



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Química

Producción de biometano y recuperación de nutrientes de digestato en fotobiorreactores High Rate Algal Pond

Autor:

Cano Arroyo, Patricia

Tutor 1:

Muñoz Torre, Raúl

Tutor 2:

Lebrero Fernández, Raquel

Cotutor:

Marín de Jesús, David

Dpto. Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente
Valladolid, Enero 2018.

Resumen

Este estudio se centró en la evaluación de la influencia de las variaciones diarias y estacionales de las condiciones ambientales sobre la calidad del biogás mejorado generado en un fotobiorreactor exterior a escala piloto del tipo *High Rate Algal Pond* (HRAP) interconectado a una columna de absorción externa (AC) a través de un sedimentador cónico.

La alta alcalinidad en el caldo de cultivo dio como resultado una composición constante de biometano durante el día, independientemente del mes de estudio. La alta actividad algal-bacteriana durante los meses de altas temperaturas e irradiaciones (mayo y junio en este estudio) conllevó una mejora en la calidad del biometano. Las concentraciones de CO₂ en el biogás mejorado variaron desde 0.1% en mayo a 7.1% en febrero, mientras que la eliminación de H₂S siempre fue completa independientemente del mes de estudio. Finalmente, la concentración de CH₄ varió desde 87.9% en febrero a 98.3% en junio.

PALABRAS CLAVE: aguas residuales, algas-bacterias, biometano, condiciones ambientales, HRAP.

Abstract

This study focused on the evaluation of the influence of the daily and seasonal variations of environmental conditions on the quality of the upgraded biogas generated in a pilot scale High Algal Pond algae pond (HRAP) interconnected to an external absorption column (AC) through a conical settler.

The high alkalinity in the cultivation broth resulted in a constant composition of biomethane during the day, regardless of the month of study. The high algal-bacterial activity during the months of high temperatures and irradiances (May and June in this study) entailed an improvement in the quality of biomethane. The concentrations of CO₂ in the upgraded biogas ranged from 0.1% in May to 7.1% in February, while the elimination of H₂S was always complete regardless of the month of study. Finally, the concentration of CH₄ ranged from 87.9% in February to 98.3% in June.

KEYWORDS: algal-bacterial, biomethane, HRAP, outdoors conditions, wastewater.

Contenido

1. Introducción.....	1
2. Objetivos	13
3. Materiales y Métodos	17
3.1 Biogás y Digestato	19
3.2 Descripción del experimento	20
3.3 Condiciones de operación	22
3.4 Monitorización del sistema.....	24
3.5 Procedimientos analíticos.....	25
3.6 Tratamiento de resultados analíticos	26
4. Resultados y discusión	27
4.1 Parámetros ambientales.....	29
4.2 Composición del biogás	32
4.3 Rendimiento del tratamiento de aguas residuales.....	37
4.4 Concentración y composición de la biomasa algal-bacteriana.....	39
4.5 Estudio de la cinética	42
4.5.1 Temperatura en el caldo de cultivo	42
4.5.2 Concentración Oxígeno Disuelto	44
4.5.3 pH.....	46
4.5.4 Concentración de TOC, IC y TN.....	48
4.5.5 Composición del biogás.....	49
5. Conclusiones	55
6. Bibliografía.....	59
7. Anexos.....	65
Anexo I. Parámetros diarios.....	67
Anexo II. Resultados de TOC, IC y TN	69
Anexo III. Resultados de concentración de iones disueltos.....	71
Anexo IV. Evaluación de la concentración de TOC, IC y TN en los experimentos.....	74

1. INTRODUCCIÓN

El biogás es el subproducto más importante de la digestión anaerobia, considerada una fuente de energía renovable por su alto contenido en CH₄. Su composición depende del estado de oxidación-reducción del carbono presente en la materia orgánica que contiene el residuo que se someterá a digestión anaerobia. El uso final del biogás será el que determine su composición final y por lo tanto, los procesos de tratamiento necesarios para su optimización. [1]

Los vertederos convencionales para residuos sólidos urbanos no seleccionados reciben, además de materia orgánica procedente de actividades domésticas, cantidades limitadas de residuos orgánicos agro-industriales y de lodos de plantas de tratamiento de aguas residuales, lo que constituye el sustrato del gas de vertedero. El biogás recuperado en vertederos convencionales está compuesto por: CH₄ (35.0-65.0 %), CO₂ (15.0-50.0%), N₂ (5.0-40.0%), H₂O (0.0-5.0%), O₂ (0.0-5.0 %), H₂ (0.0-3.0%), CO (0.0-3.0%), H₂S (0.0-100.0 ppm), NH₃ (0.0-5.0 ppm)_v, hidrocarburos halogenados 20.0-200.0 ppm_v Cl/F, contaminantes orgánicos volátiles 0.0-4500.0 mg/m³ y siloxanos 0.0-500.0 mg Si/m³. [1]

Otro ejemplo sería un biogás más simple, proveniente de la degradación anaerobia de lodos de depuradora, estiércol de ganado y biorresiduos industriales en digestores cerrados. Este biogás tiene una composición mayor de metano: CH₄ (53.0-70.0 %), CO₂ (30.0-47.0%), N₂ (0.0-3.0%), H₂O (5.0-10.0%), O₂ (0.0-1.0 %), H₂S (0.0-10000.0 ppm), NH₃ (0.0-100.0 ppm)_v, hidrocarburos 0.0-200.0 ppm_v, y siloxanos 0.0-41.0 mg Si/m³. [1]

La importancia que tiene el biogás en la actualidad es que se presenta como una fuente de energía renovable con capacidad suficiente para reducir la dependencia de los combustibles fósiles en el mundo actual. El biogás puede ser usado como combustible para la generación de calor doméstico, como combustible de automoción o para la generación de vapor y electricidad en la industria, puede incluso llegar a ser un sustituto del gas natural con previa purificación. Teniendo en consideración la normativa vigente en España, la composición del biogás tratado para su inyección en las líneas de gas natural debe ser: CH₄ igual o superior al 95.0%, CO₂ inferior al 2.0%, O₂ no mayor al 0.3 % y niveles de H₂S menores a 5 mg m⁻³. [2] La importancia de cumplir estos valores reside en el alto costo de bombeo del CO₂, ya que el CO₂ representa un 25.0-50.0% del biogás en base al volumen y, por lo tanto, resultará menores costos de transporte y un aumento en el contenido energético del biogás, la inflamabilidad que vendrá dada por el O₂ y la corrosión en tuberías y equipos por parte del H₂S, además de su toxicidad [3][4]. La tabla 1 muestra los valores de calidad exigidos al biometano en las legislaciones nacional y europea.

Parámetro	Unidad	Inyección a red España		Inyección a red UE	
		mín	máx	mín	máx
Índice de Wobbe	kWh m ⁻³	13,403	16,058	No especificado	
PCS	kWh m ⁻³	10,26	13,26		
Densidad relativa		0,555	0,70	0,55	0,700
S Total	mg m ⁻³	-	50	-	20
H ₂ S + COS (como S)	mg m ⁻³	-	15	-	5
RSH / Mercaptanos (como S)	mg m ⁻³	-	17	-	6
O ₂	mol %	-	0,01	-	0,001 - 1
CO ₂	mol %	-	2,5	-	2,5-4
H ₂ O (Punto de rocío)	°C a 70 bar	-	2	-	-8
HC (Punto de rocío)	°C a 1-70 bar	-	5	-	-2
Metano (CH ₄)	mol %	95	-	-	-
Número metano		-	-	65	-
CO	mol %	-	2	-	0,1
H ₂	mol %	-	5	No especificado	
Flúor	mg m ⁻³	-	10	No especificado	
Cloro	mg m ⁻³	-	1	No especificado	
Amoniaco	mg m ⁻³	-	3	-	10
Mercurio	mg m ⁻³	-	1		
Siloxanos	mg/m ³	-	10	No especificado	
Benceno, Tolueno, Xileno (BTX)	mg m ⁻³	-	500	-	
Silicio volátil (como Si)	mg m ⁻³	-	-	-	0,1 - 1
Aminas		-	-	-	10
Microorganismos/polvo/partículas		Técnicamente puro		Técnicamente puro	

Tabla 1. Parámetros de calidad exigidos al biometano según el BOE y el borrador de trabajo de la comisión Europea para su inyección en red. [5]

El consumo de energía proveniente del biogás se está viendo incrementado en la Unión Europea ya que permite una pequeña independencia de la importación de gas. Los últimos datos registrados son de 2016 donde se produjeron alrededor de 16 millones de toneladas de petróleo equivalente (Mtoe) de biogás, lo que representó 60 TWh en términos de electricidad producida. [6] El número de plantas de biogás en Europa ha aumentado desde 2009 hasta 2016 en 11435 unidades. La mayor parte de estas plantas trabajaban con sustratos agrícolas, las cuales supusieron un aumento total del 67%. En la figura 1 se muestra la evolución en el número de plantas de biogás desde el año 2009 a 2016. Este incremento en la instalación de plantas supuso un aumento en la capacidad eléctrica instalada que aumentó desde 4158 MW en 2010 a 9985 MW en 2016. La figura 2 muestra el aumento de la capacidad eléctrica instalada, tanto la capacidad existente como la nueva capacidad obtenida, en estos años. [6]

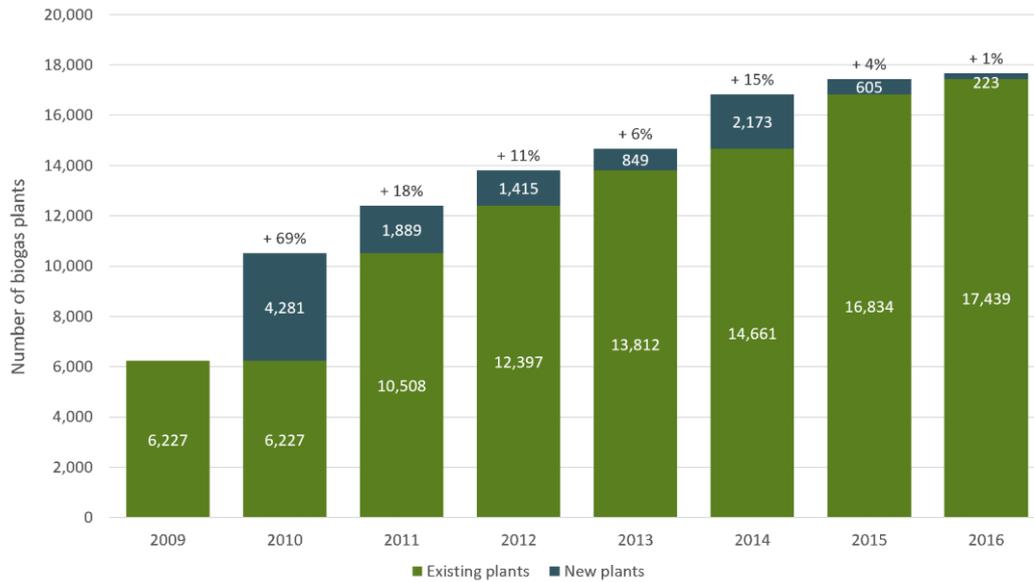


Figura 1. Número de plantas de biogás en Europa desde el 2009 al 2016. [7]

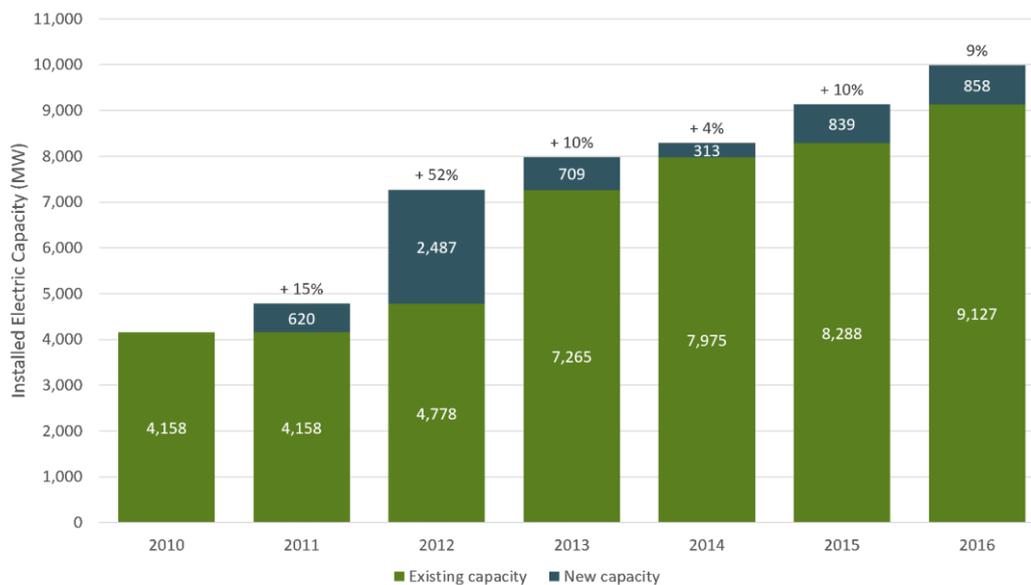


Figura 2. Capacidad eléctrica instalada en Europa en el sector del biogás desde el 2009 al 2016. [7]

En 2014 existían 258 plantas de generación de biometano a partir de biogás en funcionamiento en los países miembros de la agencia internacional de la energía, de las cuales 151 se encontraban en Alemania, 53 plantas en Suecia, 23 plantas en Países Bajos, 10 plantas Austria, 6 plantas Finlandia, 4 plantas Reino Unido, 3 plantas Francia, 2 plantas Italia y, 1 planta Dinamarca, Hungría y Croacia. [6] La capacidad de generación de biometano en Europa ha aumentado desde los 752 GWh en 2011 hasta 17264 GWh en 2016. [7] El crecimiento actual es bastante rápido tal y como se muestra en la figura 3.

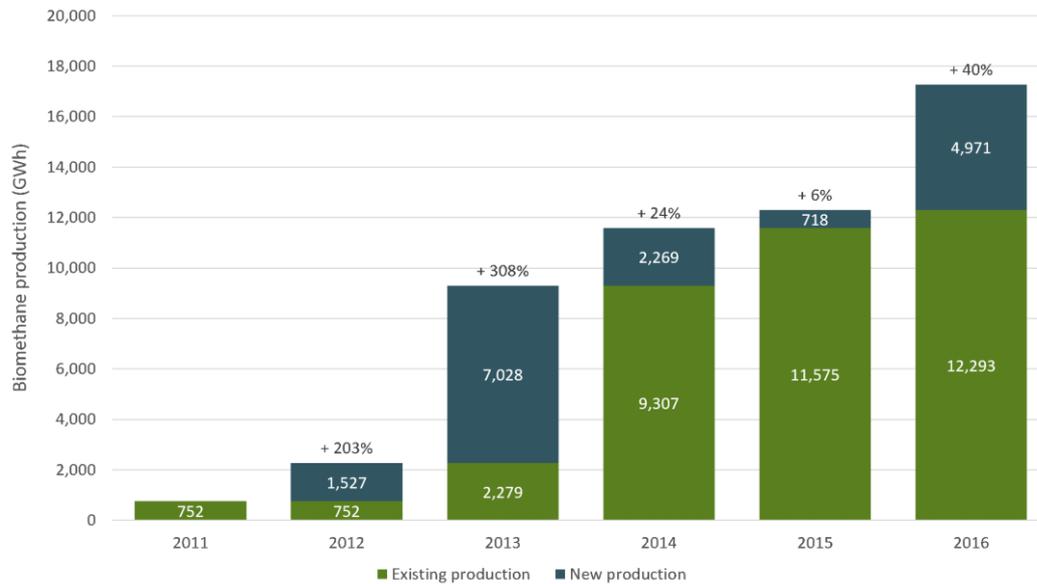


Figura 3. Capacidad de generación de biometano en Europa desde el 2009 al 2016. [7]

Los cambios en la política energética acerca del biogás producidos en Alemania e Italia han hecho que en los siguientes años la producción no haya seguido el mismo crecimiento. La gran mayoría de este biogás producido se destinó a su inyección en la red, aunque también se empleó en las mismas plantas de producción, en sistema de cogeneración. [6]

Con lo descrito anteriormente se puede observar la necesidad de tratar el biogás para conseguir la calidad necesaria para su revalorización energética. Lo más importante es poder eliminar el CO₂ y el H₂S del biogás. Para ello, existen diversas tecnologías físico-químicas para la eliminación de CO₂, las cuales se presentan a continuación:

- Absorción del CO₂ con agua a presión, debido a la mayor solubilidad de este gas en comparación con el CH₄. Esta técnica está ya muy establecida en la industria de la mejora del biogás por su relativamente bajos costes de operación.
- Lavado del biogás con disolventes orgánicos como el polietilenglicol, que tiene una mayor afinidad por el CO₂ que el agua. Este proceso requiere la eliminación previa de agua y del H₂S del biogás.
- Lavado químico con absorbentes reactivos como monoetanolamina basado también en la mayor solubilidad en estos reactivos del CO₂ respecto al CH₄. Previo a este lavado se debe eliminar el H₂S para prevenir el envenenamiento de la amina.
- PSA (Pressure Swing Adsorption) se basa en la adsorción selectiva de CO₂ frente al CH₄ con adsorbentes porosos, como por ejemplo carbón activo, gel de sílice o alúmina activada. Se debe trabajar a presiones de entre 4-10 bar para favorecer la retención del CO₂ dentro de los poros del adsorbente. Se debe tener en cuenta que el adsorbente llega a saturarse por lo que existirán sistemas de regeneración del mismo.

