	17.33	1.71	0.60

Tabla 11: DQO_T y DQO_S en el fango espesado mixto y en el digestato

El biogás producido en el digestor anaerobio presentó una composición constante de 63,7 ± 2,9 % CH₄, 33,7 ± 1,9 % CO₂, 0,45 ± 0,28 % O₂ y 1,59 ± 1,05 % N₂. El rendimiento durante el tratamiento de lodos mixtos fue de 969–239 L/kg SV_{in} y la tasa de producción de biogás fue de 92–22 L/d, con un rendimiento promedio de producción de metano de 324.7 ± 75.8 mL CH₄/g VSin [17].

Durante el estado estacionario la composición del biogás purificado fue de $91,13 \pm 0,30 \%$ CH₄, $1,11 \pm 0,19 \%$ CO₂, $1,11 \pm 0,10 \%$ O₂ y $6,73 \pm 0,48 \%$ N₂. Consiguiendo una recuperación del 97,6% del CO₂. Previamente en la primera etapa, esta pureza de biometano fue la más alta que se midió con este sistema gracias a la adición de una fuente externa de IC, que aumento a su vez el pH del sistema. Este incremento de pH beneficia la transferencia de materia del CO₂ por lo que su recuperación es mayor. Antes de incorporar la suplementación de IC, la concentración de CH₄ fue $85,1 \pm 1,3 \%$ y la recuperación de CO₂ un 89,6% por lo que la mejora fue considerable con la suplementación de IC [17].



0.00	

	Biogás digestor	Biogás purificado
% CH 4	65.01	91.13
% CO 2	33.12	1.02
%N2	1.48	6.73
% 0 2	0.39	1.11
%H ₂ S	0.00	0.00

Tabla 12: Purificación del biogás en estado estacionario



7 <u>DIAGRAMAS Y CALCULO DE FLUJOS PARA</u> <u>ESCALADO A PLANTA INDUSTRIAL</u>

En esta sección se expone el escalado del sistema empleado a escala piloto a una escala industrial. Basándose en el dato de producción de biogás del digestor de la EDAR de Valladolid (300 Nm³/h).

Dado que se trata de dos sistemas acoplados, se ha separado el sistema en dos secciones: el digestor anaerobio y los sistemas de purificación del biogás (HRAP+AC).

De cada una de estas dos secciones se explica su funcionamiento con un diagrama de flujo y se hace un balance de materia detallado de cada corriente y sus correspondientes flujos.

7.1 Digestor anaerobio

7.1.1 Digestor anaerobio: descripción del proceso

La sección del digestor anaerobio comprende desde la recepción del fango espesado hasta las salidas del biogás sin tratar y del centrado. El diagrama asociado a esta sección queda reflejado en la **llustración 10**:



Ilustración 10: Diagrama de flujo del digestor

El proceso comienza con la entrada al digestor anaerobio (corriente 1), en el cual se introduce fango espesado como alimentación. Este digestor anaerobio se comporta como un reactor continuo de tanque agitado con un tiempo de residencia (HRT) de 20 días. La agitación se logra con una corriente de recirculación, que en este caso se trata de la corriente 2.

El digestor tiene dos salidas, salida de biogás generado (corriente 3) y salida de digestato (corriente 5). La salida de biogás generado se almacena en un

tanque de homogeneización. De este tanque el biogás se lleva a las columnas de absorción donde será purificado (corriente 4).

El siguiente equipo se trata de la centrífuga, la cual separa gran parte de los sólidos contenidos en el digestato (corriente 5), desde donde se obtienen dos corrientes: salida de sólidos (corriente 6) y salida de fracción líquida del digestato o centrado (corriente 7). Esta última va a un tanque de homogeneización de la misma forma que el biogás generado en el digestor y es distribuida a los cultivos de algas (corriente 8).

7.1.2 Digestor anaerobio: Diseño y escalado

El primer paso es realizar el escalado de los flujos de las distintas corrientes, ya que la composición de estas será igual a las analizadas a escala piloto. Para el diseño del digestor se emplea el mismo tiempo de residencia (HRT) utilizado a escala piloto, de 20 días. El sistema a escala industrial estará diseñado para tratar 300 Nm³/h, debido a que es el flujo de biogás aproximado que se produce en la estación de aguas residuales de Valladolid. Conocido este valor se puede relacionar con el flujo de gas a escala piloto, de 37,07 L/día, obteniendo así la relación de escalado:

$$Cescalado = \frac{Q_{escala industrial}}{Q_{escala piloto}} = 194219,65$$
 Ecuación 5

Donde C _{escalado} se refiere a la relación de escalado, Q _{escala industrial} y Q _{escala piloto} se refieren a los caudales a escala industrial y piloto respectivamente. Con esta relación, dado que el tiempo de residencia es el mismo que a escala piloto se pueden obtener los flujos de todas las corrientes involucradas en el digestor, multiplicando el flujo a escala piloto por la relación de escalado obtenida.

Escala piloto		Escala industrial	
HRT (día)	20	HRT (día)	20
Volumen total (L)	100	Volumen total (m ³)	19421.97
Alimentación (L/día)	5	Alimentación (m ³ /h)	40.46
Digestato (L/día)	5	Digestato (m ³ /h)	40.46
Centrado(L/día)	4.5	Centrado (m ³ /h)	36.42
Flujo de gas (L/día)	37.07	Flujo de gas (N m ³ /h)	300
Recirculación (L/día)	84.00	Recirculación (Nm ³ /h)	679.77

Tabla 13: Escalado de flujos del digestor anaerobio



7.1.3 Digestor anaerobio: Cálculo de balances

Una vez obtenidos los flujos, se pueden calcular los flujos másicos de las corrientes.

La corriente de salida de gas del digestor (corriente 3) tiene la siguiente composición:

%CH4	65.01
% CO 2	33.12

1.48

0.39

 $\%N_2$

%**0**2

Tabla 14: Composición del biogás producido en el digestor

Estos porcentajes se expresan en volumen, por lo que será necesario conocer las densidades de estos gases en las condiciones dadas. Los datos de densidad fueron obtenidos de la base de datos del NIST.

$$Q_i * \% i * \rho_i = m_i$$
 Ecuación 6

Donde Q_i es el flujo volumétrico, ρ_i es la densidad y m_i es el flujo másico para cada componente del biogás. De esta manera sumando los flujos másicos de cada componente, obtenidos mediante la $Qi * \%i * \rho_i = m_i$ Ecuación 6 se obtiene el flujo másico total de la corriente de biogás.

Tabla 15: Datos y Cálculo del flujo másico de la corriente de biogás generada en el digestor anaerobio

QCH ₄	195.03	ρCH ₄	0.6354	mCH ₄	123.93
QCO ₂	99.36	ρC0 ₂	1.7484	mCO ₂	173.72
QN ₂	4.43	ρN ₂	1.1080	mN ₂	4.90
Q0 ₂	1.18	ρ02	1.2662	m0 ₂	1.50
				m ₃	304.05



Para calcular la corriente 4 se siguió el mismo procedimiento, considerando una temperatura de salida de 25°C se obtuvieron los datos de densidad y se aplicó la $Qi * \%i * \rho_i = m_i$ Ecuación 6 para calcular los flujos volumétricos de cada componente. La diferencia de esta corriente con respecto a la anterior es que su flujo está calculado considerando su distribución a 13 sistemas paralelos de purificación AC/HRAP de manera que el flujo de biogás sea el mismo para cada sistema (ver apartado 7.2.1).

$$m_4 = \frac{m_3}{13} = 23,39\frac{kg}{h}$$
 Ecuación 7

mCH ₄ (kg/h)	123.93	$ ho CH_4 (Kg/m3)$	0.6569	QCH ₄ (m ³ /h)	188.66
mCO ₂ (kg/h)	173.72	ρCO ₂ (Kg/m3)	1.8080	QCO ₂ (m ³ /h)	96.08
mN ₂ (kg/h)	4.90	ρN ₂ (Kg/m3)	1.1452	QN ₂ (m ³ /h)	4.28
m0 ₂ (kg/h)	1.50	ρ0 ₂ (Kg/m3)	1.3088	QO ₂ (m ³ /h)	1.14
	<u> </u>			QTotal (m ³ /h)	290.17

Tabla 16: Datos y Cálculo del flujo volumétrico de la corriente 4

$$Q_4 = \frac{Q_{Total}}{13} = 22,32\frac{kg}{h}$$
 Ecuación 8

Donde Q_{total} es el caudal total que sale del depósito de biogás y Q_4 es el caudal de la corriente 4.