- Separación con membranas semipermeables siguiendo el principio de permeabilidad selectiva. En este caso el permeado es rico en CO₂ mientras que la fracción retenida en la membrana es la que contiene una alta concentración de CH₄. Se trabaja a altas presiones, y un aumento de ésta favorece una mayor pureza de biometano.

- Separación criogénica debido a las diferentes temperaturas de licuefacción de los distintos componentes del biogás. Para ello, se debe hacer una disminución paulatina de la temperatura. Presenta la gran desventaja de no ser una técnica viable a cualquier escala debido a problemas operacionales de obstrucción de tuberías y pérdidas por intercambio de calor.

La tabla 2 resume los fundamentos, parámetros de diseño y operación de las principales tecnologías de eliminación de CO₂ del biogás.

Tecnología	Fundamentos	Parámetros de diseño	Parámetros de operación
Lavador de agua a presión	Emplea agua a presión para la absorción de CO ₂ en un lecho empacado. Se basa en la mayor solubilidad del CO ₂ que del CH ₄ en agua (24 veces superior).	1 torre de absorción + 2 torres de desorción Concentraciones de CH ₄ > 96 % y de CO ₂ < 2 %	Presión de operación = 6-10 bar Flujos de agua = 0.18-0.23 m ³ _{water} Nm ⁻³ _{biogas} Energía eléctrica consumida = 0.24 kWh Nm ⁻³
Lavador químico	Absorción + reacción en solventes basados en disoluciones de aminas o básicas (NaOH, KOH, CaOH, K ₂ CO ₃ , etc.)	1 torre de absorción + 1 torre de desorción	Presión de operación = 1-2 bar Energía eléctrica consumida = 0.13 kWh Nm ⁻³ Energía térmica para regeneración del solvente: 0.55 kWh Nm ⁻³
Lavador con solvente orgánico	Absorción con solvente orgánico con base de polietilenglicol (Selexol® o Genosorb®) que presenta una afinidad 5 veces mayor por el CO ₂ que el agua.	1 torre de absorción + 2 torres de desorción Concentraciones de CH ₄ = 96 %-98.5 %	Energía eléctrica consumida = 0.22 kWh Nm ⁻³ Energía térmica para regeneración del solvente: 0.4-0.51 kWh Nm ⁻³

Adsorbentes de CO ₂	Adsorción selectiva de CO ₂ sobre CH ₄ basada en una exclusión por tamaño o adsorción selectiva	Adsorbentes: carbón activo, sílica-gel, zeolitas 4 columnas operadas secuencialmente Concentraciones de CH ₄ = 96 %-98 %	Energía eléctrica consumida = 0.26 kWh Nm ⁻³
Sistemas de Membranas	Permeación selectiva de CO ₂ y H ₂ S a través de una membrana semipermeable	Sistemas gas-gas o líquido-gas Sistemas multietapa	Energía eléctrica consumida = 0.26 kWh Nm ⁻³
Reducción hidrogenotrófica de CO ₂ a CH ₄	Reducción biológica de CO ₂ a CH ₄ usando H ₂ como donador de electrones mediante arqueas hidrogenotróficas	Inyección de H ₂ in-situ en digestor o biorreactores externos (en suspensión o empacados)	4 moles de H ₂ por mol de CO ₂
Fotobiorreactores de algas y bacterias	Asimilación fotosintética del CO ₂ en forma de biomasa algal. La presencia de bacterias permite la oxidación simultánea de H ₂ S con el O ₂ fotosintético producido	Columna de absorción de biogas de burbujeo acoplado a un fotobiorreactor abierto	Energía eléctrica consumida = 0.085 kWh Nm ⁻³

Tabla 2. Tecnologías de eliminación de CO₂ del biogás

En las técnicas de separación físico-químicas para el CO₂, el dióxido de carbono separado es liberado a la atmósfera. Teniendo en cuenta que se trata de un gas de efecto invernadero, el impacto ambiental provocado es considerablemente alto.

La segunda etapa del proceso de purificación del biogás sería la eliminación de H₂S, donde encontramos diferentes técnicas:

- Precipitación in situ de H₂S al generarse la sal insoluble FeS cuando se adiciona Fe²⁺ o Fe³⁺ en forma de FeCl₂, FeCl₃, FeSO₄²⁻. Esta técnica es válida para altas concentraciones de H₂S.
- Adsorción basada en mecanismos similares a la adsorción para eliminación de CO₂ mediante esta técnica. Los altos costos debidos a la

regeneración del adsorbente cuando éste se satura limitan su utilización. Las columnas de adsorción pueden estar compuestas por Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ZnO o carbón activo.

- Membranas selectivas de retención de H_2S y permeabilidad del CH_4 . Por ejemplo el uso de membranas del polímero Polietere tercetona consigue altas eficacias de eliminación de H_2S .

- Adsorción de H_2S en sistemas gas-líquido usando como líquido agua o disolventes orgánicos, teniendo en cuenta que la regeneración del disolvente supone altos costos y que esta técnica solo es válida para bajas concentraciones de H_2S y se producirá también la absorción por parte de la fase líquida de CO_2 .

La tabla 3 resume los fundamentos, parámetro de diseño y operación de las principales tecnologías de eliminación de H_2S del biogás.

Tecnología	Fundamentos	Parámetros de diseño	Parámetros de operación
Adsorción	Adsorción + reacción sobre un lecho de material adsorbente	1 Torre adsorción + 1 Torre desorción Adsorbentes: Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y ZnO	Tiempo de residencia del biogás en lecho vacío = 1-15 min Adsorción en carbón activo: 0.1-0.2 g H_2S g carbon ⁻¹
Precipitación química	Adición de sales de FeCl_2 , FeCl_3 and FeSO_4^{2-} al digestor para promover la precipitación in-situ de sales de FeS	Nivel de H_2S > 100-150 ppmv	Dosis 0.035 kg FeCl_3 / kg Solido Total
Biofiltro percolador	Oxidación aerobia o anóxica del H_2S en una biopelícula de bacterias litotróficas oxidadoras de H_2S sobre un lecho fijo con una recirculación de medio nutritiva.	Eliminaciones de H_2S > 99 %	Tiempo de residencia del biogás en lecho vacío = 2-10 min
Digestión anaerobia microaerobia	Dosificación de O_2 en cabeza de digestor para oxidar parcialmente el H_2S	Eliminaciones de H_2S > 99 %	Tiempo de residencia del biogás en espacio

a azufre elemental, que se acumula en cabeza	de cabezas = 5 h
	Flujo de O ₂ /Flujo biogas = 0.3%-3%

Tabla 3. Tecnologías de eliminación de H₂S del biogás

Algunas de estas técnicas son efectivas para la eliminación simultánea de CO₂ y H₂S, pero requieren un alto consumo de energía y químicos. El resto de técnicas se realizan en dos etapas, una de ellas para eliminar el H₂S y otra posterior para eliminar el CO₂. Debido a la no simultaneidad en la eliminación de CO₂ y H₂S el proceso de mejora del biogás supondrá un mayor costo y complejidad.

Una alternativa económica y ecológica a las técnicas físico-químicas de mejora del biogás son las biotecnologías, que para ser competitivas requieren un mayor grado de optimización y escalado [1] [3]. Las técnicas biológicas de eliminación de CO₂ del biogás llevan asociadas la reducción biológica de este mismo componente. Algunas de estas técnicas son:

- Procesos quimioautotróficos. Los microorganismos toman el CO₂ como fuente de carbono y aceptor de electrones, e H₂ externo como donador de electrones, es decir, como agente reductor. Este proceso ha sido validado a escala de laboratorio y piloto.
- Producción de biomasa algal a partir del CO₂ presente en el biogás utilizando los electrones liberados durante la fotólisis del agua por las microalgas.
- Eliminación de CO₂ por desorción in situ se basa de nuevo en la mayor solubilidad del CO₂ en agua en comparación con el CH₄. El licor mezcla se recicla continuamente a una unidad de desorción con aire. Este proceso da un rendimiento de metano menor.

Para la eliminación del H₂S mediante biotecnologías se aplica la capacidad de oxidación natural del azufre por las bacterias quimioautótrofas en procesos como:

- Biofiltración de H₂S basada en la capacidad de las bacterias litoautotróficas de usar el H₂S como donador de electrones y el CO₂ como fuente de carbono. Esto permite una eliminación simultánea de ambos componentes, pero la eliminación de CO₂ es despreciable frente a la de H₂S. La oxidación de H₂S también se puede llevar a cabo teniendo el O₂, NO₂⁻ o NO₃⁻ como aceptor final de electrones. Estas dos últimas opciones evitarían la contaminación del biogás con oxígeno en la unidad de filtración.

- Sistemas de algas-bacterias. Esta simbiosis permite la eliminación simultánea de CO₂ y H₂S en un único proceso. [1] La oxidación de H₂S se lleva a cabo mediante las bacterias litoautotróficas descritas en el punto anterior.

A excepción del sistema de algas bacterias, tanto las técnicas físico-químicas como las biotecnologías presentan el gran inconveniente de que no se pueden realizar en una sola etapa.

Debido a las limitaciones actuales de los tratamientos físico-químicos y biológicos para la purificación de biogás, es necesario el desarrollo de un sistema medioambientalmente y económicamente sostenible que lleve a cabo el proceso en una sola etapa. La tecnología que presenta dicha característica es el sistema de microalgas-bacterias. Este sistema se basa en la purificación del biogás a partir de procesos con bacterias que se caracterizan por la conversión fotosintética de CO₂ a biomasa algal en presencia de luz, lo que da lugar a una huella de carbono ínfima, y la oxidación de H₂S a sulfato por las bacterias oxidantes de azufre, usando el O₂ producido a partir de la fotosíntesis de las microalgas. Además, este sistema se ve mejorado con la integración del tratamiento de digestatos, los cuales son utilizados como fuente de nutrientes, principalmente nitrógeno y fósforo.

Esta mejora lleva asociada consigo la disminución del potencial de eutrofización de las aguas residuales que tienen consecuencias negativas sobre el medio ambiente, ya que altera los ecosistemas acuáticos por crecimiento excesivo de microalgas. La biomasa algal que se genera puede ser utilizada como materia prima para la producción de energía renovable como biodiesel, bioetanol, biomasa de combustión o biopetróleo, como biofertilizantes o como materia prima de bioproductos comerciales tales como proteínas, carbohidratos o lípidos. [8]

Algunos sistemas de algas-bacterias ya estudiados obtuvieron eficiencias de hasta el 95% en producción de metano y eficiencias de eliminación para el nitrógeno, fósforo y dióxido de carbono del 100.0%, 82.0% y 99.0%, respectivamente. Este estudio dio como resultado eficiencias de cosecha superiores al 95.0%, lo que representa una alternativa rentable para la reutilización de biomasa algal en comparación con las técnicas físico-químicas convencionales. [9]

Los estudios realizados hasta ahora conllevaban la entrada de agua de reposición para mantener similares tanto el flujo de alimentación de agua residual como el de efluente para garantizar una producción constante de biomasa. Surge, por tanto, la necesidad de desarrollar sistemas que minimicen la generación de efluentes ya que estos pueden contener concentraciones de nutrientes residuales. [3]

La mejora del biogás unida al tratamiento de digestato se ha estudiado en HRAPs de interior interconectados a columnas de absorción de biogás bajo iluminación artificial. [3], [6], [7], [8], [9], [10]

Una vez validada esta tecnología en fotobiorreactores de interior en laboratorio, es necesaria la evaluación de un sistema de algas-bacterias de purificación de biogás en exterior. La implementación de esta tecnología en exterior presenta muchas ventajas (sobre todo económicas) por aprovechar la luz solar para la reducción de CO₂ y llevar a cabo el proceso en condiciones ambientales, ya que esto nos ahorrará el control en continuo de temperatura y luz. [13]

Nuestro proceso evaluó la efectividad para reducir la concentración de CO₂ de un biogás sintético en un fotobiorreactor de tipo HRAP de 180L (alimentado con un digestato proveniente de la EDAR de Valladolid) interconectado a una columna de absorción de 2.5L por medio de un sedimentador de 8L. Se estudió principalmente la producción de biometano, la eliminación de CO₂ y H₂S a partir del biogás sintético y el potencial de esta tecnología para la eliminación de carbono y nutrientes del digestato.

Este estudio del tratamiento del biogás y el digestato se llevó a cabo durante un año al aire libre, para así conocer como las variaciones medioambientales afectan el proceso y la calidad del biometano producido.

2. OBJETIVOS

El objetivo general de este Trabajo Fin de Grado es el estudio de la influencia de las condiciones ambientales en el proceso de depuración de biogás en fotobiorreactores de algas-bacterias en condiciones de exterior. Se definen además varios objetivos específicos como son: i) la correlación de parámetros ambientales con la calidad del biometano producido, ii) la correlación de las variables climatológicas con la productividad de algas y bacterias, iii) la correlación de la productividad de algas y bacterias con las condiciones de cultivo y iv) el estudio de los mecanismos de eliminación de nutrientes en función de las variables medioambientales.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Biogás y Digestato

El biogás usado en la experimentación es una mezcla sintética compuesta por CO₂ (29.5%), H₂S (0.5%) y CH₄ (70.0%) que se compra al grupo Abello Linde, España. Se usa un biogás sintético para controlar con exactitud su composición, y para asegurarnos que no contiene trazas o impurezas de otros compuestos como por ejemplo nitrógeno, etano, butano, propano, mercaptano y trazas de otros hidrocarburos más pesados.

El digestato utilizado se obtuvo mensualmente de la estación depuradora de aguas residuales (EDAR) de Valladolid y fue almacenado a 4°C antes de su uso. La composición del digestato varió a lo largo del experimento debido a la variación operacional de la EDAR. Los valores típicos de composición de este digestato son los siguientes: carbono orgánico total (TOC) = 60 a 491 mg L⁻¹, carbono inorgánico (IC) = 450 a 600 mg L⁻¹, nitrógeno total (TN) = 374 a 648 mg L⁻¹, N - NH₄⁺ = 169 a 872 mg L⁻¹, P - PO₄³⁻ = 35 a 129 mg L⁻¹ y SO₄²⁻ = de 0 a 38 mg L⁻¹. La concentración de IC fue reajustada a 1999 ± 26 mg L⁻¹ por medio de la adición de carbonato de sodio y bicarbonato de sodio para mantener la alta alcalinidad y alto pH (> 9) que se requiere en el medio de cultivo para mantener una alta eficiencia de depuración del biogás. [3]

3.2 Descripción del experimento

La planta piloto empleada en la experimentación en que se basa este trabajo fin de grado se encuentra situada al exterior del Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, que se halla en la Sede Mergelina de la Escuela de ingenierías Industriales de la Universidad de Valladolid.

El montaje experimental consiste en un HRAP de 180 L con una superficie iluminada de 1.20 m² (longitud = 170 cm, anchura = 82 cm, profundidad = 15 cm). La iluminación dependerá de la radiación solar existente y de las horas de luz a lo largo del día. El HRAP se encuentra dividido por una placa central y dos placas deflectoras en cada lado de la curvatura, para mejorar la distribución del caldo de cultivo y romper líneas de corriente. El caldo de cultivo es movido a una velocidad de 20 cm s⁻¹ en el HRAP gracias a un sistema de agitación mecánica continua de una rueda de 6 palas.

El HRAP se interconectó a una columna de absorción (AC) de burbujeo externa de 2.5 L (diámetro interno = 4.4 cm; altura = 165 cm) provisto de un difusor de gas metálico con un tamaño de poro de 2 μm, situado en la parte inferior de la columna. El HRAP y la columna de absorción están interconectados mediante la recirculación del sobrenadante del caldo de cultivo en el HRAP hasta un sedimentador de 8L. En la figura 4 se muestra un esquema del sistema.

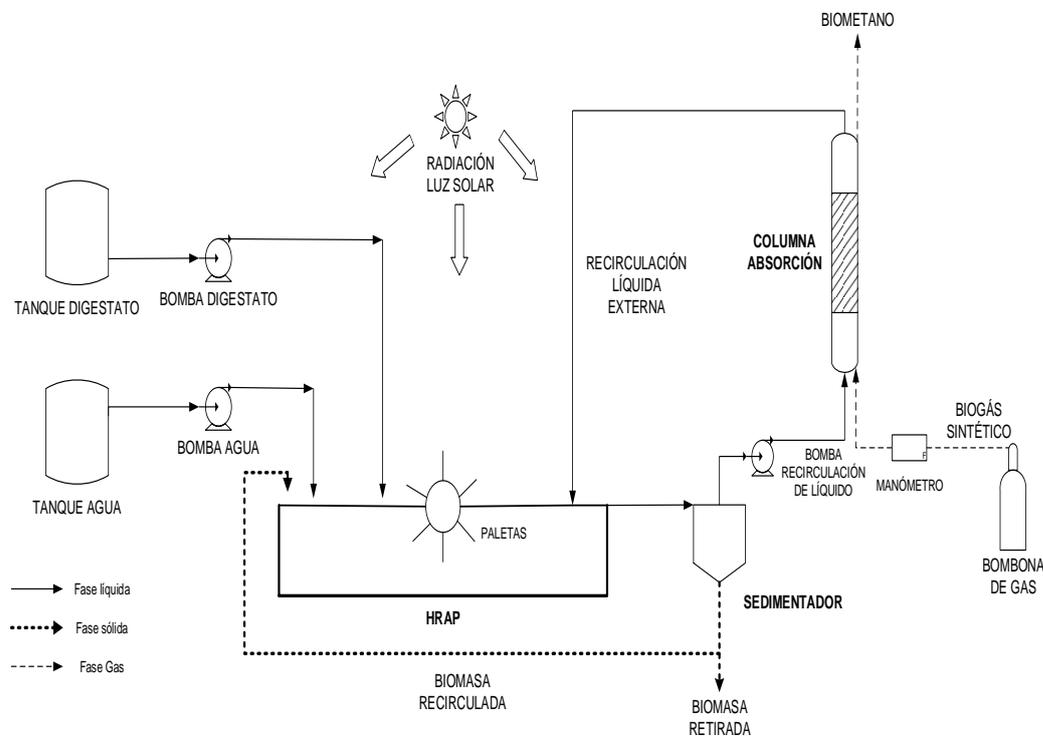


Figura 4. Diagrama esquemático de la instalación experimental continua al aire libre utilizada para la purificación de biogás y tratamiento de nutrientes

En la Figura 5 se muestra una fotografía del sistema real en la que se aprecia el reactor y las paletas de agitación.



Figura 5. Fotografía del montaje en el que se incluye el HRAP y las paletas de agitación

3.3 Condiciones de operación

La operación del proceso se llevó a cabo del 18 de febrero al 23 de junio de 2017. Las condiciones de operación se basaron en un estudio previo realizado en el mismo sistema desde el mes de julio del 2016, donde las condiciones climatológicas eran muy favorables. [3]

La operación constó de tres etapas, en las cuales se varió la productividad algal y se mantuvo constante la relación líquido-gas (L/G) en la entrada a la columna de absorción trabajando el sistema en paralelo.

La productividad de biomasa se fue aumentando de $0.0 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ a $7.5 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ y, por último, se aumentó hasta $15.0 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, ya que las condiciones climatológicas fueron mejorando hasta que llegaron a ser óptimas. La productividad de biomasa se controló mediante la purga de biomasa desde el fondo del sedimentador en función de la concentración. La operación fue llevada a cabo a lo largo de cuatro meses, formando parte de un proyecto de un año entero donde se quería evaluar diferentes etapas según la climatología. En la Tabla 4 se muestran las etapas de dicho proceso.

Etapa	Duración	Fecha	Condiciones
I	1 - 28	07/09 - 04/10	L/G: 0.5, Productividad: $15 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$
II	36 - 107	12/10 - 31/10	L/G: 0.5, Productividad: $7.5 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$
III	107 - 175	01/11 - 28/02	L/G: 1.0, Productividad: $0.0 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$
IV	175 - 267	01/03 - 31/05	L/G: 1.0, Productividad: $7.5 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$
V	267 - 327	01/06 - 31/07	L/G: 1.0, Productividad: $15.0 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$
VI	328 - 415	01/08 - 28/10	L/G: 1.0, Productividad: $22.5 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$

Tabla 4. Parámetros operacionales y ambientales durante las etapas de operación

El biogás fue inyectado en la columna de absorción por medio de un difusor a una velocidad de flujo de 74.9 L d^{-1} y una relación L/G de 1.0. Esta relación L/G de 1 se determinó como óptima en estudios previos realizados en el mismo sistema experimental. [3] El tiempo de residencia para el biogás en la columna bajo estas condiciones operacionales fue de 72 minutos.

El HRAP fue alimentado con digestato como fuente de nutrientes a una velocidad de flujo de 3.6 L d^{-1} . Se alimentó agua, cuando era necesario, para compensar la pérdida de agua por evaporación. El tiempo de residencia para el líquido, lo tenemos en cuenta de forma global en todo el sistema con un valor de 54 días basado en el flujo de entrada, aunque el sistema experimental operó con producción nula de efluente (puesto que incluso el líquido sobrenadante de la purga fue devuelto al sistema en la operación de control de la productividad algal).

Esta configuración del proceso aumenta la sedimentabilidad de la biomasa algal-bacteriana, evitando la degradación de la biomasa en el sedimentador y permitiendo el control de la productividad algal desde el fondo del sedimentador.[3] Como se mencionó anteriormente, la retirada de la biomasa diariamente era acorde a la concentración de sólidos suspendidos totales (SST) en el sedimentador para mantener la productividad de biomasa mencionada.

Las etapas operativas se mantuvieron durante aproximadamente un mes, donde la temperatura, la radiación solar y el número de horas de sol diarias permanecieron aproximadamente constantes.

La figura 6 muestra los valores máximos y mínimos de las composiciones de las corrientes de entrada y salida en cada una de las unidades del proceso.

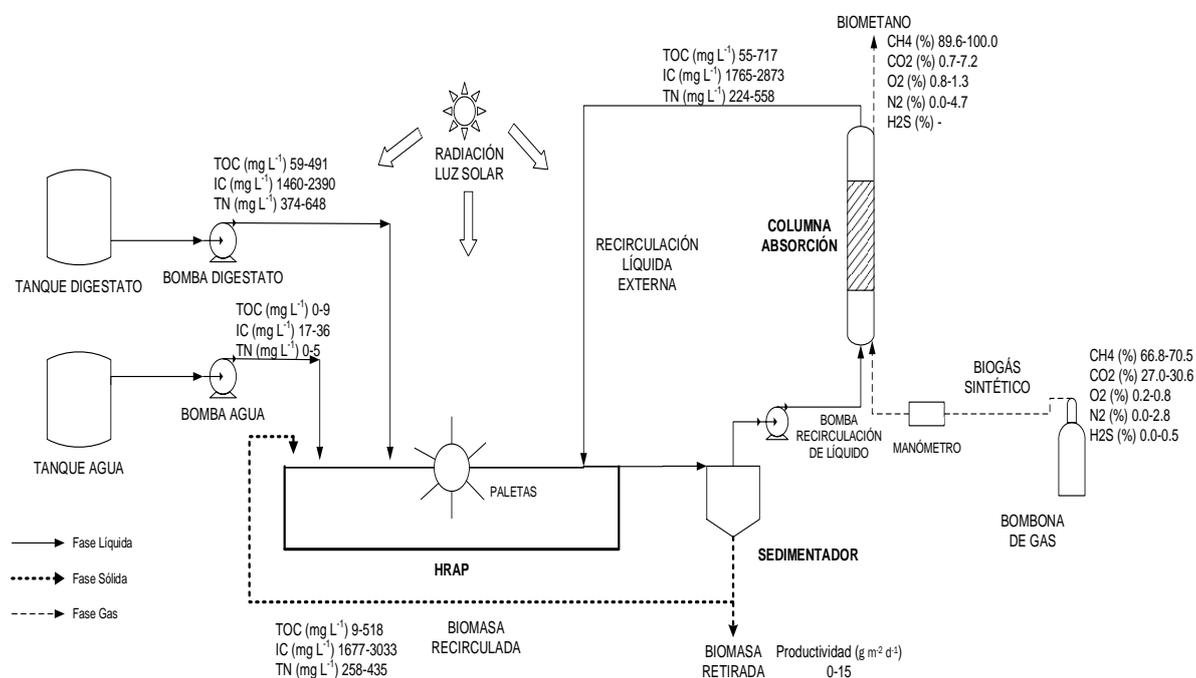


Figura 6. Esquema con los rangos de composiciones del sistema.

3.4 Monitorización del sistema

La temperatura ambiente, temperatura del caldo de cultivo, la concentración de oxígeno disuelto (OD) y el pH en el caldo de cultivo y la radiación solar se midieron diariamente. Las mediciones del pH, radiación solar y la evaporación producida a causa de esta se muestran en las figuras A.1, A.2 y A.3, respectivamente.

Se tomaron muestras de 100 μL del biogás de entrada y del biometano generado para evaluar las concentraciones de CO_2 , H_2S , CH_4 , O_2 y N_2 mediante GC-TCD. También se determinó dos veces a la semana los caudales de biogás a la entrada y salida de la columna de absorción para determinar con precisión las absorciones de CO_2 y H_2S y las pérdidas de CH_4 por absorción.

Dos veces por semana se analizaron muestras de digestato, flujo volumétrico de agua de evaporación, sedimentador y efluente del sedimentador (cuando existía) para controlar el pH, la concentración de SST, de sólidos suspendidos volátiles (VSS) y las concentraciones de carbono orgánico total (TOC), carbono inorgánico (IC), nitrógeno total (TN), amonio N-NH_4^+ , nitritos N-NO_2^- , nitratos N-NO_3^- , fosfatos P-PO_4^{3-} y sulfatos SO_4^{2-} .

Al finalizar cada mes se realizó un estudio de la cinética del sistema ya que así se podía observar y ver los cambios de T, radiación, pH y OD, en cada unidad del sistema cada media hora. Las variaciones en TOC, IC y TN en cada unidad se medían cada dos horas y la variación de los gases a la salida de la columna se midió cada media hora en esta experimentación. Este estudio se llevó a cabo durante las horas de luz de un día.

3.5 Procedimientos analíticos

Los datos de temperatura ambiente media y número de horas de sol fueron proporcionados en el laboratorio del Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente en la Universidad de Valladolid.

Se determinaron las concentraciones de CO₂, H₂S, CH₄, O₂ y N₂ usando un cromatógrafo de gases Varian CP-3800 (Palo Alto, EE.UU.) equipado con un detector de conductividad térmica y columnas CP-Molsieve 5A (15m x 0.53 mm x 15 μm) y CP-PoraBOND Q (25 m x 0,53 mm x 15 μm). Las temperaturas del inyector y del detector se mantuvieron a 150 y 175 °C, respectivamente, mientras que el horno se mantuvo a 45 °C. Se usó helio como gas portador a 13,7 ml min⁻¹. [14] La temperatura y la concentración de OD se determinaron usando un oxímetro OXI 330i (WTW, Alemania). Se utilizó un medidor Cyberscan Eutech pH 510 (instrumentos Eutech, Países Bajos) para la determinación del pH. La radiación solar se midió con un medidor de luz LI-250A (LI-COR Biosciences, Alemania). Las concentraciones de TOC disuelto, IC y TN se midieron usando un analizador Shimadzu TOC-VCSH (Japón) acoplado con un módulo de quimioluminiscencia TNM-1. La concentración de N-NH₄⁺ se determinó con un electrodo específico de amonio Orion Dual Star (Thermo Scientific, Países Bajos). Las concentraciones de N-NO₃⁻, N-NO₂⁻, P-PO₄³⁻ y SO₄²⁻ se cuantificaron por HPLC-IC usando una bomba HPLC 515 de Waters acoplada a un detector de conductividad (Waters 432) y equipada con una columna IC-PAK Anion HC (4.6 x 150 mm) y un IC Pak Anion Guard-Pak (Waters). [14] Todos los análisis se realizaron de acuerdo con los métodos estándar (APHA, 2005). La determinación del contenido de C, N y S de la biomasa algal-bacteriana se realizó en un analizador LECO CHNS-932, mientras que el contenido de fósforo se determinó espectrofotométricamente después de la digestión ácida en un microondas, de acuerdo con el protocolo normalizado del Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la Universidad de Valladolid. Las mediciones de identificación, cuantificación y biometría del conjunto de microalgas en estado estacionario se realizaron mediante examen microscópico (OLYMPUS IX70, USA) de muestras de biomasa (fijadas con ácido lugol al 5.0% y almacenadas a 4°C antes del análisis).

3.6 Tratamiento de resultados analíticos

Una vez hechas las medidas y obtenidos los resultados de las técnicas analíticas, éstos fueron tratados para estimar las variables más importantes del proceso.

La evaporación de agua diaria es el cociente de la diferencia de flujo volumétrico de digestato y agua de evaporación (flujo de entrada) y flujo de salida dividido entre el flujo de entrada. Para estimar la tasa de evaporación en unidades de $L\ m^{-2}\ d^{-1}$ se calculó el cociente entre la diferencia de flujos volumétricos y la superficie libre del caldo de cultivo. En el flujo volumétrico de entrada siempre se va a tener en cuenta tanto el flujo volumétrico de digestato como el flujo volumétrico de agua de reposición.

Para los parámetros TOC, IC, TN y NH_4^+ (característicos del caldo de cultivo) se ha calculado el porcentaje de eliminación según la ecuación 1:

$$\%_{Eliminación} = \frac{C_{Entrada} * F_{Digestato} - C_{Salida} * F_{Eftuente}}{C_{Entrada} * F_{Digestato}} * 100$$

Ecuación 1. Porcentaje de eliminación para TOC, IC y TN

, donde C es la concentración de cada elemento a analizar y F el flujo volumétrico.

Estos resultados se muestran en la figura A.5 y figura A.7, respectivamente.

Los valores de concentración de nitrito y nitrato obtenidos permiten cuantificar la actividad nitrificante del caldo de cultivo, se muestran los resultados en la figuras A.8. La tasa de nitrificación de cada una de las formas oxidadas de nitrógeno fue estimada mediante el cociente entre la concentración del compuesto a la salida entre el nitrógeno total a la entrada.

Para los gases se calculó la eficacia de eliminación de cada uno de ellos, siendo de especial interés el rendimiento de eliminación de CO_2 , H_2S y de stripping de O_2 . Las eficiencias de eliminación se calcularon mediante la ecuación 2:

$$\%_{Eliminación} = \frac{F_{Entrada} * \%_{Entrada}^i - F_{Salida} * \%_{Salida}^i}{F_{Entrada} * \%_{Entrada}^i} * 100$$

Ecuación 2. Porcentaje de eliminación para gases

, donde F es el flujo volumétrico y $\%^i$ es la composición del compuesto i en los distintos flujos (expresada en %).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Parámetros ambientales

La temperatura ambiental media, la radiación solar y el número de horas de sol aumentaron notablemente desde los meses de febrero a junio. En la figura 7 se muestra el aumento progresivo de la temperatura a lo largo del tiempo. Estas condiciones climatológicas son las que determinaron las tres etapas en las que se dividió el estudio del sistema, ya que estas condiciones climáticas determinaron la productividad algal impuesta en el sistema. El crecimiento algal se ve favorecido a mayor irradiación solar, mayor número de horas de sol y mayor temperatura. Estos parámetros justifican el aumento de productividad que se ha registrado en las distintas etapas.

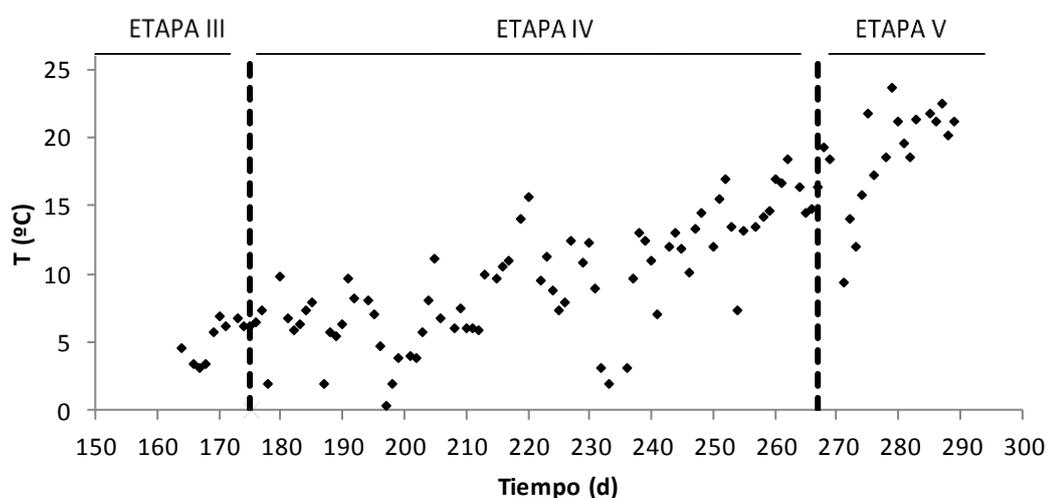


Figura 7. Variación diaria de la temperatura ambiente

Los valores medios de concentración de oxígeno disuelto, la temperatura y el pH del caldo de cultivo en el HRAP se muestran en la tabla 5.