Conociendo este flujo másico se puede comenzar el balance al digestor. Para calcular los flujos másicos se supuso una densidad típica de 1010 kg/m³ para el digestato (corriente 5) y 1000 kg/m³ para el centrado (corriente 7) [33].

$$m_5 = \rho_5 * Q_5 = 1010 \frac{kg}{m^3} * 40,46 \frac{m^3}{h} = 40867 \frac{kg}{h}$$
 Ecuación 9

$$m_7 = \rho_5 * Q_5 = 1000 \frac{kg}{m^3} * 36,42 \frac{m^3}{h} = 36416 \frac{kg}{h}$$
 Ecuación 10



La recirculación del digestor (corriente 2) tiene la misma composición y densidad que la corriente de salida de digestato (5). Por tanto, su flujo másico se calcula en los mismos términos que la Ecuación 9.

$$m_2 = \rho_2 * Q_2 = 1010 \frac{kg}{m^3} * 679,77 \frac{m^3}{h} 686566 \frac{kg}{h}$$
 Ecuación 11

Conociendo los flujos másicos de salida del digestor, la entrada de fango (corriente 1) corresponderá a su sumatorio.

$$m_1 = m_3 + m_5 = 41171 \frac{kg}{h}$$
 Ecuación 12

Con un balance similar a la centrífuga, donde se conoce la entrada y una de las salidas, se obtiene la corriente de sólido separada (corriente 6).

$$m_6 = m_5 - m_7 = 4451 \frac{kg}{h}$$
 Ecuación 13

Por último, la corriente de salida del depósito de centrado (corriente 8) se encuentra dividida en 13 partes iguales, de la misma manera que la corriente de salida del depósito de biogás (corriente 4).

$$m_8 = \frac{m_7}{13} = 2801 \frac{kg}{h}$$
 Ecuación 14

Una vez calculado todos los flujos másicos, se realiza la caracterización de la composición de cada corriente involucrada, empleando los parámetros analizados en la planta piloto experimental para las distintas corrientes. Las corrientes de las que se conoce su composición son la corriente de generación biogás (corriente 3), anteriormente descrita (**Tabla 14**) y la salida de centrado de la centrifuga (corriente 7), cuya composición aparece reflejada en la **Tabla 17**.



Composición	
TOC (mg/L)	161.48
IC (mg/L)	550.92
TN (mg/L)	553.80
N-NH4+(mg/L)	506.58
N-NO3 ⁻ (mg/L)	2.03
N-NO2 ⁻ (mg/L)	6.35
P-PO ₄ ³⁻ (mg/L)	35.06
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	6.07

Tabla 17: Composición del centrado a la salida de la centrífuga (corriente 7)

El centrado es la fase soluble obtenida tras la centrifugación del digestato producido en la digestión anaerobia. Dado que en la centrífuga se separan los sólidos, la cantidad de componentes solubles será la misma en el digestato que en el centrado. La fracción sólida separada dependerá de la eficiencia de separación de sólidos en la centrífuga. En este caso, el valor de eficiencia de separación empleado para la realización de los cálculos es del 86% de retención de los sólidos totales y del 65% para los sólidos volátiles [27].

Para evaluar la composición de la materia orgánica se supuso una composición elemental de los sólidos volátiles típica para lodos de depuradora de C₁ H_{1.72} O_{0.21} N_{0.05} [32].

Suponiendo que los sólidos volátiles representan la materia orgánica en su totalidad, se puede calcular el carbono orgánico total (TOC) del digestato y del fango de entrada.

$$TOC \left(\frac{mg}{L}\right) = \frac{SV * \frac{MC}{MT} * m}{Q} * 1000$$
 Ecuación 15

Siendo SV la concentración de sólidos volátiles en g/kg, MC la relación elemental de carbono (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.), MT la suma total de los elementos en función de la composición estimada, m se refiere al flujo másico, y Q al flujo volumétrico Tanto del digestato como del fango mixto empleado como alimentación del digestor anaerobio, se conocen los flujos volumétricos (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.3), másicos (Ecuación 9 y 12) y la concentración de sólidos volátiles (Tabla 19), por lo que se puede calcular para ambos.

Tabla 18: Solidos totales y volátiles del fango espesado y del digestato



	ST(g/kg)	SV(g/kg)
Digestato	20.81	10.11
Fango espesado	28.23	18.91

$$TOC_5 = 3427,02\frac{mg}{L}$$
$$TOC_1 = 6455,89\frac{mg}{L}$$

Como es de esperar, la concentración de carbono orgánico es mayor en el fango de entrada, ya que en el digestor parte de este carbono es biotransformado a metano y dióxido de carbono.

En cuanto al balance del nitrógeno, el único dato conocido es el nitrógeno soluble de la corriente de centrado (corriente7). Por tanto, para poder desarrollar el balance del nitrógeno en el digestor, es necesario suponer la cantidad de nitrógeno en el fango de entrada.

El fango espesado de una depuradora de aguas residuales convencional tiene un valor de 0,09 TKN/SV y de 0,02 NH₄+/SV [34]. La concentración de sólidos volátiles del fango espesado es conocida por lo que se puede calcular el nitrógeno total y el amonio disuelto.

$$TKN_{1} = 0,09 \frac{TKN}{SV} * 18,91 \frac{gSV}{kg} * \frac{m_{1}}{Q_{1}} =$$

= 1731,47 $\frac{gTKN}{m^{3}} = 1731,47 \frac{mgTKN}{L}$ Ecuación 16

$$(\mathrm{NH_4}^+)_1 = 0.02 \frac{\mathrm{NH_4}^+}{\mathrm{SV}} * 18.91 \frac{\mathrm{gsv}}{\mathrm{kg}} * \frac{\mathrm{m_1}}{\mathrm{Q_1}} =$$

= 384.77 $\frac{\mathrm{g} \, \mathrm{NH_4}^+}{\mathrm{m^3}} = 384.77 \frac{\mathrm{mg} \, \mathrm{NH_4}^+}{\mathrm{L}}$ Ecuación 17

En el fango espesado el NH₄⁺ supone gran parte del nitrógeno soluble total (TN) ya que este no contiene nitratos o nitritos. El fango espesado suele contener también nitrógeno orgánico soluble pero no se tuvo en cuenta para simplificar el trabajo.



Durante la digestión anaerobia, parte del nitrógeno orgánico contenido en el fango espesado pasa a formas inorgánicas como el NH_4^+ , NO_3^- y NO_2^- . Dado que el nitrógeno no pasa a la fase gas durante la digestión anaerobia, el nitrógeno total (TKN) se mantiene constante [35].

$$TKN_1 = TKN_5$$

Sin embargo, en la centrifugación esta concentración variara en el sólido (corriente 6) y en el centrado (corriente 7) respecto a la corriente de digestato (corriente 5). Esto es debido a que el nitrógeno particulado será mayor en la corriente sólida que en la de centrado.

Dado que el nitrógeno particulado está asociado a los sólidos volátiles, se puede calcular la separación producida en la centrífuga con el porcentaje de separación mencionado anteriormente (65%)

$$TKN_{6} = \frac{(TKN_{5} - TN_{5}) * Q_{5} * \eta}{Q_{6}} + TN_{6} = 7860,71 \frac{mg}{L}$$
 Ecuación 18

Donde TN es el nitrógeno soluble, Q el caudal y η la eficiencia de separación de sólidos volátiles de la centrífuga. La fracción soluble del nitrógeno no se separa en la centrifugación por lo que la concentración de nitrógeno soluble total (TN) será igual en el sólido recogido (corriente 6) y en el digestato (corriente 5).

$$TN_5 = TN_6 = TN_7$$
 Ecuación 19

De la misma manera que en la ecuación 14, se calcula el nitrógeno total del centrado (corriente 7).

$$TKN_7 = \frac{(TKN_5 - TN_5) * Q_5 * (1 - \eta)}{Q_7} + TN_6 = 1011,78 \frac{mg}{L}$$
 Ecuación 20

Con Esto 7.2 Sistemas de purificación de biogás (HRAP+AC) 7.2.1 HRAP y AC: Descripción del proceso Esta





Ilustración 11: Diagrama de flujo de el HRAP y

Las

Esta sección está compuesta por 13 sistemas idénticos. Cada uno formado por un sistema de cultivo de algas (HRAP), una columna (AC), un sedimentador y todas las conexiones, equipos y sensores involucrados en el área marcado en la Ilustración 11. El motivo de este diseño es la magnitud de la corriente de entrada de biogás. Dado que para tratar una corriente así en un único sistema de cultivo y purificación, sería necesario emplear una columna de absorción de proporciones desmedidas y de igual modo el sistema para el cultivo de algas. Esto hace que sea más viable económicamente el uso de múltiples sistemas de dimensiones idénticas y reducidas que trabajen con flujos más pequeños.