HRAP	T (°C)	OD (mg O ₂ L ⁻¹)	pH
ETAPA III	5.1 ± 2.2	10.1 ± 0.4	9.2 ± 0.2
ETAPA IV	9.6 ± 4.6	8.7 ± 2.7	9.5 ± 0.3
ETAPA V	20.6 ± 3.9	6.3 ± 0.7	9.5 ± 0.2

Tabla 5. Parámetros del reactor por etapas

Estos datos se correlacionan directamente con la temperatura ambiente y la radiación luminosa tal y como se muestra en la tabla 6.

	OD (mg O ₂ L ⁻¹)	T _{amb} (°C)	Luz (μmol m ⁻² s ⁻¹)
ETAPA III	9.6-10.7	2 - 8	23 - 482
ETAPA IV	4.6-19.6	1 -21	11 - 1707
ETAPA V	5.1-8.3	10 - 27	52 - 717

Tabla 6. Oxígeno Disuelto debido a la radiación solar

Los resultados medidos muestran que una mayor temperatura en el fotobiorreactor estuvo directamente relacionada con una mayor temperatura ambiente, mayores valores de oxígeno disuelto y pH. Estos últimos parámetros también se vieron influenciados por el aumento en la radiación a lo largo de los meses de experimentación. El aumento de temperatura del caldo de cultivo podría justificar la disminución en la concentración de oxígeno disuelto puesto que la solubilidad del O_2 en el líquido disminuye. Sin embargo, el oxígeno disuelto se ve influenciado también por la actividad fotosintética de las algas (que tiende a subir la concentración de oxígeno en el medio), que aumenta al aumentar la radiación solar y el número de horas de luz, y por la actividad de las bacterias oxidadoras de amonio y H_2S , que disminuyen la concentración de oxígeno disuelto por un aumento en su actividad con la temperatura. Este hecho se muestra en la figura 8. Por otro lado, si se hubieran obtenido concentraciones de oxígeno disuelto superiores a 25 mg L^{-1} se puede llegar a dar la inhibición del crecimiento algal. [15]

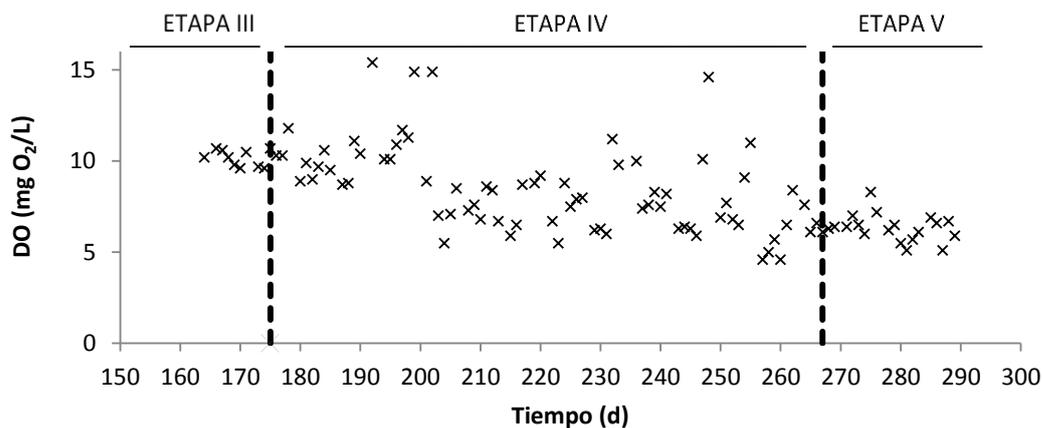


Figura 8. Variación temporal del oxígeno disuelto en el HRAP

La variabilidad del pH fue mínima. Tal y como se observa en la figura 9, la variación de pH a lo largo de los meses de experimentación no fue mayor a 1.2 (lo que representó una desviación estándar de 0.24) debido a la alta capacidad buffer del caldo de cultivo. Un aumento en la concentración de carbono inorgánico en la alimentación conlleva un aumento en la alcalinidad del caldo de cultivo favoreciendo la capacidad buffer del medio de cultivo, que mantiene un alto pH en la columna de absorción y por ende una alta eliminación de dióxido de carbono y de sulfuro de hidrógeno.

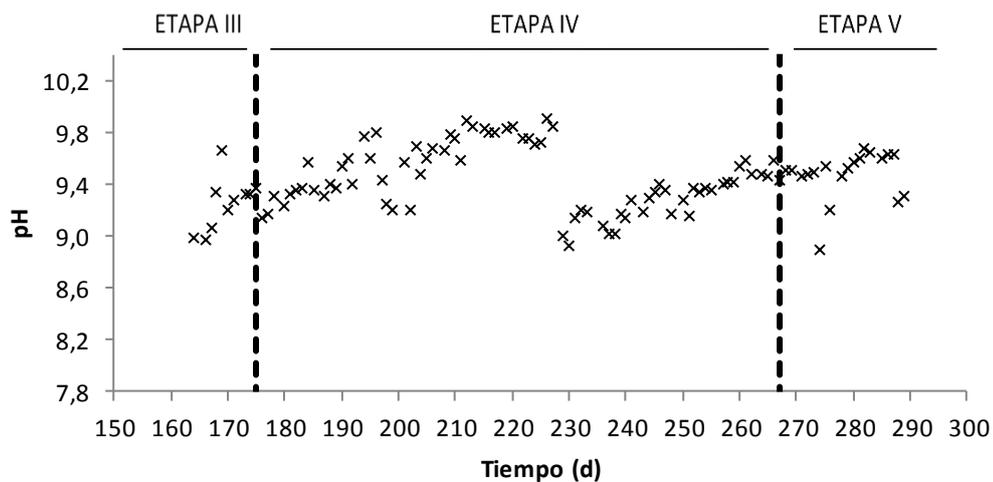


Figura 9. Variación temporal del pH en el HRAP

La medida del pH a la salida de la columna de absorción mostró valores inferiores respecto al HRAP y al sedimentador debido a la acidificación causada por la absorción de CO_2 y H_2S . En la tabla 7 se muestran los valores medios de pH en los días de cinética en el HRAP, sedimentador y en la columna de absorción agrupados por etapas.

<i>pH</i>	HRAP	AC	SEDIMENTADOR
ETAPA III	9.35 ± 0.02	8.63 ± 0.10	9.35 ± 0.02
ETAPA IV	9.50 ± 0.23	9.18 ± 0.24	9.52 ± 0.23
ETAPA V	9.42 ± 0.01	9.28 ± 0.01	9.43 ± 0.02

Tabla 7. Valores de pH en las distintas unidades por etapas

La tasa de evaporación depende de parámetros ambientales tales como temperatura del aire y del agua, radiación solar, humedad relativa, velocidad del viento, turbulencia en el fotobiorreactor y la profundidad del medio de cultivo. [16] Las tasas de evaporación durante las etapas III, IV y V representaron 2.1 ± 0.5 , 3.8 ± 3.6 y $6.8 \pm 1.8 \text{ L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, respectivamente. Estas tasas de evaporación fueron muy variables en las diferentes etapas e incluso dentro de cada etapa debido a la presencia esporádica de lluvias o variaciones en la temperatura ambiente, nubosidad, etc. La evaporación del agua previene el aumento de la temperatura del caldo de cultivo a valores inhibitorios. [17] Sin embargo, según Posadas y col. (2016) [16] la alta tasa de evaporación en su estudio, alcanzando máximos de $15 \text{ L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, determina tanto el rendimiento de los fotobiorreactores abiertos como la sostenibilidad ambiental del proceso, contribuyendo al deterioro de la calidad del efluente, por lo que a pesar de que en las últimas etapas se obtuvieron altas tasas de evaporación no afectó a nuestro sistema debido a que se trabajó siempre con efluente cero.

4.2 Composición del biogás

La composición del biometano a lo largo de la etapa III fue significativamente diferente al de las etapas IV y V debido a las condiciones medioambientales que se presentaron en esta etapa. En la tabla 8 se pueden apreciar los valores de la composición del biometano en cada etapa del sistema.

	%vol CO ₂	%vol CH ₄	%vol H ₂ S	%vol O ₂	%vol N ₂
ETAPA III	3.5 - 4.6	89.9 - 92.6	0.0 - 0.0	0.9 - 1.2	2.6 - 4.7
ETAPA IV	0.7 - 7.2	90.7 - 100.0	0.0 - 0.1	0.0 - 3.6	0.0 - 4.0
ETAPA V	0.8 - 2.0	92.6 - 96.7	0.0 - 0.1	0.3 - 2.4	1.3 - 4.0
GLOBAL	0.7 - 7.2	89.7 - 100.0	0.0 - 0.1	0.8 - 3,6	0.0 - 4.7

Tabla 8. Composición en % vol del biometano producido

La concentración promedio de CH₄ en el biometano producido fue de $94.1 \pm 1.8\%$ desde el mes de febrero hasta junio. En la figura 10 se muestran las variaciones de los distintos compuestos en el biometano a la salida de la columna de absorción en las tres etapas de estudio.

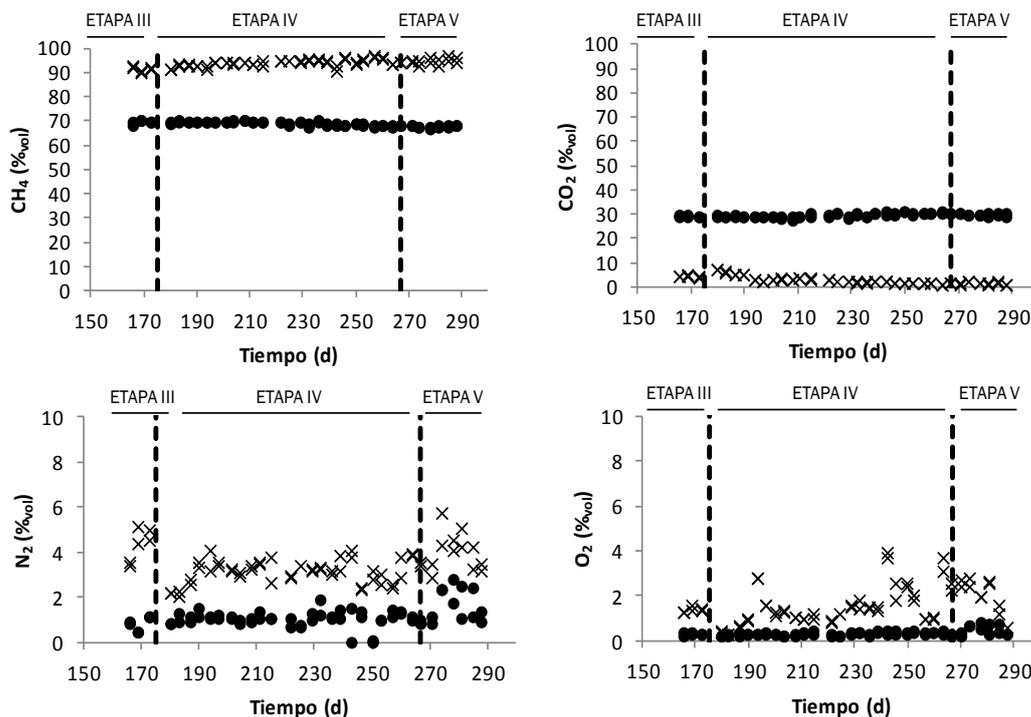


Figura 10. Composición del biogás en las distintas etapas a la entrada (●) y el biometano a la salida (×) de la columna de absorción

Las eficiencias de eliminación globales de CO₂ y de H₂S oscilaron entre el 77.4% y el 100.0%, y entre el 88.7% y el 100.0%, respectivamente. La constante de Henry ($H = C_i / C_g$) para el H₂S en el mes de febrero a una temperatura de 14°C fue de 3.11 y en estas mismas condiciones para el CO₂ fue de 1.10, lo que demuestra que el H₂S que es un gas ácido presenta una elevada solubilidad acuosa, hasta tres veces superior a la del CO₂. Esta diferencia en solubilidad explica la mayor eficacia de eliminación del H₂S en comparación con el CO₂ [18]. La solubilidad de los gases en el caldo de cultivo indica que se obtendrán mejores resultados al utilizar una relación L/G igual a 1, ya que una mayor cantidad de líquido en la columna aumentará la eficacia de eliminación de CO₂ y H₂S pero conllevaría una mayor desorción de N₂ y O₂, mientras que una relación L/G de 0.5 no consigue mantener el pH en la columna de absorción y conllevaría menores transferencias de CO₂ y H₂S a pesar de las menores desorciones de N₂ y O₂. A este respecto, la capacidad del caldo de cultivo por mantener un alto pH en la columna que mantenga un máximo gradiente de transferencia es fundamental para conseguir una adecuada purificación del biogás [8], [19], [18]. La absorción de CO₂ se ve favorecida por altos valores de pH. [20]

Los resultados obtenidos en este experimento para la eliminación de CO₂ están en concordancia con los presentados por Rodero y col. (2017) [12], quien reportó un incremento en la eliminación de CO₂ del 30.8% al 99.3% cuando se aumentó la alcalinidad de 102±7 mg IC L⁻¹ a 1581±135 mg IC L⁻¹ en una configuración experimental similar pero en condiciones de interior.

Las concentraciones de O₂ y N₂ en el biometano a la salida de la columna de absorción oscilaron entre 0.3% y 3.9% y entre 2.0% y 5.7%, respectivamente. Esta variabilidad en la composición de O₂ y N₂ depende del caudal de líquido (a mayor caudal de líquido mayor desorción) pero es independiente del pH. La temperatura del caldo de cultivo también es un parámetro determinante en la concentración de N₂ y O₂ en el biometano, puesto que a mayor temperatura menor es la solubilidad de estos gases y por ende su desorción al biometano.

Las altas concentraciones de CH₄ en los meses de primavera-verano fueron el resultado de las mayores eliminaciones de CO₂ y las bajas desorciones de N₂ y O₂. Estos resultados son comparables a los presentados por Posadas y col. (2017) y Toledo-Cervantes y col. (2017), quienes reportaron concentraciones de 92.0% y 96.2%, respectivamente, en el biometano generado utilizando la misma configuración experimental. Finalmente, se observaron pérdidas despreciables de CH₄ por absorción en la AC como resultado de la baja solubilidad acuosa del CH₄ (con una constante de Henry en el mes de febrero a una temperatura de 14°C de 0.04,). [18]

Se puede observar que con los valores de concentración de los componentes del biometano generado se cumplen los parámetros exigidos por la mayoría de las legislaciones Europeas para la inyección del biometano generado a las redes de gas natural o su uso como combustible de automoción [1]. La tabla 9 muestra los principales parámetros exigido en legislaciones internacionales de biometano.