> Los La El Las

7.2.2 HRAP y AC: diseño de las columnas de absorción

La

Al tratarse de 13 sistemas, como se menciona en la sección anterior, se diseñarían 13 columnas iguales capaces de tratar la totalidad del biogás producido en el digestor. Un componente esencial para que la transferencia sea la correcta es el empleo de difusores del gas. Para el diseño de la columna se emplearon datos estándar de difusores comerciales (Ilustración 12) [37]



El flujo de gas de entrada por la columna es el correspondiente a la corriente 4 $(Q4 = \frac{Q_{Total}}{13} = 22,32 \frac{kg}{h}$ Ecuación 8).



Ilustración 12: Características y parámetros del difusor [37]



Ilustración 13: Representación del tipo de difusor empleado [37]

Los difusores elegidos (**llustración 13**) tienen un rango de flujo entre 0,8 y 7 Nm^3/h , por lo que habría que emplear un mínimo de 4 unidades por columna.

$$Q_d = \frac{Q_4}{N^2 \ de \ difusores} = \frac{22,32 \ m^3/h}{4} = 5,58 \ m^3/h$$
 Ecuación 21

Donde Q_d es el caudal de biogás por difusor y Q_4 el caudal de la corriente 4. Este caudal se encuentra dentro del rango de flujos del difusor por lo que se emplearan 4 difusores por columna.

Dado que el flujo se encuentra más cerca del límite superior que del inferior, elegir los difusores de mayor diámetro (9 pulgadas) asegura una mejor

UVa



dispersión del biogás. La colocación de los difusores en la columna de absorción se muestra en la **llustración 14**.



Ilustración 14: Esquema de la posición de los difusores en la columna

El espacio entre difusores está calculado para que la distribución del gas sea la más adecuada. Los difusores se encuentran colocados a la misma distancia entre ellos y el diámetro de la columna se establecería de tal manera que sea equivalente a 3 difusores colocados sin dejar huecos.

$$D_c = 3 * D_d = 3 * 9 = 27'' = 68,58 \ cm$$
 Ecuación 22

Siendo D_c el diámetro de la columna, las dimensiones de las 13 columnas quedan definidas.

7.2.3 HRAP y AC: diseño de los cultivos de microalgas

Los cultivos de algas (HRAP) se diseñan en función del CO2 capturado en la columna. Este se puede calcular haciendo un balance al biogás en la columna. La concentración del biogás a la entrada y a la salida es conocida.

Tabla 6: Composición del biogás en la columna de absorción



	Entrada (4)	Salida (21)
Flujo (m³/h)	22.32	15.92
%CH4	65.01	91.13
%C02	33.12	1.02
%N2	1.48	6.73
%02	0.39	1.11
%H2S	0.00	0.00

El flujo de entrada se calculó dividiendo los 300 m³/h de biogás en las 13 columnas que forman el sistema (corriente 4). El de salida se calcula con un balance de masa al CH₄ suponiendo que no se transfiere nada de CH₄ a la fase acuosa, lo cual es de esperar teniendo en cuenta que el metano no es soluble en agua.

$$Q_{21} = Q_4 * \frac{(\% CH_4)_4}{(\% CH_4)_{21}} = 15,92 \ kg/h$$
 Ecuación 23

2

Donde (%CH₄) es el porcentaje de metano de cada corriente y Q el flujo.

Conocido el flujo y el porcentaje de CO₂ de cada corriente se calcula la cantidad absorbida del mismo en cada columna.

$$Q_{CO2} = (Q_4 * (\% CO_2)_4 - Q_{21} (\% CO_2)_{21}) * 13 = 7,23 \frac{Nm^5 CO_2}{h}$$
 Ecuación 24

Donde Q_{CO2} es la cantidad total de CO_2 absorbido por columna.

$$7,23 \frac{Nm^3CO_2}{h} * \frac{1,8kg}{m^3} * 13 \ columnas = 169,95 \frac{kg CO_2}{h}$$
 Ecuación 25

La densidad del CO₂ empleada para esta conversión es la mencionada en la

Tabla 16.

Todo el CO₂ capturado en el HRAP es generalmente consumido por las algas, pero dependiendo de las condiciones de temperatura y pH es posible la existencia de pérdidas de CO₂ por evaporación [36], por ello se evaluó la posibilidad de una pérdida importante de CO₂ por evaporación teniendo en cuenta las condiciones en las que opera el HRAP. Los cálculos referentes a estas pérdidas se encuentran en la sección 7.2.4



A escala piloto se observó un crecimiento diario medio de 20 g/m² de algas. Dado que el 50% del peso de las algas es carbono (**Tabla 24**), estas son capaces de consumir 10 g m⁻² de carbono al día. Realizando los cambios de unidades necesarios y suponiendo las pérdidas por evaporación de CO_2 despreciables, se puede calcular la superficie necesaria para que las algas puedan consumir todo el CO_2 absorbido en las columnas.

$$169,95\frac{kg CO_2}{h} * \frac{1000g}{1 kg} * \frac{24h}{dia} * \frac{12\frac{g}{mol}C}{44\frac{g}{mol}CO_2} = 1112375\frac{g C}{dia} \qquad \text{Ecuación 26}$$

$$A_{Total} = \frac{\frac{1112375\frac{g\,C}{dia}}{10\frac{gC}{m^2\,dia}} = 111237,5\,m^2$$
 Ecuación 27

Donde A_{Total} es el área necesaria para absorber todo el carbono contenido en el CO₂ absorbido.

$$A_{HRAP} = \frac{A_{Total}}{13} = 8556,74 m^2 \qquad Ecuación 28$$

Dado que el flujo de gas se divide en 13 sistemas, la superficie necesaria es la calculada en la ecuación 24. Los cultivos de algas suelen tener una profundidad baja (15-20 cm) para que la luz solar pueda incidir sobre gran parte del volumen del cultivo y no se produzca una inhibición del crecimiento de las algas por falta de luz. Por tanto, la profundidad empleada será de 20 cm, ligeramente mayor a la empleada a escala piloto [36].

$$V_{HRAP} = A_{HRAP} * 0,2 m = 1711,35 m^3$$
 Ecuación 29

Donde V_{HRAP} es el volumen y A_{HRAP} es la superficie de cada HRAP.

Al igual que a escala piloto, los cultivos tendrán forma de canales equipados con un sistema de agitación mediante ruedas con palas. Al girar, las palas impulsan el líquido de los canales, logrando así una mezcla homogénea del cultivo y evitando la sedimentación de las algas [36].

7.2.4 HRAP y AC: Cálculo de las pérdidas de CO₂ por evaporación

Para llevar a cabo este cálculo es necesario conocer la concentración de carbono inorgánico (IC), el pH y ciertas propiedades de cómo se comporta el



carbono inorgánico en disolución acuosa. Estos cálculos están basados en los ya realizados en un sistema similar en [38].

IC (mg/L)	947.98
pKaCO ₂	6.37
pKaHCO₃	10.33
pН	9.25

Tabla 19: Parámetros del cultivo de algas y constantes de acidez

En la Tabla 19 se incluyen los valores de IC y pH medidos a escala piloto. Los valores de pKa del CO₂ y del HCO₃ en condiciones estándar que serán necesarios para los cálculos posteriores. El pKa es el logaritmo negativo de la constante de acidez, la cual es una medida de la fuerza de un ácido.

Es posible asociar el carbono inorgánico a la concentración de CO₂, HCO₃-, CO₃²⁻ teniendo en cuenta el pH del sistema [38]. Las reacciones de equilibrio y sus respectivas constantes de acidez son las siguientes:

$$H_2O + CO_2 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$$

 $Ka_{CO_2} = 10^{-pKa_{CO_2}} = 4,26 * 10^{-7}$ Ecuación 30

$$HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+$$

 $Ka_{HCO_3^-} = 10^{-pKa_{HCO_3^-}} = 4,68 * 10^{-1}$ Ecuación 31

De la misma manera el pH es el logaritmo negativo de la concentración de iones de hidrógeno (H⁺)

$$H^+ = 10^{-[pH]} = 5,54 * 10^{-10} M$$
 Ecuación 32

Donde [H⁺] es la concentración en mol/L de iones de hidrógeno.

Teniendo en cuenta que estas son las tres formas en las que el carbono inorgánico se encuentra presente en el cultivo de algas, la suma de la concentración de cada una tiene que ser equivalente a la concentración de IC total.

$$IC = CO_2 + HCO_3^{-} + CO_3^{2-}$$
 Ecuación 33





Donde IC es la concentración de carbono inorgánico total, y CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} corresponden a las concentraciones de las distintas especies de carbono inorgánico presentes, todo ello en mol/L.

En la literatura se emplea el valor de IC en mol/m³ por lo que es necesario aplicar la conversión.

$$IC\left(\frac{mg}{L}\right) * \frac{1000 L}{1 m^3} * \frac{1 g}{1000 mg} * \frac{1 mol C}{12 g C} = 78,9986 mol C/m^3$$
 Ecuación 34

Conocidos estos datos, las ecuaciones que determinan la concentración de las distintas formas del carbono inorgánico derivadas de balances de masa y de la ecuación de la constante de acidez son las siguientes (Ecuación 35Ecuación 36Ecuación 37).

$$CO_2 = \frac{IC}{1 + \frac{Ka_{CO2} \times 10^3}{H^+} + \frac{Ka_{CO2} \times Ka_{HCO3} \times 10^6}{H^+}} = 1,05 \times 10^{-4} \frac{mol}{m^3} CO_2 \qquad \text{Ecuación 35}$$

$$HCO_{3}^{-} = \frac{IC}{1 + \frac{H^{+}}{Ka_{CO2} + 10^{3}} + \frac{Ka_{HCO3} + 10^{3}}{H^{+}}} = 0,942 \frac{mol}{m^{3}} HCO_{3}^{-}$$
 Ecuación 36

$$CO_3^{2-} = IC + CO_2 + HCO_3^{-} = 78,1 \frac{mol}{m^3} CO_3^{2-}$$
 Ecuación 37

Como se puede observar, debido al pH alcalino la cantidad de CO_2 disuelto es muy pequeña (1,05⁻⁴ mol/m³), por lo cual la cantidad de CO_2 que pueda ser emitida al ambiente será muy pequeña también. Para comprobarlo se emplea la ley de Fick [38].

$$Q_{CO} = k_L a_{CO} * (S_{CO2,SAT} - S_{CO2})$$
 Ecuación 38

Donde Q_{CO2} es el caudal transferido de CO_2 al ambiente en g/m³ d, k_La el coeficiente global de transferencia de materia (d⁻¹), S_{CO2, SAT} la concentración de saturación del CO₂ en condiciones de saturación (g m⁻³) y S_{CO2} es la concentración de CO₂ en el cultivo (g m⁻³).

La concentración de saturación del CO₂ viene dada por la ley de Henry.

$$S_{CO2,SAT} = H_{S,CO2} * P_{S,CO}$$

Ecuación 39

Donde

Tabla 20: Constantes empleadas en el cálculo de la evaporación de CO₂ disuelto

H _{CO2}	3.33x10 ⁻
P _{CO2}	4x10-
kla	31.16

Aplicando con estos datos en las **ecuaciones** $Q \ CO2 \ = k_L a_{CO2} * (S_{CO2,SAT} - S_{CO2})$ Ecuación 38*SCO2,SAT* = $H_{S,CO2} * P_{S,CO2}$ Ecuación 39 se obtiene el caudal de CO₂ emitido al ambiente por evaporación.

$$S_{CO2,SAT} = H_{S,CO2} * P_{S,CO2} = 1,33 * 10^{-7} \frac{mol CO_2}{L}$$
$$Q_{CO2} = k_L a_{CO} * (S_{CO2,SAT} - S_{CO2}) = 8,94 * 10^{-7} \frac{mol}{L d} CO_2$$
$$8,94 * 10^{-7} \frac{mol CO_2}{L d} * \frac{44g CO_2}{1 mol CO_2} * \frac{1000 L}{m^3} = 3,93 * 10^{-2} \frac{g CO_2}{m^3 d} \quad \text{Ecuación 40}$$

$$3,93 * 10^{-2} \frac{g \, CO_2}{m^3 \, d} * 0,2 \, m \, de \, profundidad = 0,197 \, \frac{g \, CO_2}{m^2 \, d}$$
 Ecuación 41

Estos 0,197 g/m² d suponen una cantidad baja frente a los 10 que consumen las algas. Este valor además es muy dependiente de las condiciones ambientales y por ello puede ser muy variable en función de la época del año. En [38] realizaron una simulación de las pérdidas de CO₂ por evaporación durante las distintas estaciones del año, llegando a la conclusión de que en verano y primavera el cultivo de algas era capaz de captar CO₂ del ambiente en vez de emitirlo. Por estas razones, las emisiones de CO₂ al ambiente serán consideradas despreciables o nulas en el diseño del sistema presentado en este trabajo.

7.2.5 HRAP y AC: Cálculo de balances

Al contrario que en el caso del digestor, no todos los flujos de los sistemas de purificación de biogás (HRAP+AC) pueden ser calculados con una relación de

escalado directa, ya que existen factores ambientales que afectan en mayor medida cuanto más grande es el sistema (pérdidas por evaporación, etc.).

Las corrientes de entrada a los sistemas descritos en este apartado son: la corriente de biogás (corriente 4) y la de centrado (corriente 8), ambas procedentes de la sección del digestor anaerobio. Estas corrientes fueron calculadas en su sección correspondiente (7.1.3) por lo que se conoce tanto su flujo como su composición.

La composición del cultivo de algas (HRAP) fue analizada durante la experimentación realizada a escala piloto, de la misma manera que con el centrado (corriente 7) de la sección del digestor. Por tanto, la composición de la salida de líquido del HRAP (corriente 13) es conocida.

El objetivo de esta sección es la de obtener una corriente de biogás purificado (corriente 21) tras hacer pasar el biogás procedente del digestor por las columnas de absorción. Ambas corrientes fueron también analizadas a escala piloto y su composición se muestra en la Tabla 18.

7.2.5.1 Sedimentador y centrífuga

La función del sedimentador es la de precipitar el exceso de biomasa producida para que esta pueda ser extraída del sistema y que el crecimiento de las algas no se vea afectado. Para calcular que volumen de líquido es necesario retirar para mantener la cantidad de algas constantes en el sistema hay que tener en cuenta la concentración de sólidos tanto en el HRAP como en el sedimentador.

HRAP		SEDIMENTADOR	
SST (g/L)	SSV (g/L)	SST (g/L)	SSV(g/L)
1.62	1.15	20.9	16.32

Tabla 21: Concentración de sólidos en el HRAP y en el fondo del sedimentador

Estos datos de concentración de sólidos se midieron en el HRAP y en el fondo del sedimentador. Como es esperado en el fondo del sedimentador la concentración de sólidos es mucho mayor debido a la sedimentación de la fracción particulada que se encuentra en suspensión en el cultivo.

Durante la experimentación se calculó una productividad media diaria de 20 g/m² de algas. Para mantener estable la concentración de algas será necesario retirar misma cantidad de algas desde el fondo del sedimentador para minimizar los volúmenes de extracción.



$$m_{retirada} = \frac{20}{m^2 dia} * A_{HRAP} = 171\ 134, 8 \frac{g}{dia} = 7,13 \frac{kg}{h}$$
 Ecuación 42

Donde A_{HRAP} es el área superficial de cada HRAP (8556,74 m²) y m_{retirada} es la masa de algas producida en un HRAP cada día y por tanto la masa que ha de ser retirada del fondo del sedimentador.

Considerando que las algas suponen la totalidad de los sólidos volátiles del fondo del sedimentador, se calcula el volumen retirado, teniendo en cuenta que la eficiencia de separación de la centrífuga para sólidos volátiles es del 65%, para que la cantidad de algas se mantenga constante en el HRAP.

$$V_{retirado} = \frac{171\,134,8\frac{g}{dia}}{VS \ sedimentador^{*0,65}} = 16\,132,61\frac{L}{dia} \qquad Ecuación \,43$$

Donde VSS_{sedimentador} es la concentración de sólidos volátiles suspendidos en el fondo del sedimentador cuyo valor se encuentra en la Tabla 21.



Ilustración 15: Diagrama de flujo del sedimentador y la centrífuga

El volumen calculado en la $Vretirado = \frac{171\,134,8\frac{g}{dia}}{VS_{sedimentador}^{*0,65}} = 16\,132,61\frac{L}{dia}$ Ecuación 43, se trata del flujo volumétrico de la corriente 14.

UVa



$$Q_{14} = 16\ 132, 61 \frac{L}{dia} * \frac{1\ dia}{24\ h} * \frac{1\ m^3}{1000\ L} = 0,6722 \frac{m^3}{h}$$
 Ecuación 44

El flujo másico de esta corriente puede ser calculado sumando el peso del agua de la corriente al de los sólidos que lleva.

$$m_{14} = Q_{14} * \rho_{H20} + m_{retirada} = 679,32 \ \frac{kg}{h}$$
 Ecuación 45

Siendo m_{retirada} el sólido retirado por el fondo del sedimentador en kg/h.

La corriente 14 es separada en la centrífuga, obteniendo una corriente sólida conteniendo la biomasa que se desea retirar (corriente 16) y otra líquida que será recirculada al HRAP (corriente 17).