<i>País</i>	<i>Suecia</i>	<i>Suiza</i>	<i>Alemania</i>	<i>Francia</i>	<i>Austria</i>	<i>Países Bajos</i>	<i>España</i>	<i>Bélgica</i>	<i>República Checa</i>	<i>California EEUU</i>	<i>Chile</i>
CH₄ (%)	97±1 (Tipo A) 97±2 (Tipo B)	> 96 ⁽²⁾ > 50 ⁽³⁾			> 96	> 80	> 95	> 85	> 95		> 88
Índice Wobbe (MJ Nm⁻³)	44.7–46.4 (Tipo A) ⁽¹⁾ 43.9–47.3 (Tipo B)	47.9 - 56.5 (inyección ilimada)	46.1 - 56.5 ⁽⁴⁾ 37.8 - 46.8 ⁽⁵⁾	48.2 - 56.5 ⁽⁴⁾ 42.5 - 46.8 ⁽⁵⁾	47.7 - 56.5	43.46 - 44.41	13.40-16.06 kWh m ⁻³ (48.25-57.81 MJ m ⁻³)			47.6–51.6	47.28 – 52.72
Punto Rocío H₂O (°C)	< t ⁽⁶⁾ -5 < -9 (at 200 bar)	-8 at MOP	Temperatura del suelo	< -5 at MOP	< -8 (40 bar)	< -10 (8 bar)	2°C at 7 bar		< -10°C		
Contenido H₂S máx. (mg Nm⁻³)	< 32					< 32					
CO₂ (%)	< 3	< 4 ⁽²⁾ < 6 ⁽³⁾	< 6	< 2.5 ⁽⁷⁾	< 2	< 6 (< 10–10.3 Red regional)	2.5	< 2.5	< 5	3	
O₂ (%)	< 1	< 0.5	< 3	< 0.01 ⁽⁷⁾	< 0.5	< 0.5	0.01 (0.3 ⁽⁸⁾)		< 0.5	< 0.2	< 1
CO₂+O₂+N₂ (%)	< 4 (Tipo A) ⁽¹⁾ < 5 (Tipo B)										1.5 – 4.5 (CO ₂ +N ₂)
H₂S (mg Nm⁻³)	< 15.2	< 5	< 5	< 5 (H ₂ S+COS)	< 5	< 5	15 (H ₂ S+COS)	< 5 (H ₂ S+COS)	< 7	88	-
Sulfuro Total (mg Nm⁻³)	< 23	< 30	< 30	< 30	< 10	< 45	50	< 30	< 30	265	< 35
Mercaptanos (mg m⁻³)		< 5	< 6	< 6	< 6	< 10	17	< 6	< 5	106	
NH₃ (mg/Nm³)	< 20	< 20	< 20	< 3	Técnicamente libre	< 3	< 3	< 3		< 0.001 % mol	-
Siloxanos					< 10 silicio total mg m ⁻³	< 5 ppm _v	< 10mg m ⁻³		< 6 mgSi m ⁻³	Comercialmente libre o < 0.1 mgSi m ⁻³	

**Halogenated
compounds**

< 1 mgCl m ⁻³	< 1 mgCl m ⁻³	< 1 mg m ⁻³ (9) < 10mg m ⁻³ (10)	< 50 mg m ⁻³ (9) < 25 mg m ⁻³ (10)	< 1 mg m ⁻³ (9) < 10mg m ⁻³ (10)	< 1 mg m ⁻³ (9) < 10mg m ⁻³ (10)	< 1.5 mg m ⁻³ (Cl + F)	< 0.1 ppm _v
-----------------------------	-----------------------------	---	---	---	---	---	---------------------------

Tabla 9. Especificaciones técnicas para la inyección de biogás en la red de gas natural y su uso como combustible para vehículos [21]

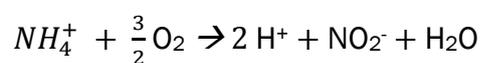
- (1) Tipo A: Biogás para combustible de vehículos sin control lambda. Tipo B: Biogás para combustible de vehículos con control lambda
- (2) Inyección de biogás ilimitada en Suiza
- (3) Inyección de gas limitada en Suiza
- (4) Gas de alto poder calórico
- (5) Gas de bajo poder calórico
- (6) Temperatura ambiente
- (7) Francia permite cierta flexibilidad en los parámetros, el contenido de O₂ y CO₂ puede aumentarse a 3 y 11.3%, respectivamente, en algunas condiciones
- (8) Posible si concurren las siguientes condiciones en el punto de inyección: CO₂ < 2%, punto de rocío del agua < 8°C, el caudal de inyección del biogás en la red principal de transporte nunca excede 5000 m³h⁻¹ (La posibilidad de inyectar caudales más altos se estudia caso por caso)
- (9) Compuestos de cloro
- (10) Compuestos de flúor

4.3 Rendimiento del tratamiento de aguas residuales

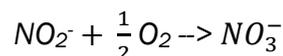
El uso de aguas residuales como fuente de bajo coste de nutrientes y agua puede reducir los requisitos energéticos, la viabilidad económica y mejorar la sostenibilidad ambiental de la producción de biomasa algal. Las microalgas pueden usar el N y P liberado durante la digestión anaerobia de aguas residuales y residuos para construir nueva biomasa (como fuente de proteína, ácidos nucleicos, membranas, etc.). Esto puede disminuir significativamente los costos de operación de la purificación de biogás mientras se preservan los recursos de agua dulce y se recuperan los nutrientes en forma de biomasa algal, consiguiéndose así un biofertilizante que aparte de contener N y P contiene fitohormonas, fungicidas, etc.. [22]

El P proveniente del digestato pasó íntegramente a la biomasa, aunque a valores altos de pH se podría haber producido la precipitación de PO_4^{3-} . Se obtuvieron porcentajes de eliminación de PO_4^{3-} de 86 ± 20 %. En Posadas (2016) [16] se obtuvieron eficacias de eliminación del fósforo en forma de biomasa del 85 ± 9 %. Por lo que se obtienen valores muy similares excepto en la variabilidad de los resultados debido a que Posadas (2016) [16] realizó el estudio en un sistema iluminado artificialmente en un laboratorio y no en condiciones ambientales de exterior, como en nuestro caso. A pesar de las variaciones registradas en las concentraciones de P en el digestato proveniente de la depuradora (variación relacionada con la operación de los digestores de lodos de la EDAR de Valladolid, pero para la que no se tiene explicación), la eliminación del mismo siempre fue muy favorable por lo que asumimos que todo el PO_4^{3-} del sistema pasó a formar parte de la biomasa. Los resultados se muestran en la figura A.9.

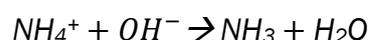
El amonio presente en el sistema se eliminó por nitrificación, es decir, se oxidó biológicamente a nitrito y éste se oxidó a nitrato mediante la actuación de bacterias nitrificantes para obtener energía, bacterias que por ser quimioautótrofas usarán CO_2 como fuente de carbono (Ecuaciones 3, 4 y 5). Los resultados de amonio obtenidos se muestran en la figura A.6.



Ecuación 3



Ecuación 4



Ecuación 5

El nitrógeno es asimilado por las microalgas y bacterias para su crecimiento. Como consecuencia de la operación del sistema sin efluente, se produjo una acumulación de nitrógeno orgánico. Sabemos que es nitrógeno orgánico puesto que el nitrógeno inorgánico (suma de amonio, nitrito y nitrato) se ha analizado y no se ha obtenido el mismo valor que el valor del nitrógeno total. Este nitrógeno orgánico fue no biodegradable, puesto que no fue utilizado para la construcción de nueva biomasa, y se acumuló en el sistema. Los valores obtenidos en el estudio fueron desde 91.6 mg L⁻¹ a comienzo del estudio hasta 281.7 mg L⁻¹. A pesar de la acumulación de nitrógeno orgánico, las eficiencias de eliminación de nitrógeno total en el sistema en los meses de febrero, marzo, abril, mayo y junio fueron 100.0, 87.5, 81.9, 36.8, 85.7 %, respectivamente.

El SO₄²⁻ fue producido por la oxidación del H₂S una vez que este fue transferido desde la fase gas a la fase acuosa en la columna de absorción. A su vez, este ión fue asimilado como fuente de azufre en forma de biomasa por las microalgas y bacterias nitrificantes y anaerobias. En nuestro caso, debido a las altas eficiencias de eliminación de H₂S, el sulfato se fue acumulando en el sistema de manera que su concentración aumentó desde 494.4 mg L⁻¹ al inicio del estudio hasta 1114.3 mg L⁻¹ al final. En la figura A.10 se muestra esta acumulación.

El IC se transfirió al sistema por absorción de CO₂ debido al elevado pH del caldo de cultivo, pero a la vez fue consumido para la formación de biomasa por la acción de las microalgas y las bacterias nitrificantes. Como se ha mencionado anteriormente, se añadió carbono inorgánico adicional en el digestato en forma de carbonatos para aumentar así la capacidad buffer del caldo de cultivo y conseguir una elevada transferencia de CO₂ y H₂S a bajas relaciones L/G. Los siguientes valores de IC corresponden a la concentración de carbono inorgánico en el caldo de cultivo: 1828.7 ± 53.3, 1246.3 ± 647.1 y 698.1 ± 123.8 mg L⁻¹, respectivamente en las etapas III, IV y V. Las eficacias de eliminación de IC fueron satisfactorias, sobre todo cuando las condiciones climatológicas fueron favorables (altas temperaturas e irradiaciones). En la figura A.5 se muestra la eficacia de eliminación de IC del sistema a lo largo de la experimentación realizada en este TFG.

Por último, el TOC fue consumido por la biomasa heterótrofa aerobia para su crecimiento y a su vez fue producido en la degradación de la biomasa algal-bacteriana presente en el sistema. A la entrada del sistema se registraron valores de TOC que oscilaron desde 25.2 hasta 351.9 mg L⁻¹ (dependientes de la operación de los digestores de lodos de la EDAR de Valladolid) y a la salida valores comprendidos entre 8.9 hasta 518.4 mg L⁻¹. Estos valores comprendieron el estudio global a lo largo de los 4 meses y en este período se obtuvo una eficiencia de eliminación media de TOC del 39.0%.

4.4 Concentración y composición de la biomasa algal-bacteriana

La composición de la biomasa fue variando a lo largo del tiempo, siendo sustituidas unas especies por otras en función de las condiciones climatológicas y variación en los parámetros físico-químicos del caldo de cultivo en el HRAP. El inóculo que se utilizó al principio del experimento (agosto 2016) en el HRAP (con una concentración de 210 mg SST L⁻¹) estaba compuesto por *Leptolyngbya lagerheimii* (54%), *Chlorella vulgaris* (28%), *Parachlorella kessleri* (9%), *Tetrademus obliquus* (5%) y *Chlorella minutissima* (2%). El inóculo provino de un fotobiorreactor que operó en condiciones controladas en el interior del laboratorio del mismo Departamento donde está montado nuestro sistema. Este inóculo, a pesar de ser cultivado en el laboratorio bajo iluminación LED de alta intensidad, no soportó los cambios de temperatura y radiación que iban a sufrir los meses posteriores, ya que a lo largo de todo un año se experimentaron cambios de temperatura y radiación desde -6 hasta 28°C y desde 0.14 hasta 1707.00 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, siendo estos datos diarios tomados a la misma hora.

La etapa III, primera de nuestro estudio, finalizó con una composición de *Chlorella vulgaris* 14.0%, *Desmodesmus opoliensis* 10.0% y *Westella sp.* 76.0%. En el mes de marzo, el caldo de cultivo en el HRAP estuvo compuesto por *Chlorella vulgaris* 95.0% y *Scenedesmus peccensis* 5.0%. Los meses de abril, mayo y junio, siendo este último perteneciente ya a la etapa V, mostraron una composición del 100.0% en *Chlorella vulgaris*. *C. vulgaris* fue la única especie que sobrevivió a lo largo de todo el experimento debido a su tolerancia a una alta salinidad. *Chlorella vulgaris* ha sido utilizada como inóculo en otros estudios de purificación de biogás con microalgas. Según Muñoz y col (2015) [1] *Chlorella* es una de las especies que se usa a escala piloto por su alta tolerancia a elevados pH y elevadas concentraciones de CO₂. Xia y col. (2016) [23] estudió el empleo de las especies *Chlorella sp.* para su uso en la mejora directa de biogás. El crecimiento total en la población de algas y bacterias estuvo influenciado por las variaciones de irradiación y temperatura, donde una mayor temperatura e irradiación favorecieron el crecimiento microbiano. La figura 11 muestra la evolución de la abundancia de las distintas poblaciones de microalgas establecidas en el HRAP en el periodo de estudio, se incluye el mes de enero ya que contiene la composición de algas-bacterias con la que se comenzó el estudio de este Trabajo Fin de Grado.

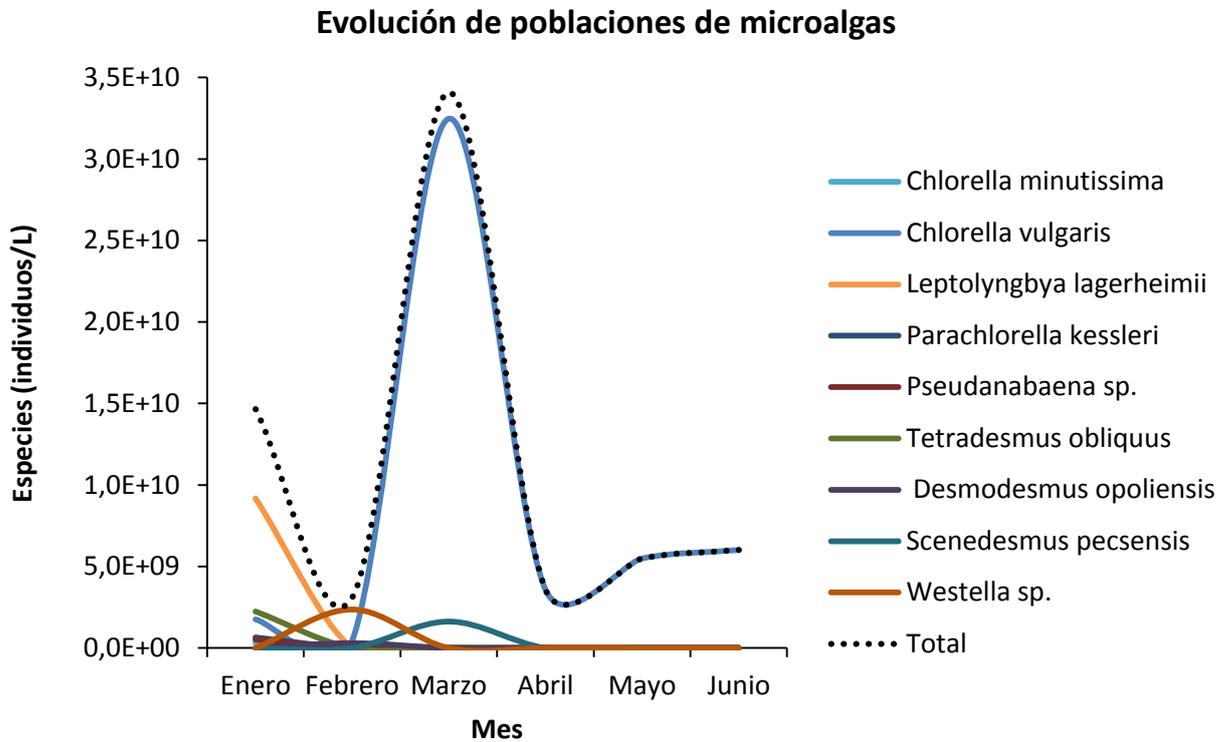


Figura 11. Evolución de la abundancia de especies de microorganismos fotosintéticos

Chlorella vulgaris es un alga unicelular de color verde, de forma esférica, cuyo color verde se debe a los cloroplastos (que son las estructuras que llevan a cabo la fotosíntesis). Esta alga se reproduce muy rápido de forma asexual, y en los últimos años ha despertado un enorme interés por su capacidad para ser utilizada como fuente de aceite para la producción de biodiesel. Además, esta microalga verde es muy tolerante a la contaminación orgánica y a las variaciones en condiciones climatológicas, por lo que era de esperar su aparición en el sistema. [24]

Las concentraciones de biomasa en estado estacionario en el HRAP durante las etapas III, IV y V fueron 0.1 ± 0.01 , 0.4 ± 0.20 y 0.5 ± 0.08 g SST L⁻¹, respectivamente. El mantenimiento de una concentración constante de biomasa en el sistema se consiguió gracias a la regulación de la purga de biomasa en el sedimentador en función de la concentración de SST. Otros estudios similares como Posadas y col. (2017) [3] obtuvieron resultados superiores de SST llegando a valores de 1.8 g SST L⁻¹ debido a la recirculación continua de la biomasa sedimentada, lo que impulsó el rápido crecimiento de algas-bacterias y su sedimentación.

La variación de la población de microalgas estuvo correlacionada con la variación de SST en el caldo de cultivo. En la figura 12 se muestra la variación

diaria de SST (microalgas y bacterias en suspensión) en los meses de estudio que comprenden de febrero a junio. Se observa que el número de individuos por litro aumentó a medida que aumenta la concentración de sólidos suspendidos en el caldo de cultivo y viceversa. Así, al inicio del estudio el número de individuos por litro fue bajo y con ellos la concentración de SST puesto que las condiciones meteorológicas fueron desfavorables. A medida que avanzó el tiempo y la climatología fue más favorable, el número de individuos aumentó notablemente con el consiguiente aumento en la concentración de SST.

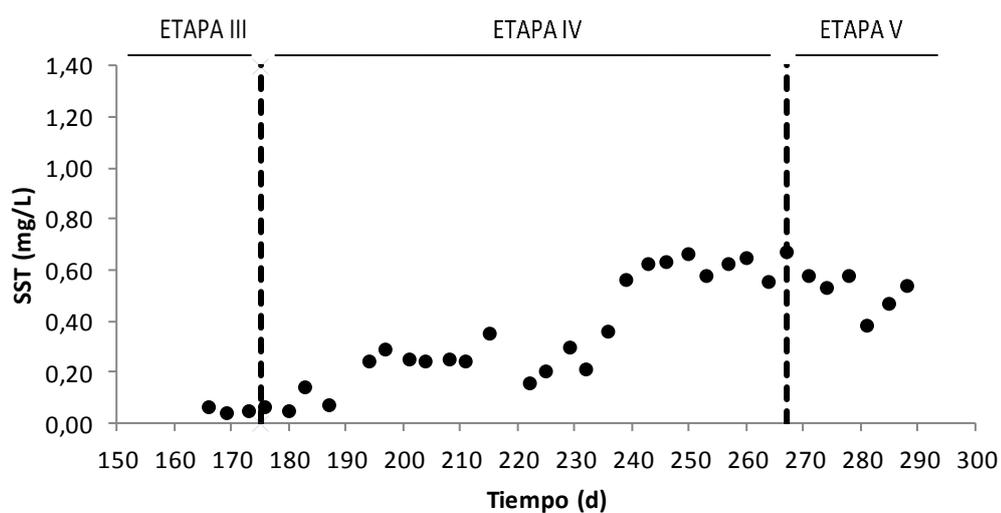


Figura 12. Variación en la concentración de los sólidos suspendidos totales en el HRAP a lo largo del periodo de estudio.