La corriente sólida extraída a escala piloto contenía un 80% de agua, siendo el 20% restante la biomasa de purga del sistema. Empleando este porcentaje, se calcula el flujo másico de la corriente 16.

$$m_{16} = \frac{m_{retirada}}{0.2} = 35,65 \frac{kg}{h}$$
 Ecuación 46

El caudal de esta corriente sólida se calcula con la densidad determinada a escala piloto, 1050 kg/m³.

$$Q_{16} = \frac{m_{16}}{\rho_{16}} = 0,0340 \frac{m^3}{h}$$
 Ecuación 47

Con un balance de masa sencillo a la centrífuga se obtiene el flujo másico de la corriente 17.

$$m_{17} = m_{14} - m_{16} = 643,67 \frac{kg}{h}$$
 Ecuación 48

La corriente 17 está compuesta principalmente por agua por lo que su densidad se supone en 1000 kg/m³.

$$Q_{17} = \frac{m_{17}}{\rho_{H20}} = 0,64367 \frac{m^3}{h}$$
 Ecuación 49



Desde el fondo del sedimentador existe otra corriente que se recircula directamente al HRAP, cuya función es la de aportar una recirculación de la biomasa y su flujo viene fijado por el empleado a escala piloto. Por lo tanto, se calcula relacionando el volumen del HRAP a escala piloto con el calculado a escala industrial.

Tabla 22: Cálculo de l	a corriente de	recirculación de	biomasa	(corriente 15)
------------------------	----------------	------------------	---------	----------------

Escala piloto		Escala industrial	
Q ₁₅ (L/día)	V (L)	Q ₁₅ (m ³ /h) V (m ³)	
7.2	190	2.70	1711.35

$$Q_{15} = \frac{1\,711\,350}{190} * 7,2 * \frac{1\,dia}{24\,h} * \frac{1\,m^3}{1000\,L} = 2,70\,\frac{m^3}{h} \qquad \text{Ecuación 50}$$

Esta corriente de recirculación sale del fondo del sedimentador al igual que la corriente 14. Por tanto, la densidad será la misma para ambas corrientes.

$$m_{15} = Q_{15} * \rho_{14} = Q_{15} * \frac{m_{14}}{Q_{14}} = 2730,79 \frac{kg}{h}$$
 Ecuación 51

Otra corriente de salida desde el sedimentador se encuentra en la parte superior del mismo hacia la columna de absorción (corriente 18). Esta corriente debe tener el flujo necesario para que en la columna se cumpla la relación L/G=2, es decir, el flujo de líquido ha de ser el doble que el flujo de gas.

$$Q_{18} = Q_4 * 2 = 44,64 \frac{m^3}{h}$$
 Ecuación 52

Dado que esta corriente está compuesta principalmente por agua, su densidad se supone en 1000 kg/m³, al igual que en casos anteriormente descritos.

$$m_{18} = Q_{18} * \rho_{H20} = 44\ 642,56\frac{m^3}{h}$$
 Ecuación 53



Una vez calculada la corriente 18 se puede calcular el flujo másico de la corriente de entrada (corriente 13) la cual supone el sumatorio de todas las corrientes de salida:

$$m_{13} = m_{14} + m_{15} + m_{18} = 48\ 052,68\ \frac{kg}{h}$$
 Ecuación 54

De la misma manera que la corriente 18, se considera que la densidad de esta corriente es idéntica a la del agua (1000 kg/m³).

$$Q_{13} = \frac{m_{13}}{\rho_{H20}} = 48,05\frac{m^3}{h}$$
 Ecuación 55

La composición de la corriente 13 es idéntica a la del HRAP medido a escala piloto.

Composición HRAP		
TOC (mg/L) 857.23		
IC (mg/L) 947.98		
TN (mg/L)	1458.25	
TKN (mg/L)	1519.29	
N-NH4 +(mg/L)	8.24	
N-NO3 - (mg/L)	1370.82	
N-NO2 - (mg/L)	6.35	
P-PO4 3- (mg/L)	46.82	
SO4 2- (mg/L)	22.77	

Tabla 23: Caracterización de la composición del HRAP

Dado que los componentes solubles no cambian en el sedimentador o la centrífuga, todas las corrientes de entrada y salida a estos equipos tendrán la misma concentración de IC, TN, NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻ y SO₄²⁻. Sin embargo, el carbono y nitrógeno orgánico particulado si tendrá variaciones en las distintas corrientes.

Con respecto a la composición de la biomasa, esta fue analizada a escala piloto para conocer su composición elemental. Esta composición puede ser asociada



a los sólidos suspendidos volátiles para determinar la cantidad de carbono y nitrógeno particulado en las distintas corrientes.

С	50.33
Ν	5.3
0	26.15
Н	5.86
Р	1.74
S	0
otros	10.62

Tabla 24: Composiciór	n de la biomasa a	ilgal
-----------------------	-------------------	-------

El carbono orgánico total incluye el carbono orgánico soluble y el particulado. En los experimentos a escala piloto solo se midió el carbono orgánico total presente en la fase soluble (277,60 mg/L). Por lo tanto, el carbono orgánico particulado ha de ser calculado en relación con los valores de sólidos volátiles del HRAP y la composición elemental de la biomasa. Suponiendo que la biomasa representa la totalidad de los sólidos volátiles:

$$TOC_{13} = TOC_{s,13} + SSV_{HRAP} * \%C = 579,63 \frac{mg}{L}$$
 Ecuación 56

Donde TOC_s es el carbono orgánico soluble medido a escala piloto en mg/L, SSV_{HRAP} son los sólidos suspendidos volátiles en el HRAP en mg/L y %C es el porcentaje de carbono presente en la biomasa.

De la misma manera el nitrógeno medido es solo soluble. Usando el mismo procedimiento se obtiene el valor de TKN, el cual incluye también el nitrógeno particulado.

$$TKN_{13} = TN_{13} + SSV_{HRAP} * \% N = 1519,29 \frac{mg}{L}$$
 Ecuación 57

Donde TN es el nitrógeno soluble en mg/L y %N e porcentaje de nitrógeno en la biomasa.

Del fondo del sedimentador salen las corrientes 14 y 15. Con los valores de sólidos suspendidos volátiles descritos en la **Tabla 21** y la composición elemental de la biomasa se obtienen los valores de carbono y nitrógeno totales.



$$TOC_{15} = TOC_{14} = TOC_{s,13} + SSV_{sedimentador} * \%C = 8213,86\frac{mg}{L}$$

Ecuación 58

$$TKN_{15} = TKN_{14} = TN_{13} + SSV_{sedimentador} * \%N = 2250,37 \frac{mg}{L}$$

Ecuación 59

En la centrífuga se produce una separación de sólidos. En concreto la eficacia de separación de sólidos volátiles es 65%, como es mencionado anteriormente (Ecuación 43). Teniendo en cuenta que el carbono y nitrógeno particulados van asociados a los sólidos volátiles se calcula su concentración en ambas salidas de la centrífuga.

Para ello se calcula la cantidad de sólidos que va a cada una de las corrientes.

$$SSV_{16} = SSV_{sedimentador} * Q_{14} * 0,65 = 7130,61 \frac{g}{h}$$
 Ecuación 60
 $SSV_{17} = SSV_{sedimentador} * Q_{14} * (1 - 0,65) = 3839,56 \frac{g}{h}$ Ecuación 61

Donde SSV_{sedimentador} es la concentración de sólidos volátiles del sedimentador en g/L y Q_{14} es el caudal de la corriente de entrada a la centrífuga (corriente 14) en L/h.

Conocida la separación de sólidos, se obtienen las concentraciones de carbono y nitrógeno totales con la composición elemental y el caudal de cada corriente.

$$TOC_{16} = TOC_{s,14} + SSV_{16} * \%C = 105\ 693,00\frac{mg}{L}$$
 Ecuación 62

$$TOC_{17} = TOC_{s,14} + SSV_{17} * \%C = 3002,24 \frac{mg}{L}$$
 Ecuación 63

$$TKN_{16} = TN_{14} + SSV_{16} * \% N = 11130,00 \frac{mg}{L}$$
 Ecuación 64

$$TKN_{17} = TN_{14} + SSV_{17} * \%N = 316,15\frac{mg}{L}$$
 Ecuación 65



La corriente de salida por la parte alta del sedimentador (corriente 18) tiene una concentración menor de sólidos por lo que su contenido de carbono y nitrógeno será menor a las del fondo del sedimentador. Su composición se calcula haciendo un balance de masa al sedimentador.

$$TOC_{18} = \frac{TOC_{13}*Q_{13} - TOC_{14}*Q_{14} - TOC_{15}*Q_{15}}{Q_{13}} = 301,87\frac{mg}{L} \qquad \text{Ecuación 66}$$
$$TKN_{18} = \frac{TK_{13}*Q_{13} - TKN_{14}*Q_{14} - TKN_{15}*Q_{15}}{Q_{13}} = 1465,25\frac{mg}{L} \qquad \text{Ecuación 67}$$

Siendo TOC y TKN las concentraciones de carbono y nitrógeno totales respectivamente en mg/L y Q los caudales de cada corriente en L/h.