4.5 Estudio de la cinética

En este estudio se llevará a cabo la medición de distintos parámetros a lo largo de las horas de luz de un día en cada uno de los meses que duró esta investigación. Este estudio lo vamos a analizar diferenciándolo en cinco meses: el primer mes, febrero, fue el último mes de la Etapa III, los meses de marzo, abril y mayo correspondieron a los meses de la Etapa IV y, por último, el mes de junio será el primer mes de lo que constituyó la etapa V.

4.5.1 Temperatura en el caldo de cultivo

En cuanto a los resultados obtenidos en la medición de la temperatura en las distintas unidades se observa que los mayores valores alcanzados se registraron en la columna de absorción. Podemos justificar este hecho por su menor volumen y su naturaleza cerrada, lo que hace que absorba radiación por su amplia superficie pero no disipe calor por evaporación de agua. Las temperaturas más bajas registradas correspondieron al HRAP, como consecuencia de su diseño abierto que permite el intercambio de calor con la atmósfera y la regulación de la temperatura a través de la evaporación del agua [25]. En el sedimentador, debido a su diseño cerrado, se obtuvieron temperaturas ligeramente superiores a las medidas en el HRAP. Estos resultados se observan también en Murphy y col. (2017) [26]. En la figura 13 se muestran las evoluciones de las temperaturas en las distintas unidades para los meses de estudio.

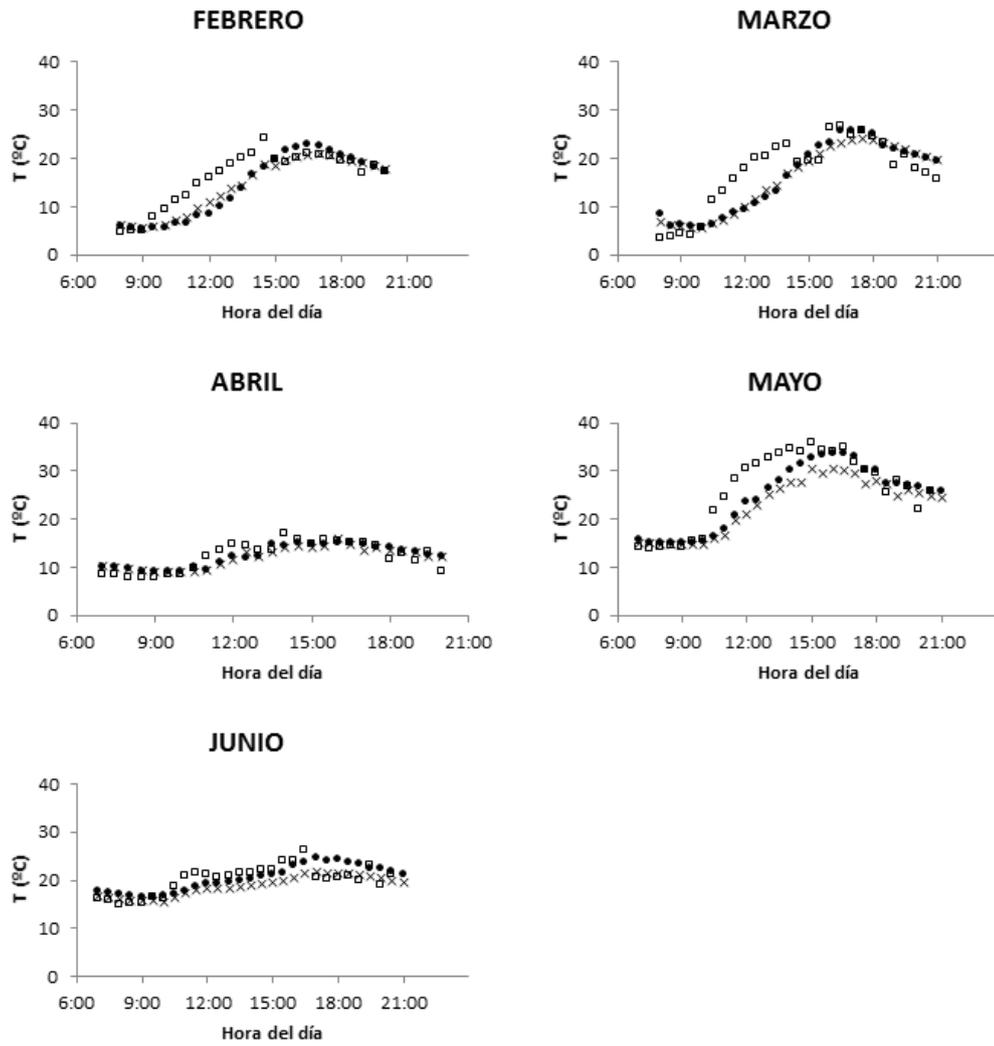


Figura 13. Variación diaria de la temperatura del caldo de cultivo en el HRAP (x), AC (□) y sedimentador (●)

4.5.2 Concentración Oxígeno Disuelto

Se registraron valores de concentración de oxígeno disuelto mayores en el HRAP que en el sedimentador o la columna. Los valores promedio de la concentración de oxígeno disuelto fueron inferiores en el caldo de cultivo de la columna de absorción que en el sedimentador como consecuencia de la desorción de O_2 por parte del biogás tratado. Aun así, se debe diferenciar la primera etapa del resto, ya que la etapa III muestra una mayor linealidad a lo largo del día en cuanto a la concentración de OD respecto a las otras dos etapas. Este hecho se justifica ya que la Etapa III tuvo muy poca actividad fotosintética debido a la baja concentración de biomasa algal impuesta por las desfavorables condiciones climatológicas. En los meses correspondientes a las Etapas IV y V, el OD aumentó durante las primeras horas de luz hasta alcanzar el máximo unas dos o tres horas después del momento de radiación solar máxima (registrada aproximadamente a mediodía). Esta evolución se corresponde con el mayor número de horas de sol, radiación y temperatura ambiente, en primavera y verano independientemente de la unidad operativa. El aumento de la concentración de oxígeno disuelto fue el resultado del mayor crecimiento de las algas en las horas centrales del día, a pesar de que el aumento en la temperatura del caldo de cultivo conllevó también un aumento de la demanda de oxígeno por metabolismos endógeno, nitrificación, oxidación de materia orgánica o H_2S . En el sedimentador, la concentración de OD fue menor ya que éste no estuvo expuesto directamente a la radiación solar y se registró un consumo de oxígeno por parte de la biomasa acumulada en el fondo del sistema. En el HRAP, el OD varió desde 6.1 a 9.5, de 4.9 a 18.6, de 4.2 a 16.5, de 3.7 a 15.6 y de 5.3 a 18.9 $mg O_2 L^{-1}$, en los meses de febrero, marzo, abril, mayo y junio, respectivamente. En la columna de absorción el OD varió de 2.0 a 4.5, de 2.6 a 8.2, de 2.6 a 6.9, de 2.0 a 8.3 y de 2.8 a 5.2 $mg O_2 L^{-1}$, en los meses de febrero, marzo, abril, mayo y junio, respectivamente. En el sedimentador, la variación de la concentración de oxígeno disuelto fue de 4.2 a 8.7, de 3.5 a 7.7, de 4.0 a 7.5, de 1.4 a 5.2 y de 2.1 a 8.7 $mg O_2 L^{-1}$, en los meses de febrero, marzo, abril, mayo y junio, respectivamente. En la figura 14 se muestra la evaluación de las concentraciones de oxígeno disuelto en las distintas unidades para los meses de estudio.

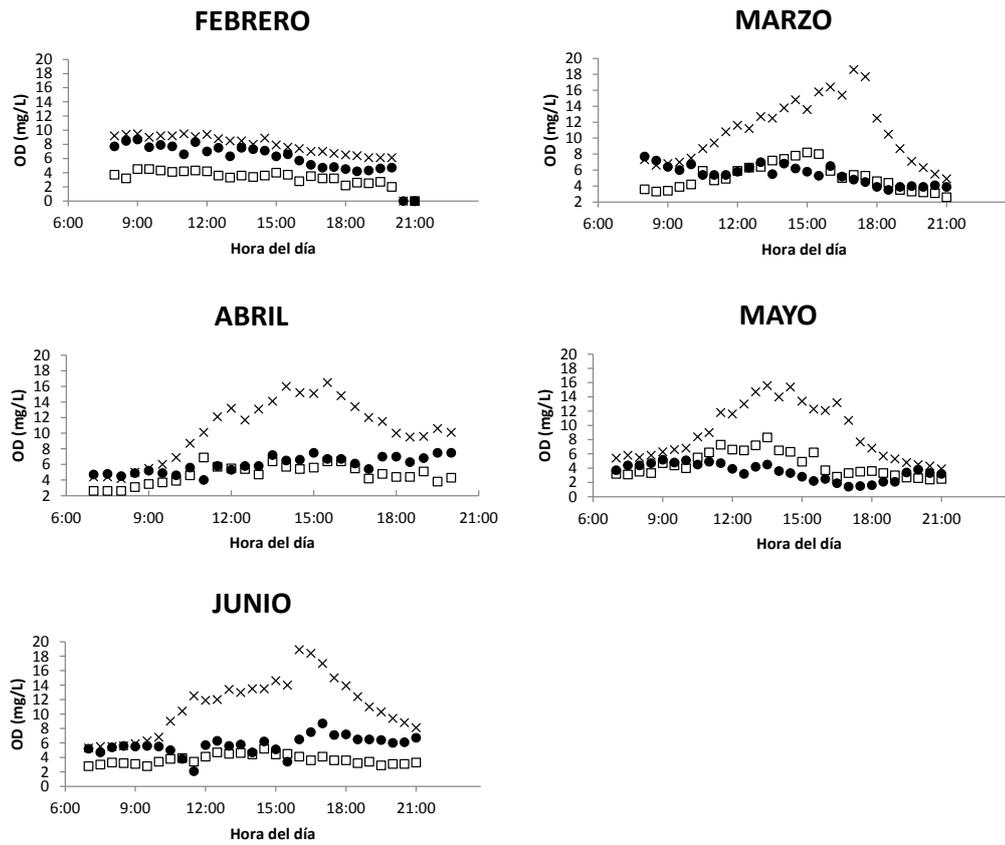


Figura 14. Variación diaria del OD en el HRAP (x), AC (□) y sedimentador (●)

4.5.3 pH

El pH del medio de cultivo presentó poca variación a lo largo del día, independientemente de la unidad de trabajo y la etapa estudiada. Esto se debe a la alta capacidad de amortiguación (capacidad buffer) en el caldo de cultivo inducida por las altas concentraciones de carbono inorgánico. Aunque la actividad de las microalgas aumentó en las horas de mayor radiación y temperatura, no se apreciaron valores muy superiores para el pH, lo que generaría un aumento en la transferencia de CO₂ de la fase gas a la fase líquida. Los valores máximo y mínimo en las tres etapas se registraron en el HRAP: de 9.08 a 9.78 en los meses de abril y mayo. El pH del medio de cultivo en la columna de absorción varió desde 8.36 a 9.50 entre los meses de febrero y mayo, y en el sedimentador varió desde 9.14 a 9.78 en los meses de abril y mayo. Por lo tanto, los valores de pH fueron constantes durante el día y similares independientemente de la unidad. En la figura 15 se muestran las variaciones de pH en las distintas unidades para los meses de estudio.

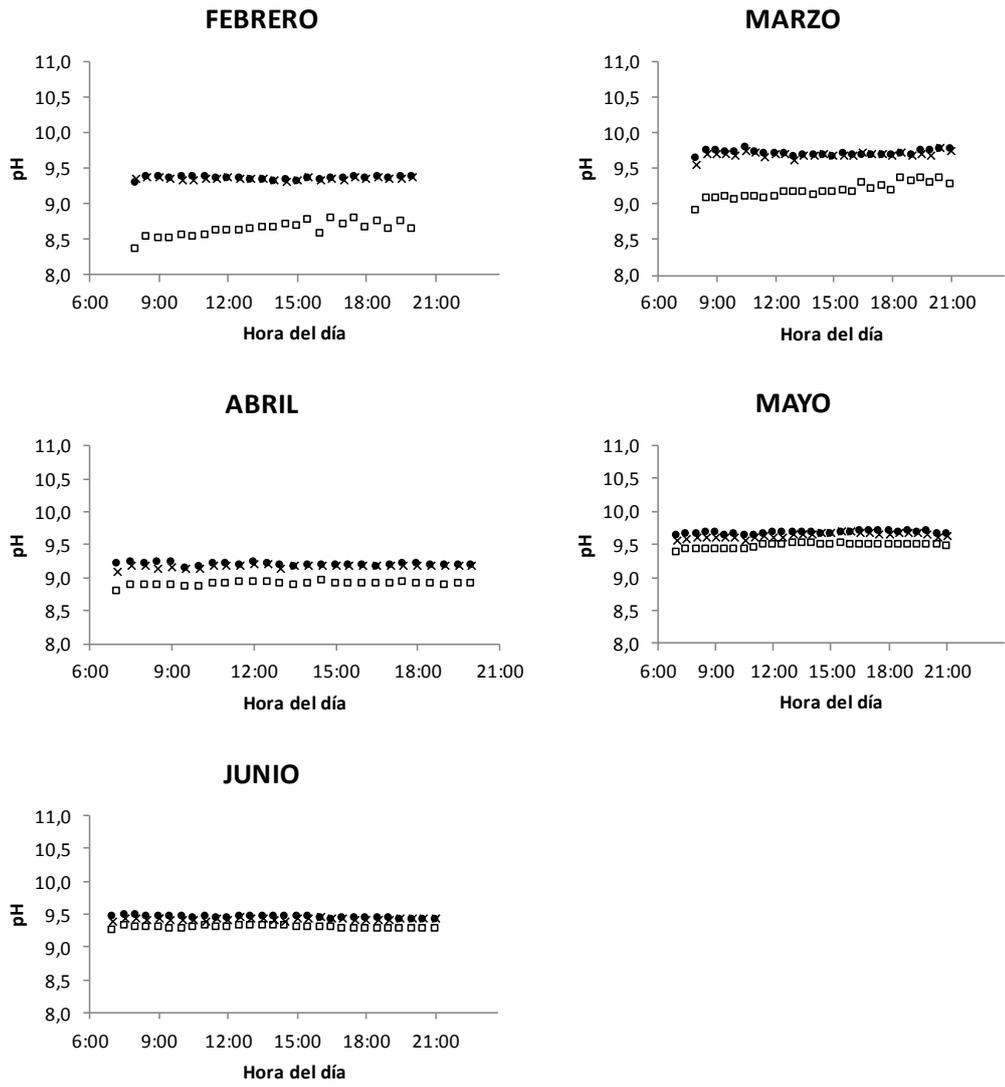


Figura 15. Variación diurna del pH en el HRAP (x), AC (□) y sedimentador (●)

3.5.4 Concentración de TOC, IC y TN

Las variaciones a lo largo del día de las concentraciones del carbono orgánico total, carbono inorgánico y nitrógeno total no fueron significativas en los meses de investigación. Los resultados obtenidos para TOC, IC y TN se muestran en las figuras A.11, A.12 y A.13, respectivamente.

4.5.5 Composición del biogás

Se evalúa a continuación la evolución estacional de la concentración de los principales gases regulados por legislación (CO_2 , CH_4 , H_2S , O_2) o que impactan en ellos (N_2):

- Concentración de CO_2

La concentración de CO_2 en el biometano obtenido a lo largo del periodo iluminado no presentó variaciones significativas dentro de cada etapa de operación. Esta linealidad se debe a la alta alcalinidad del caldo de cultivo, aunque hay otros factores que podrían haber influido, como la variación de temperatura en la columna de absorción a lo largo del día, si bien estos factores tienen menos influencia que la concentración de carbono inorgánico en el medio (que proporciona la capacidad buffer) [3]. La concentración de CO_2 varió desde 5.1 a 7.6% en el mes de febrero, de 2.1 a 3.9 % para el mes de marzo, 0.9 a 1.6 % en abril, 0.1 a 1.6% en mayo y 0.6 a 0.9 % en el mes de junio. La baja eficiencia de eliminación de CO_2 de los primeros meses en comparación con los últimos meses se debe a la falta de actividad algal. Cuando la temperatura aumentó en los meses de abril, mayo y junio, la disminución de la solubilidad del CO_2 (y, por lo tanto, de la capacidad de absorción de la columna) fue compensada con la alta alcalinidad del caldo de cultivo. De acuerdo con estos valores, durante la mayoría de los meses de experimentación la concentración de CO_2 en el biometano cumplió con las legislaciones europeas que requieren concentraciones de CO_2 iguales o inferiores al 2.0% antes de su inyección en redes de gas natural o para ser utilizado como combustible para vehículos [1]. En la Figura 12 se muestran las variaciones diarias en la concentración de CO_2 en función del mes.

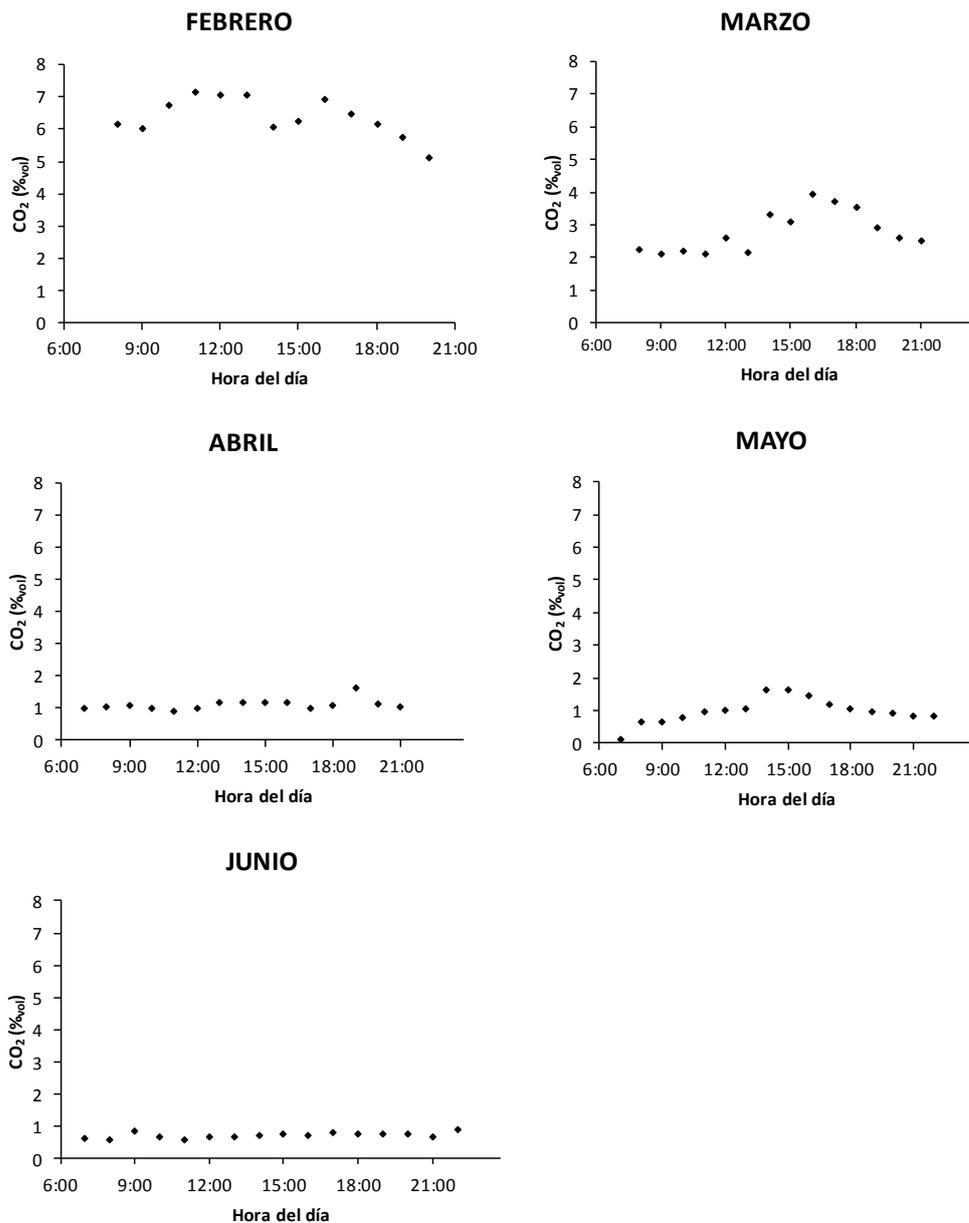


Figura 12. Variación diaria de la concentración de CO₂ en función del mes de operación

- Concentración de H₂S

El H₂S fue eliminado por completo en el sistema, independientemente de los parámetros ambientales y la alcalinidad del medio de cultivo. Esta mayor eliminación en comparación con la eliminación de CO₂ se atribuyó a la mayor solubilidad acuosa de H₂S (la constante de Henry ($H = C_l / C_g$) osciló entre 1.79 a 14°C en el mes de febrero y 2.18 a 21°C en el mes de junio) [18]. Los altos valores de pH también promovieron la eliminación completa de este gas ácido en la columna de absorción. Estos resultados estuvieron de acuerdo con Posadas y col. (2017) [19], que mostraron una eliminación completa de H₂S durante el tratamiento simultáneo de digestato y biogás en un sistema

experimental similar al aire libre, y Toledo-Cervantes et al. (2016) [22] quienes también observaron un tratamiento completo del H₂S durante la optimización de la mejora fotosintética del biogás en condiciones de laboratorio. En resumen, la concentración de H₂S en el biometano aquí obtenido cumplió la mayoría de las regulaciones europeas para inyección de biometano en redes de gas natural o como combustible para vehículos, que requieren niveles de H₂S ≤ 5 mg m⁻³. [1]

- Concentración de O₂ y N₂

No se observó una tendencia clara en las variaciones de concentración de O₂ y N₂ en el biometano obtenido a la salida de la columna de absorción en ninguno de los meses de investigación. Para el N₂, la concentración varió de 1.9 a 4.3 % en el mes de febrero correspondiente a la Etapa III, de 1.3 a 5.9 % en los meses de abril y marzo (correspondientes a la Etapa IV) y de 0.8 a 3.3 % en el mes de junio (correspondiente a la Etapa V). Para el O₂, la concentración varió de 0.2 a 0.9 % en el mes de febrero correspondiente a la Etapa III, de 0.3 a 2.4 % entre los meses de marzo y mayo (correspondientes a la Etapa IV) y de 0.1 a 1.1 % en el mes de junio (correspondiente a la Etapa V). De acuerdo con estos resultados se observa una alta variabilidad en ambas concentraciones. La concentración de oxígeno estuvo por encima de los valores exigidos por la mayoría de las legislaciones europeas, lo que requería un tratamiento posterior del biometano mediante separación por membranas o PSA a baja temperatura. Estos métodos de eliminación sirven también para la eliminación de N₂. Eliminar estos dos compuestos del aire en el biogás supone un alto coste. [1] La concentración de N₂, por su parte, aunque no está regulada en la mayoría de las legislaciones, influye en el Índice de Wobbe y en el contenido de CH₄. En la Figura 13 se muestran estas variaciones para todos los meses de estudio.

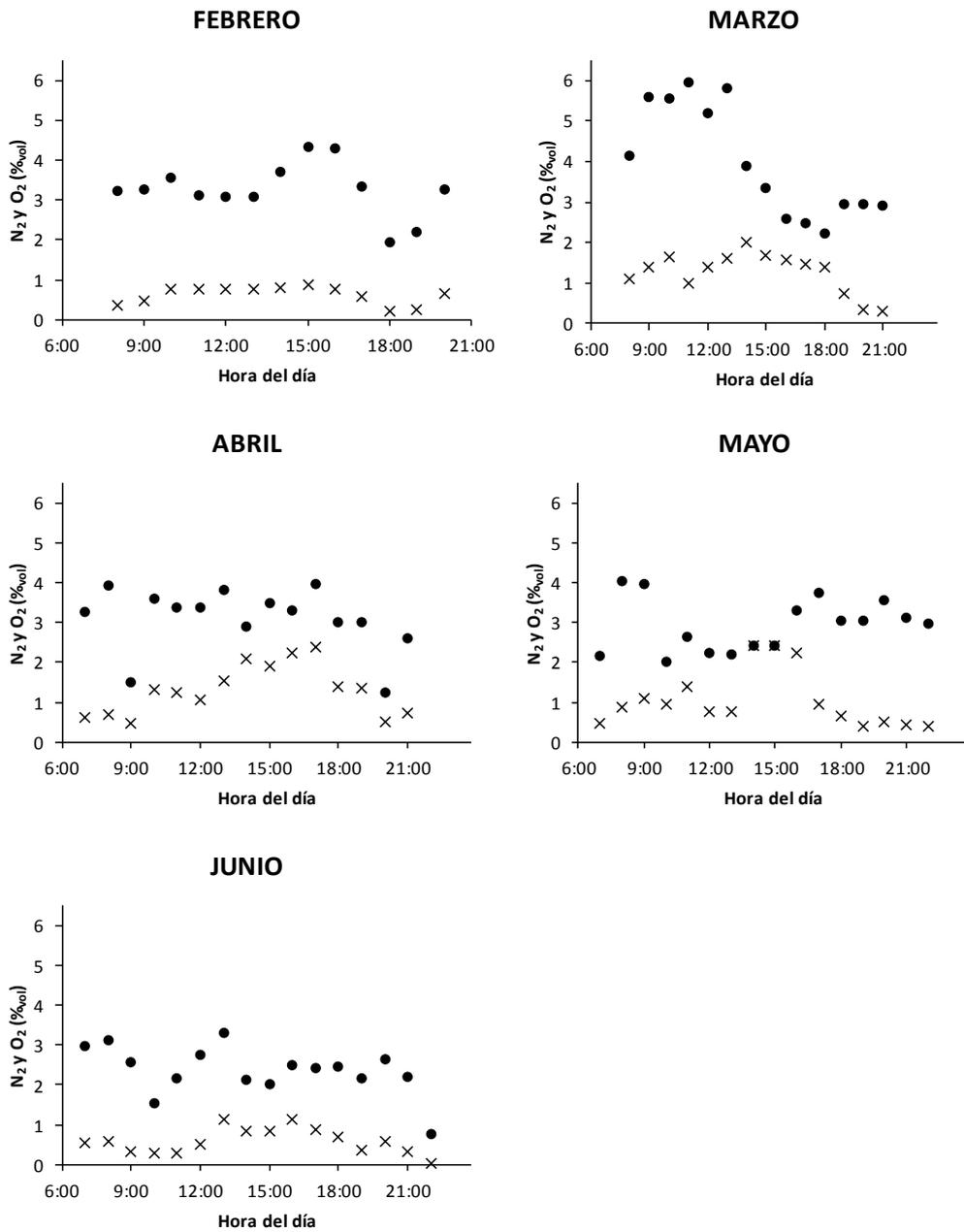


Figura 13. Variación diaria de las concentraciones de N₂ (●) y O₂ (×) en biometano

- Concentración de CH₄

Las variaciones a lo largo del día de la concentración de CH₄ no fueron demasiado altas, independientemente del mes de operación (Figura 14). Esta concentración constante de CH₄ estuvo correlacionada con las insignificantes variaciones mencionadas anteriormente en la concentración de CO₂, donde los valores más bajos en la concentración de CH₄ se registraron en periodos de menor actividad algal. Por lo tanto, la concentración de CH₄ en el biometano a la salida de la columna de absorción varió de 87.99 a 91.80 % en el mes de febrero, donde las condiciones climatológicas era muy desfavorables y la actividad algal muy baja, de 90.4 a 94.3 %, de 92.7 a 97.1 % y de 93.0 a 97.3 para los meses de marzo, abril y mayo, respectivamente, correspondientes a la Etapa IV. Por último, en el mes de junio, donde la temperatura promedio diurna fue de 19°C, la concentración de CH₄ varió de 94.9 a 98.3 %. Estos altos valores de concentración de CH₄ se correspondieron con una alta eficiencia de absorción de CO₂ y H₂S, y una desorción limitada de N₂ y O₂ por su menor solubilidad. Los valores de concentración de IC que proporcionaron la capacidad buffer para obtener estos resultados se encuentran en la figura A.4.

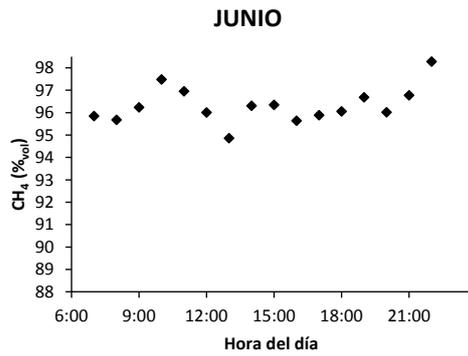
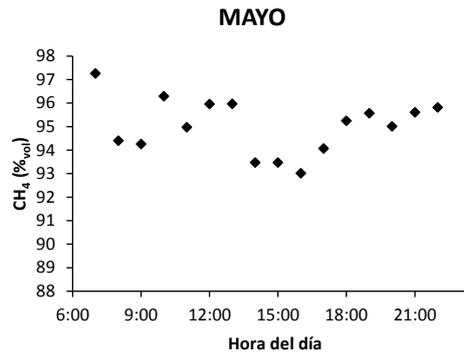
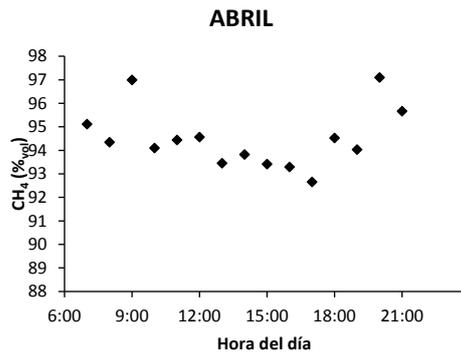
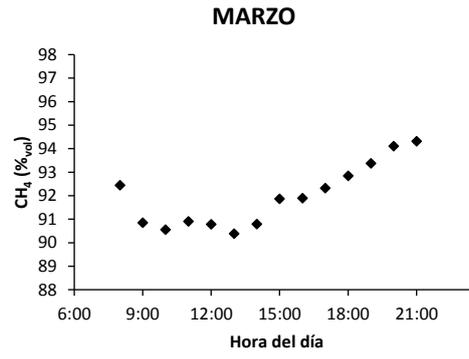
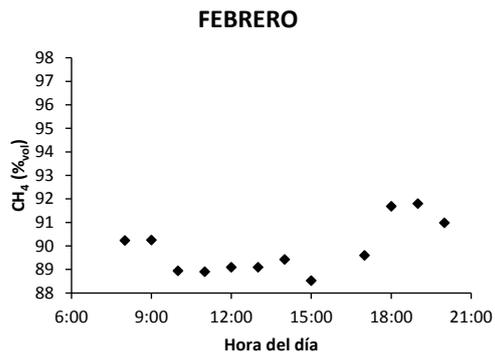


Figura 14. Variación diaria de la concentración en CH₄ en el biometano

5. CONCLUSIONES

La experimentación llevada a cabo en este Trabajo Fin de Grado constituye el primer estudio del tratamiento de biogás a escala piloto en condiciones al aire libre en sistemas de algas y bacterias. Este estudio, además, ha conseguido resultados satisfactorios en ausencia de efluente. Se consiguió una eliminación total de digestato en el que algunos de sus nutrientes fueron eliminados por asimilación y otros incorporados en el medio de cultivo donde, a pesar de su acumulación, no inhibieron la microbiología del sistema.

La temperatura e irradiación desempeñaron un papel clave en la eficiencia de la mejora del biogás ya que la actividad fotosintética dependió directamente de estos parámetros ambientales. Sorprendentemente, en las etapas de condiciones climatológicas más desfavorables (febrero, marzo) la concentración de CH₄ en el biometano mantuvo valores aceptables para su uso como combustible de automoción gracias a la capacidad buffer del sistema que se alcanzó con el suministro en la alimentación de carbono inorgánico adicional. Este aporte de carbono inorgánico mantuvo una alta alcalinidad en el caldo de cultivo, aumentando así la robustez del proceso frente a las variaciones de temperatura a lo largo del día.

La tecnología evaluada logró una mejora de la calidad del biogás en casi todos los meses del proceso, cumpliendo con la mayoría de las regulaciones internacionales para inyección en redes de gas natural o para ser utilizado como combustible para vehículos.