7.2.5.2 Torre de absorción



Ilustración 16:Diagrama de flujo de la columna de absorción

En la sección 7.2.3, se indicaron los cálculos de las corrientes gaseosas involucradas en la torre de absorción, por lo que los correspondientes a las corrientes líquidas serán descritas en este apartado.

Debido a la altura de líquido en la columna, es necesario emplear una bomba para impulsar este. La corriente previa a la bomba corresponde a la 18,



calculada en la sección 7.2.5.1., la cual se encuentra a presión atmosférica. Por otro lado, la altura de la columna de absorción es de 4m (sección 7.2.2), por lo tanto, la pérdida de carga debida a la columna de agua es la siguiente:

$$\Delta P_{AC} = \rho_{H2O} * g * h_{AC} = 39200 Pa \qquad Ecuación 68$$

Donde ρ_{H20} es la densidad del agua en kg/m³, g es la aceleración de la gravedad (9,8 m/s²) y h_{AC} es la altura de columna en metros.

Dado que la pérdida de carga será algo mayor en la realidad debido a ensuciamiento u otras causas, las pérdidas de carga se aproximarán a 50000 Pa. Por lo tanto, la presión de la entrada a la columna (corriente 19) será:

$$P_{19} = P_{18} + 50000 = 151\ 325\ Pa = 1,51\ bar$$
 Ecuación 69

Al únicamente cambiar la presión y por tratarse de un líquido, el flujo másico y composiciones serán idénticos a los de la corriente 18.

En la corriente de salida de la columna (corriente 20) se ha producido una captura o absorción de parte del CO₂ contenido en el biogás. A pesar de que no solo se transfiere CO₂, la transmisión de otros componentes será muy pequeña en comparación debido a que su solubilidad en agua es mucho menor [36]. El flujo másico de esta corriente se calcula con un balance de masa a la columna:

$$m_{20} = m_{19} + (m_4 - m_{21}) = 44654,67 \frac{\kappa g}{h}$$
 Ecuación 70

De la misma manera que con otras corrientes acuosas descritas previamente, la densidad en esta corriente se supone como la del agua (1000 kg/m³).

$$Q_{20} = \frac{m_{20}}{\rho_{H20}} = 44,65 \frac{m^3}{h}$$
 Ecuación 71

El CO₂ es una fuente de carbono inorgánico, por lo que la corriente de salida de la columna tendrá una concentración mayor de IC comparado con la de entrada. El carbono absorbido en las columnas $(169,95\frac{kg CO_2}{h}*\frac{1000}{1 kg}*\frac{24h}{dia}*$



 $\frac{12\frac{g}{mol}C}{44\frac{g}{mol}CO_2} = 1112375\frac{g}{dia}$ Ecuación 26) es 1 112 375,75 g/día, de modo que el IC en la corriente 20 será:

$$IC_{20} = IC_{19} + \frac{C_{abs}}{13*Q_{20}} = 1027,83\frac{mg}{L}$$
 Ecuación 72

Donde IC_{19} es la concentración de IC en la corriente 19, C_{abs} es el CO₂ absorbido en la columna y Q₂₀ se corresponde con el caudal de la corriente 20. El resto de componentes tendrán la misma concentración que la corriente 19 ya que estos no se intercambian en la columna.



Ilustración 17:Diagrama de flujo de las corrientes de control del HRAP

Las corrientes descritas en esta sección tienen la función de mantener la concentración de IC y el nivel del HRAP a un valor previamente determinado y fijado. Los cálculos de estas corrientes están basados en la etapa de experimentación llevada a cabo a escala piloto. En el diagrama se incluyeron dispositivos de control para estos parámetros, indicando que el flujo de estas corrientes será variable en función de las condiciones del HRAP.

La corriente de alimentación de agua+IC (corriente 11) es la encargada de mantener una concentración constante de IC en el HRAP. A escala piloto se



observó que las pérdidas de IC por día eran de 13 mg/L. Por tanto, la pérdida en cada HRAP:

$$IC_{perdido} = 0,013 \frac{g}{dia L} * 1\,711\,350\,L = 22247,51 \frac{g}{dia}$$
 Ecuación 73

La fuente de carbono inorgánico empleada es Na₂CO_{3.} Por tanto, la cantidad necesaria para compensar las pérdidas diarias:

$$m_{Na2CO} = m_9 = IC_{perdido} * \frac{PM_{Na2CO}}{PM_C} = 196\ 335,34 \frac{g}{dia}$$
 Ecuación 74

Donde PM_{Na2CO3} es el peso molecular del Na_2CO_3 (105,99 g/mol) y PM_C el peso molecular del carbono (12 g/mol).

$$196\ 335,34\frac{g}{dia}*\frac{1\ kg}{1000\ g}*\frac{1\ dia}{24\ h}=8,18\ kg/h \qquad \text{Ecuación 75}$$

El Na₂CO₃ es sólido por lo que para ser vertido se mezcla con agua en un tanque (corriente 10). La concentración establecida es de 15 kg/m³, por lo que el agua necesaria será:

$$Q_{10} = \frac{m_9}{15} = 0,5453 \frac{m^3}{h}$$
 Ecuación 76

$$m_{10} = Q_{10} * \rho_{H20} = 545,37 \frac{m^3}{h}$$
 Ecuación 77

Del tanque de mezcla sale la corriente 11, la cual es la misma para cada uno de los 13 HRAP empleados.

$$m_{11} = \frac{(m_9 + m_{10})}{13} = 42,58 \frac{kg}{m^3}$$
 Ecuación 78

El contenido de IC de esta corriente se puede calcular sabiendo que su concentración de Na₂CO₃ es 15 kg/m³.

$$IC_{11} = 15\ 000 \frac{mg}{L} * \frac{PM_C}{PM_{Na2CO3}} = 1699,71$$
 Ecuación 79

La corriente de agua de evaporación (corriente 12) es la encargada de mantener el HRAP con el mismo nivel de líquido teniendo en cuenta las pérdidas por evaporación. Este flujo en el sistema real será un flujo variable y controlado. Para los cálculos se supuso un descenso de 8 mm/día del nivel de líquido en el HRAP que es un valor típico observado en el montaje piloto.

Conocido el área de cada HRAP el volumen de líquido evaporado al día es:

$$V_{evap} = A_{HRAP} * \frac{0,008\frac{m}{dia}}{24h} = 2,85\frac{m^3}{h}$$
 Ecuación 80

Donde V_{evap} es el flujo de líquido evaporado diariamente (flujo de la corriente 22) y A_{HRAP} el área de cada HRAP.

Este flujo se trata de la corriente evaporada (corriente 22). Esta corriente está compuesta principalmente por agua y NH₃, ya que las pérdidas de CO₂ por evaporación son despreciables (sección 7.2.4). En estudios anteriores empleando condiciones similares se estimó una pérdida del 13% del NH₄⁺, alimentado en el centrado, por evaporación [28].

$$m_{NH4+,evap} = (NH_4^+)_8 * Q_8 * 0,13 = 0,1845 \ kg/h$$
 Ecuación 81

En la mNH4+, evap = $(NH_4^+)_8 * Q_8 * 0,13 = 0,1845 kg/h$ Ecuación 81 se muestra el cálculo de las pérdidas de NH₄+, la cual se trata del 13% del NH₄+ contenido en la corriente de centrado alimentada al HRAP (corriente 8).

Con estos datos se obtiene la concentración de NH_4^+ en la corriente evaporada (corriente 22)

$$(NH_4^{+})_{22} = \frac{m_{NH_4+,evap}*1\,000\,000\frac{mg}{kg}}{V_{evap}*1\,000L/m^3} = 64,68\,mg/L \qquad \text{Ecuación 82}$$

La corriente de agua de evaporación (corriente 12) se calcula con un balance de masa al HRAP. Esta corriente tiene que ser suficiente como para compensar las pérdidas por evaporación, teniendo en cuenta la alimentación de centrado, agua carbonatada y el líquido contenido en la biomasa retirada.

Considerando que la biomasa retirada (corriente 16) está compuesta por un 80% de agua [27].



$$m_{12} = m_{22} + m_{16} - m_{11} - m_8 = 37,13\frac{kg}{h}$$

Ecuación 83



8 CONCLUSIONES

En este trabajo se realizó el escalado de una planta piloto de purificación de biogás producido de la digestión anaerobia de fango espesado mixto de EDAR. La planta piloto operó durante 8 meses consiguiendo la máxima pureza de metano en el biogás en el estado estacionario final. Durante los últimos días el porcentaje de metano en el biogás purificado fue 91,13±0,3 %, logrando una eliminación del 97% del CO₂.

Se comprobó que la suplementación externa de carbono inorgánico (IC) es determinante para lograr un contenido de CH₄ superior al 90%. El contenido de IC y el pH son parámetros determinantes a la hora de lograr concentraciones por encima del 90% de metano en el biogás purificado.

El biogás obtenido con este sistema cumple la Resolución de 8 de octubre de 2018 de la Dirección General de Política Energética y Minas (Tabla 2), que dicta los límites de impurezas presentes en biogás para ser inyectado en la red gasista. A pesar de que la adición de la corriente de carbono inorgánico supone un costo adicional, la mejora en la purificación es suficiente para que el biogás pueda ser inyectado directamente en la red gasista sin un tratamiento adicional.

El escalado de la planta se ha realizado basado en la producción de biogás en el digestor anaerobio instalado en la EDAR de Valladolid. Las dimensiones del sistema necesario para tratar los 300 m³/h producidos en el digestor son bastante elevadas (11 hectáreas distribuidas en 13 HRAP). Esta elevada superficie necesaria podría ser un problema del sistema, que podría ser mejorado empleando simultáneamente alguna otra tecnología de purificación de biogás como power to gas para reducir la superficie necesaria

A pesar de ello, la ventaja medioambiental de este sistema sobre otras técnicas de purificación de biogás es clara, consiguiendo la recuperación de nutrientes del digestato a la vez que captura el CO₂ presente en el biogás en forma de biomasa algal.



9 ANEXOS

- 9.1 Diagrama de flujo del digestor (pag.74)
- 9.2 Diagrama de flujo del sistema HRAP+AC (pag.75)
- 9.3 Tabla de corrientes (pags. 76-78)





→ Corriente gaseosa LC controlador de nivel LT Iransmista de nivel

→ Corriente líquida o sólida

72




73



Nº de corriente	1	2	3	4	5
Descripción	Fango espesado	Recirculación digestor	Efluente gas digestor	Biogás previo a la AC	Digestato
Presión (bar)	1.01	1.01	1.03	1.01	1.01
Temperatura (ºC)	25.00	35.00	35.00	25.00	35.00
Flujo (m3/h)	40.46	679.77	300.00	290.18	40.46
Flujo (kg/h)	41171.10	686566.47	304.05	304.05	40867.05
Fracción de vapor	0.00	0.00	1.00	1.00	0.00
Composición		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
TOC (mg/L)	6455.89	3427.02			3427.02
IC (mg/L)	1307.04	550.92			550.92
TN (mg/L)	384.77	553.80			553.80
TKN (mg/L)	1731.47	1731.47			1731.47
N-NH4 (mg/L)	384.77	506.58			506.58
N-NO3 - (mg/L)	0.00	2.03			2.03
N-NO2 - (mg/L)	0.00	6.35			6.35
P-PO4 (mg/L)	35.06	35.06			35.06
SO4 2- (mg/L)	6.07	6.07			6.07
%vol CH4			65.01	65.01	
%vol CO2			33.12	33.12	
%vol N2			1.48	1.48	
%vol O2			0.39	0.39	

Nº de corriente	6	7	8	9	10
Descripción	Efluente sólido del digestato	Centrado	Alimentación de centrado al HRAP	Alimentación Na2CO3	Alimentación agua
Presión (bar)	1.01	1.01	0.00	1.01	1.01
Temperatura (ºC)	35.00	35.00	25.00	25.00	25.00
Flujo (m3/h)	4.24	36.42	2.80	0.00	0.55
Flujo (kg/h)	4450.87	36416.18	2801.24	8.18	545.38
Fracción de vapor	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Composición					
TOC (mg/L)	31325.21	161.48	161.48	0.00	0.00
IC (mg/L)	550.92	550.92	550.92	287817.20	0.00
TN (mg/L)	553.80	553.80	553.80	0.00	0.00
TKN (mg/L)	7860.71	1011.78	1011.78	0.00	0.00
N-NH4 (mg/L)	506.58	506.58	506.58	0.00	0.00
N-NO3 - (mg/L)	2.03	2.03	2.03	0.00	0.00
N-NO2 - (mg/L)	6.35	6.35	6.35	0.00	0.00
P-PO4 (mg/L)	35.06	35.06	35.06	0.00	0.00
SO4 2- (mg/L)	6.07	6.07	6.07	0.00	0.00
%vol CH4					
%vol CO2					
%vol N2					
%vol O2					



Nº de corriente	11	12	13	14	15
Descripción	Alimentación agua +IC	Agua de evaporación	Salida de líquido del HRAP	Líquido de purga	Recirculación de biomasa
Presión (bar)	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01
Temperatura (ºC)	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
Flujo (m3/h)	0.04	0.04	48.05	0.67	2.70
Flujo (kg/h)	42.58	37.13	48052.68	679.32	2730.79
Fracción de vapor	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Composición				4	
TOC (mg/L)	0.00	0.00	857.23	8213.86	8213.86
IC (mg/L)	1699.71	0.00	947.98	947.98	947.98
TN (mg/L)	0.00	0.00	1458.25	1458.25	1458.25
TKN (mg/L)	0.00	0.00	1519.29	2254.30	2254.30
N-NH4 (mg/L)	0.00	0.00	8.24	8.24	8.24
N-NO3 - (mg/L)	0.00	0.00	1370.83	1370.83	1370.83
N-NO2 - (mg/L)	0.00	0.00	10.28	10.28	10.28
P-PO4 (mg/L)	0.00	0.00	46.82	46.82	46.82
SO4 2- (mg/L)	0.00	0.00	22.77	22.77	22.77
%vol CH4					
%vol CO2					
%vol N2					
%vol O2			-		

Nº de corriente	16	17	18	19
Descripción	Purga biomasa	Líquido recirculado desde centrifuga	Salida de líquido del sedimentador	Entrada líquida AC
Presión (bar)	1.01	1.01	1.01	1.51
Temperatura (ºC)	25.00	25.00	25.00	25.00
Flujo (m3/h)	0.03	0.64	44.64	44.64
Flujo (kg/h)	35.65	643.67	44642.56	44642.56
Fracción de vapor	0.00	0.00	0.00	0.00
Composición				
TOC (mg/L)	105693.00	3002.24	301.87	301.87
IC (mg/L)	947.98	947.98	947.98	947.98
TN (mg/L)	1458.25	1458.25	1458.25	1458.25
TKN (mg/L)	12519.34	1705.49	1464.95	1464.95
N-NH4 (mg/L)	8.24	8.24	8.24	8.24
N-NO3 - (mg/L)	1370.83	1370.83	1370.83	1370.83
N-NO2 - (mg/L)	10.28	10.28	10.28	10.28
P-PO4 (mg/L)	46.82	46.82	46.82	46.82
SO4 2- (mg/L)	22.77	22.77	22.77	22.77
%vol CH4				
%vol CO2				
%vol N2				
%vol O2				

Nº de corriente	20	21	22
Descripción	Salida líquida AC	Biogás purificado	Pérdidas por stripping del HRAP
Presión (bar)	1.01	1.01	1.01
Temperatura (ºC)	25.00	25.00	25.00
Flujo (m3/h)	44.65	15.92	2.85
Flujo (kg/h)	44654.67	11.28	2852.43
Fracción de vapor	0.00	1.00	1.00
Composición			
TOC (mg/L)	301.87	0.00	0.00
IC (mg/L)	1027.83	0.00	0.00
TN (mg/L)	1458.25	0.00	0.00
TKN (mg/L)	1464.95	0.00	0.00
N-NH4 (mg/L)	8.24	0.00	64.68
N-NO3 - (mg/L)	1370.83	0.00	0.00
N-NO2 - (mg/L)	10.28	0.00	0.00
P-PO4 (mg/L)	46.82	0.00	0.00
SO4 2- (mg/L)	22.77	0.00	0.00
%vol CH4		91.13	
%vol CO2		1.02	
%vol N2		6.73	
%vol O2		1.11	



10 Bibliografía

- [1] U. Nation., "THE 17 GOALS | Sustainable Development," Sustainable Development. 2015, [Online]. Available: https://sdgs.un.org/goals.
- [2] R. Phillips and R. H. Pittman, "Measuring progress," An Introd. to Community Dev. Second Ed., pp. 346–361, 2014, doi: 10.7748/ns.3.52.55.s59.
- [3] H. Ritchie, M. Roser, E. Ortiz-Ospina, and J. Mispy, "Measuring progress towards the Sustainable Development Goals SDG Tracker," *Our World in Data*. 2018.
- [4] J. Guillot, "Economía circular: definición, importancia y beneficios," Not. Eur., pp. 1–4, 2021, [Online]. Available: https://www.europarltv.europa.eu/en/programme/others/repair-reuseand-recycle.
- [5] X.-C. Wang, P. Jiang, L. Yang, Y. Van Fan, J. J. Klemeš, and Y. Wang, "Extended water-energy nexus contribution to environmentally-related sustainable development goals," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 150, p. 111485, 2021, doi: https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111485.
- [6] D. Foster, Scott; Elzinga, "El papel de los combustibles fósiles en un sistema energético sostenible | Naciones Unidas," Crónica ONU. pp. 1– 8, 2020, [Online]. Available: https://www.un.org/es/chronicle/article/elpapel-de-los-combustibles-fosiles-en-un-sistema-energetico-sostenible.
- [7] E. Santibanez-Borda, A. Korre, Z. Nie, and S. Durucan, "A multi-objective optimisation model to reduce greenhouse gas emissions and costs in offshore natural gas upstream chains," *J. Clean. Prod.*, vol. 297, p. 126625, 2021, doi: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126625.
- [8] R. N. Cooper, J. T. Houghton, J. J. McCarthy, and B. Metz, "Climate Change 2001: The Scientific Basis," *Foreign Affairs*, vol. 81, no. 1. p. 208, 2002, doi: 10.2307/20033020.
- [9] Secretaría del Estado de Energía, "Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico Gas Natural y Medio Ambiente." [Online]. Available: https://energia.gob.es/gas/Gas/Paginas/gasnatural.aspx.
- [10] R. Lora Grando, A. M. de Souza Antune, F. V. da Fonseca, A. Sánchez, R. Barrena, and X. Font, "Technology overview of biogas production in anaerobic digestion plants: A European evaluation of research and development," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 80, pp. 44–53, 2017, doi: https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.079.
- [11] IDAE, "Biogás | Idae." 2021, [Online]. Available: https://www.idae.es/tecnologias/energias-renovables/usotermico/biogas.
- [12] D. Marín et al., "Seasonal variation of biogas upgrading coupled with digestate treatment in an outdoors pilot scale algal-bacterial photobioreactor," *Bioresour. Technol.*, vol. 263, pp. 58–66, 2018, doi: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.117.



- [13] Ministerio para la Transición Ecológica, "Boletin Oficial del Estado," Boe, pp. 102917–102948, 2018, [Online]. Available: http://portaljuridico.lexnova.es/public/contenidos/legislacion/IMAGEN ES/0EHA3316_10_4.PDF.
- [14] R. Muñoz, L. Meier, I. Diaz, and D. Jeison, "A review on the state-of-theart of physical / chemical and biological technologies for biogas upgrading Reviews in Environmental Science and Bio / technology A critical review on the state-of-the-art of physical / chemical and biological technologies," *Rev. Environ. Sci. Bio/Technology*, pp. 1–49, 2015.
- [15] S. Bhushan, A. Kalra, H. Simsek, G. Kumar, and S. K. Prajapati, "Current trends and prospects in microalgae-based bioenergy production," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 5, p. 104025, 2020, doi: https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104025.
- [16] C. Alcántara, E. Posadas, B. Guieysse, and R. Muñoz, "Chapter 29 -Microalgae-based Wastewater Treatment," S.-K. B. T.-H. of M. M. Kim, Ed. Boston: Academic Press, 2015, pp. 439–455.
- [17] L. Méndez, D. García, E. Perez, S. Blanco, and R. Muñoz, "Photosynthetic upgrading of biogas from anaerobic digestion of mixed sludge in an outdoors algal-bacterial photobioreactor at pilot scale," *J. Water Process Eng.*, vol. 48, no. March, p. 102891, 2022, doi: 10.1016/j.jwpe.2022.102891.
- [18] A. D. Grossman *et al.*, "Advanced near-zero waste treatment of food processing wastewater with water, carbon, and nutrient recovery," *Sci. Total Environ.*, vol. 779, p. 146373, 2021.
- [19] S. Barreiro-Vescovo, E. Barbera, A. Bertucco, and E. Sforza, "Integration of Microalgae Cultivation in a Biogas Production Process from Organic Municipal Solid Waste: From Laboratory to Pilot Scale," *ChemEngineering*, 2020.
- [20] C.-Y. Chen, K.-L. Yeh, R. Aisyah, D.-J. Lee, and J.-S. Chang, "Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 1, pp. 71– 81, 2011, doi: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.159.
- [21] S. Mehariya, R. K. Goswami, O. P. Karthikeysan, and P. Verma, "Microalgae for high-value products: A way towards green nutraceutical and pharmaceutical compounds.," *Chemosphere*, vol. 280, p. 130553, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130553.
- [22] I. Angelidaki et al., "Biogas upgrading: current and emerging technologies," *Biofuels Altern. Feed. Convers. Process. Prod. Liq. gaseous biofuels*, pp. 817–843, 2019.
- [23] M. del R. Rodero, E. Posadas, A. Toledo-Cervantes, R. Lebrero, and R. Muñoz, "Influence of alkalinity and temperature on photosynthetic biogas upgrading efficiency in high rate algal ponds," *Algal Res.*, vol. 33, pp. 284–290, 2018, doi: https://doi.org/10.1016/j.algal.2018.06.001.
- [24] D. Marín et al., "Influence of liquid-to-biogas ratio and alkalinity on the



biogas upgrading performance in a demo scale algal-bacterial photobioreactor," *Bioresour. Technol.*, vol. 280, pp. 112–117, 2019.

- [25] M. C. Obaya Abreu and Y. Lorenzo Acosta, "La digestión anaerobia. Aspectos teóricos. Parte I," *ICIDCA. Sobre los Deriv. la Caña Azúcar*, vol. XXXIX, no. 1, pp. 35–48, Jul. 2005, [Online]. Available: https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=223120659006.
- [26] M. Calvo, "Optimización del proceso de valorización de fango mixto procedente de edar como biomasa algal y biometano a escala piloto," pp. 1–72, 2021.
- [27] V. Novotny, "Nutrient Recovery," 2020. doi: 10.1002/9781119593683.ch9.
- [28] A. Toledo-Cervantes, M. L. Serejo, S. Blanco, R. Pérez, R. Lebrero, and R. Muñoz, "Photosynthetic biogas upgrading to bio-methane: Boosting nutrient recovery via biomass productivity control," *Algal Res.*, vol. 17, pp. 46–52, 2016, doi: 10.1016/j.algal.2016.04.017.
- [29] A. Apha, "WEF (2005) Standard methods for the examination of water and wastewater." National government publication, Washington, DC https://www.worldcat.org ..., 2007.
- [30] A. Torres-Franco, F. Passos, C. Figueredo, C. Mota, and R. Muñoz, "Current advances in microalgae-based treatment of high-strength wastewaters: challenges and opportunities to enhance wastewater treatment performance," *Rev. Environ. Sci. Bio/Technology*, vol. 20, no. 1, pp. 209–235, 2021.
- [31] D. Marín, A. A. Carmona-Martínez, S. Blanco, R. Lebrero, and R. Muñoz, "Innovative operational strategies in photosynthetic biogas upgrading in an outdoors pilot scale algal-bacterial photobioreactor," *Chemosphere*, vol. 264, p. 128470, 2021, doi: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128470.
- [32] R. Moscoviz and J. Jimenez, "Improving anaerobic digestion mass balance calculations through stoichiometry and usual substrate characterization," *Bioresour. Technol.*, vol. 337, p. 125402, 2021, doi: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125402.
- [33] P. Cilleruelo, P. Elvira, and S. Isabel, "Balances de materia a una línea de lodos de una EDAR urbana," pp. 1–86, 2019.
- [34] L. Sapkaite, "Thermal hydrolysis pre-treatment to enhance anaerobic digestion of waste activated sludge. optimization of operating conditions and evaluation of alternative schemes," 2017, [Online]. Available: http://uvadoc.uva.es/handle/10324/27641.
- [35] Y. Bareha, R. Affes, V. Moinard, J. Buffet, and R. Girault, "A simple mass balance tool to predict carbon and nitrogen fluxes in anaerobic digestion systems," *Waste Manag.*, vol. 135, no. August, pp. 47–59, 2021, doi: 10.1016/j.wasman.2021.08.020.
- [36] A. Toledo-Cervantes, J. M. Estrada, R. Lebrero, and R. Muñoz, "A comparative analysis of biogas upgrading technologies: Photosynthetic



vs physical/chemical processes," *Algal Res.*, vol. 25, pp. 237–243, 2017, doi: https://doi.org/10.1016/j.algal.2017.05.006.

- [37] F. O. R. E. B. Treatment, "Greater energy savings are in the air Cut daily energy usage."
- [38] P. D. Candidate and F. Casagli, "Implementation of the ALBA (ALgae BActeria) model : for raceway systems integration," vol. 2021, 2021.
- [39] R. Sander, "Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent," Atmos. Chem. Phys., vol. 15, no. 8, pp. 4399–4981, 2015, doi: 10.5194/acp-15-4399-2015.