Este estudio solo contempla los meses comprendidos entre febrero y junio, ambos inclusive, aunque el experimento completo tiene una duración de un año entero.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. Muñoz, L. Meier, I. Diaz, and D. Jeison, "A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading," *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, vol. 14, no. 4, pp. 727–759, 2015.
- [2] A. Toledo-cervantes, J.M. Estrada, and R. Lebrero, "A comparative analysis of biogas upgrading technologies: Photosynthetic vs physical / chemical processes.," *Algal Res.*, vol. 25, pp. 237–243, 2017.
- [3] E. Posadas, D. Marín, S. Blanco, R. Lebrero, and R. Muñoz, "Bioresource Technology Simultaneous biogas upgrading and centrate treatment in an outdoors pilot scale high rate algal pond," *Bioresour. Technol.*, vol. 232, pp. 133–141, 2017.
- [4] M. Bahr, D. Ignacio, A. Dominguez, A. Gonza, and R. Mun, "Microalgal-Biotechnology As a Platform for an Integral Biogas Upgrading and Nutrient Removal from Anaerobic Effluents," 2014.
- [5] Gobierno de España, "Ministerio de Industria, Turismo y Comercio," BOE num. 80, pp. 13003–13022, Ref: BOE-A-2006-6003, de 4 de abril de 2006.
- [6] E. Union, "Biogas Barometer," *Eur. Biogas Assoc.*, vol. Biogas Bar, no. November, 2014. Disponible en: <https://www.eurobserv-er.org/biogas-barometer-2014/>. [Accedido: 20-oct-2017]
- [7] E. Union, "Biogas Barometer," *Eur. Biogas Assoc.*, vol. Biogas Bar, no. 2017. Disponible en: <http://european-biogas.eu/2017/12/14/eba-statistical-report-2017-published-soon/>. [Accedido: 2-ene-2018]
- [8] M. L. Serejo, E. Posadas, and M. A. Boncz, "Influence of Biogas Flow Rate on Biomass Composition During the Optimization of Biogas Upgrading in Microalgal-Bacterial Processes," 2015.
- [9] E. Posadas, D. Szpak, F. Lombó, A. Domínguez, I. Díaz, and S. Blanco, "Feasibility study of biogas upgrading coupled with nutrient removal from anaerobic effluents using microalgae-based processes," 2015.
- [10] C. Alcántara, P.A. García-Encina, and R. Muñoz, "Evaluation of the simultaneous biogas upgrading and treatment of centrates in a high-rate algal pond through C , N and P mass balances," pp. 150–157, 2015.
- [11] L. Meier, R. Pérez, L. Azócar, M. Rivas, "Photosynthetic CO₂ uptake by microalgae: An attractive tool for biogas upgrading.," *Biomass 388 Bioenergy* 73, 102–109., 2015.
- [12] 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.," *Submitt. Publ. to Algal Res.*, 2017.
- [13] E. Posadas, M. L. Serejo, S. Blanco, R. Pérez, P. A. García-encina, and R.

- Muñoz, “Minimization of biomethane oxygen concentration during biogas upgrading in algal – bacterial photobioreactors,” *ALGAL*, vol. 12, pp. 221–229, 2015.
- [14] E. Posadas, S. Bochon, M. Coca, M. C. García-González, P. A. García-Encina, and R. Muñoz, “Microalgae-based agro-industrial wastewater treatment: a preliminary screening of biodegradability,” *J. Appl. Phycol.*, vol. 26, no. 6, pp. 2335–2345, 2014.
- [15] E. Molina, J. Ferna, F.G. Acie, and Y. Chisti, “Tubular photobioreactor design for algal cultures.,” *J. Biotechnol.*, vol. 92, pp. 113–131, 2001.
- [16] E. Posadas, “Innovative algal-bacterial processes for wastewater treatment: a further step towards full scale implementation,” p. 227, 2016.
- [17] N. C. Boelee, H. Temmink, M. Janssen, C. J. N. Buisman, and R. H. Wijffels, “Balancing the organic load and light supply in symbiotic microalgal–bacterial biofilm reactors treating synthetic municipal wastewater,” *Ecol. Eng.*, vol. 64, pp. 213–221, Mar. 2014.
- [18] 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.
- [19] E. Posadas, R. Muñoz, and B. Guieysse, “Integrating nutrient removal and solid management restricts the feasibility of algal biofuel generation via wastewater treatment,” *ALGAL*, vol. 22, pp. 39–46, 2017.
- [20] R. Lebrero, A. Toledo-cervantes, R. Muñoz, and E. Foresti, “Biogas upgrading from vinasse digesters: a comparison between an anoxic biotrickling filter and an algal-bacterial photobioreactor,” no. August, 2015.
- [21] Marcogaz, 2006; Persson *et al*, 2006; Huguen and Le Saux, 2010; INN, 2010; Bailón and Hinge, 2012; BOE, 2013.
- [22] 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*, vol. 17, pp. 46–52, 2016.
- [23] C. Herrmann, N. Kalita, D. Wall, A. Xia, and J. D. Murphy, “Bioresource Technology Optimised biogas production from microalgae through co-digestion with carbon-rich co-substrates,” *Bioresour. Technol.*, vol. 214, pp. 328–337, 2016.
- [24] M. W. Beyerinck, “Culturversuche mit Zoochlorellen, Lichenengonidien und anderen niederen Algen,” *Bot. Zeitung*, vol. 47, p. 725–739, 741–754, 757–768, 781–785., 1890.
- [25] N. C. Boelee, M. Janssen, H. Temmink, L. Taparavičiute, R. Khiewwijit, Á. Jánoska, C. J. N. Buisman, and R. H. Wijffels, “The effect of harvesting on

biomass production and nutrient removal in phototrophic biofilm reactors for effluent polishing," *J. Appl. Phycol.*, vol. 26, no. 3, pp. 1439–1452, 2014.

- [26] H. Murphy, T.E., Berberoglu, "Temperature Fluctuation and Evaporative Loss Rate in an Algae Biofilm Photobioreactor," vol. 134, pp. 1–9, 2017.

7. ANEXOS

Anexo I. Parámetros diarios

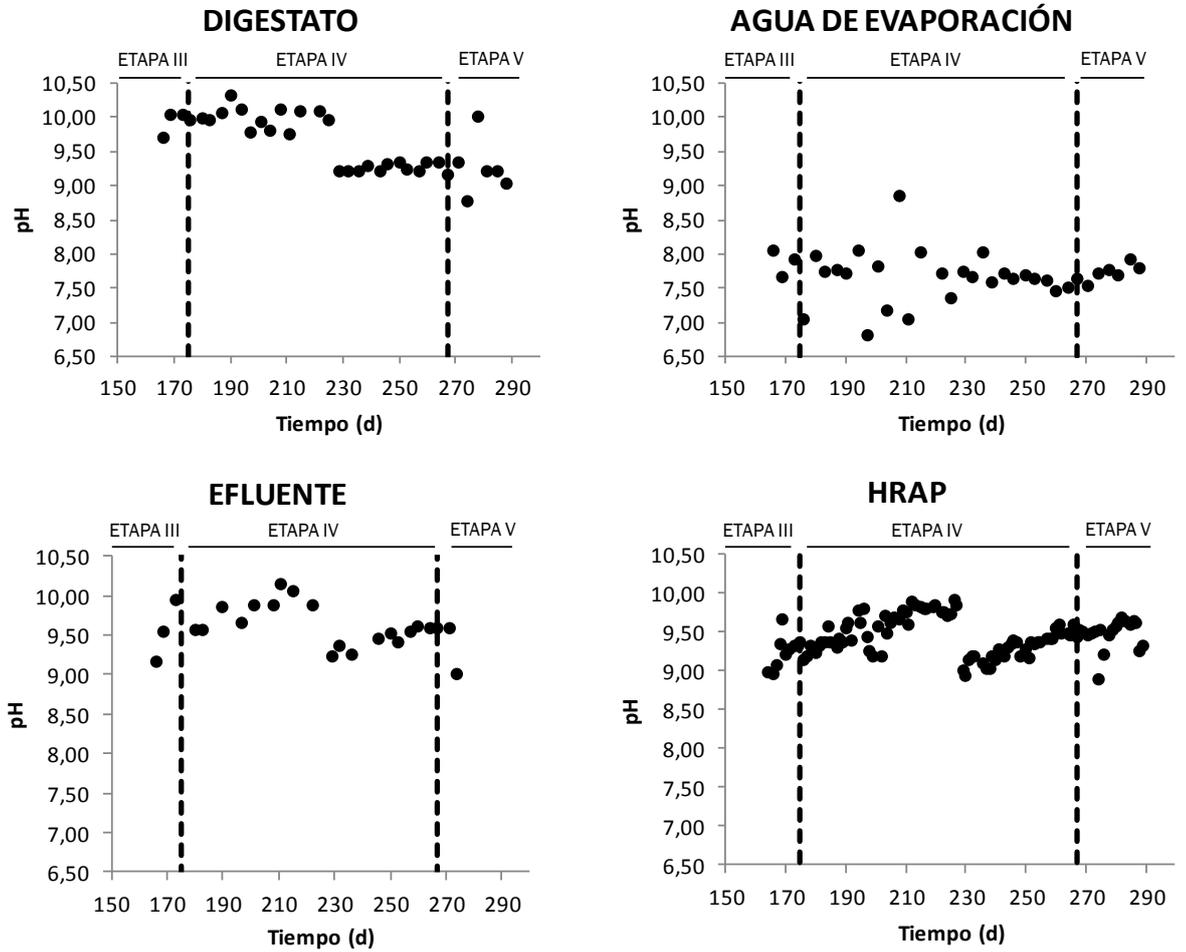


Figura A.1. Variación del pH a lo largo del periodo de investigación en las distintas corrientes y en el HRAP

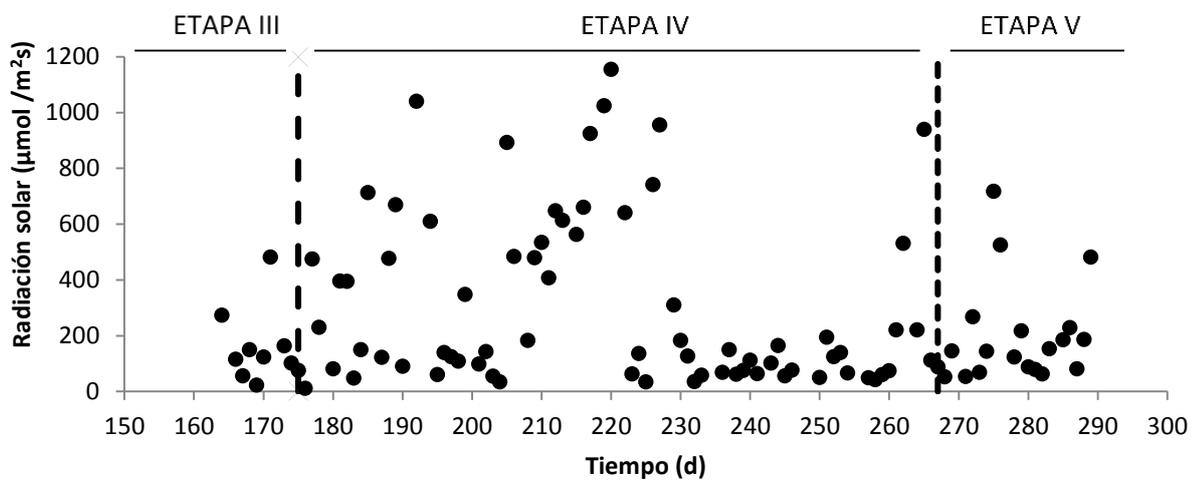


Figura A.2. Variación de la radiación solar a lo largo del periodo de investigación

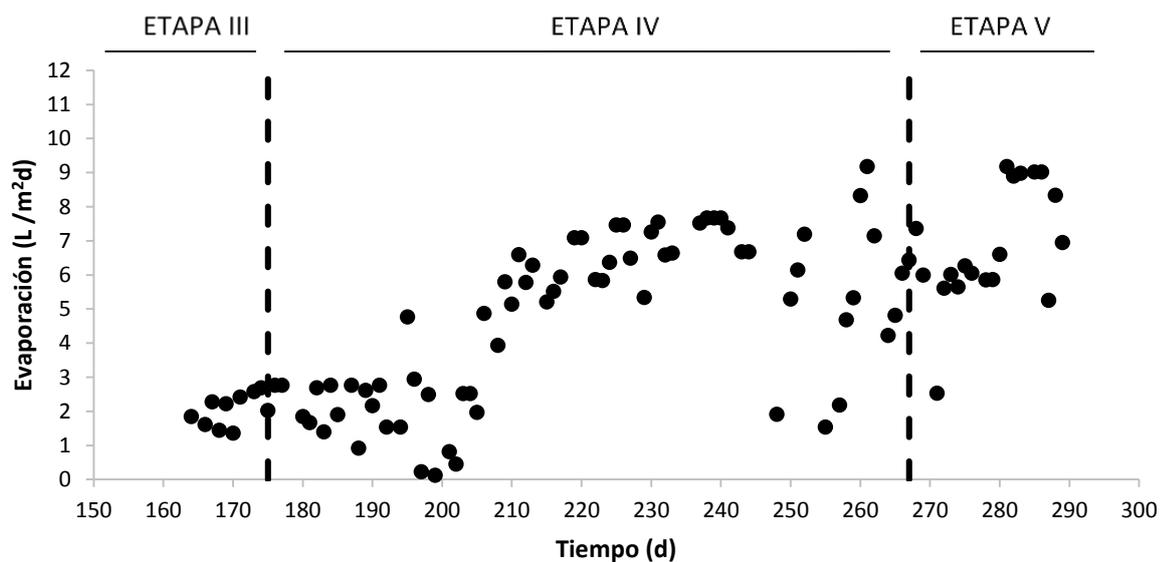


Figura A.3. Variación de la evaporación diaria en el sistema a lo largo del periodo de investigación

Anexo II. Resultados de TOC, IC y TN

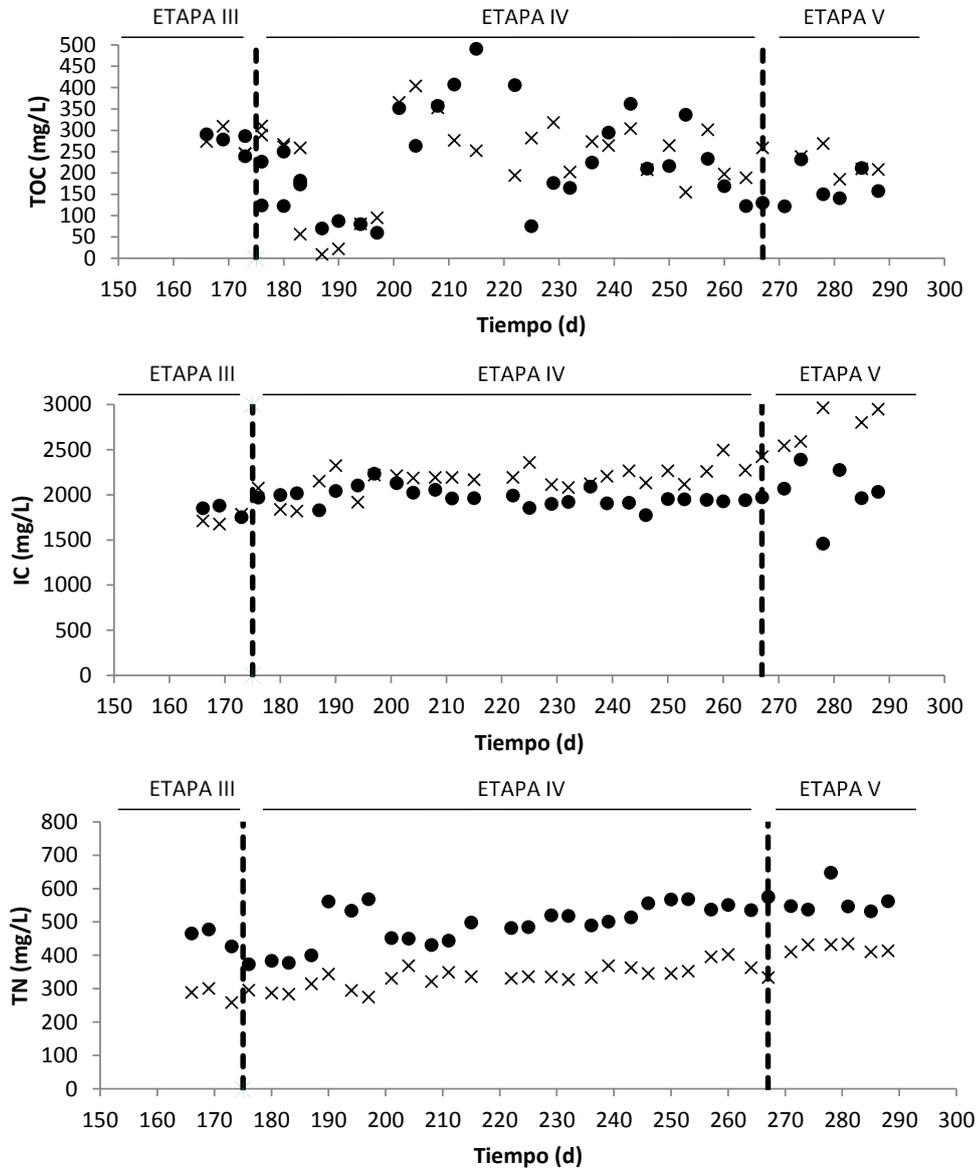


Figura A.4. Variación de la concentración de TOC, IC y TN a la entrada (●) y salida (×) del sistema a lo largo del periodo de investigación

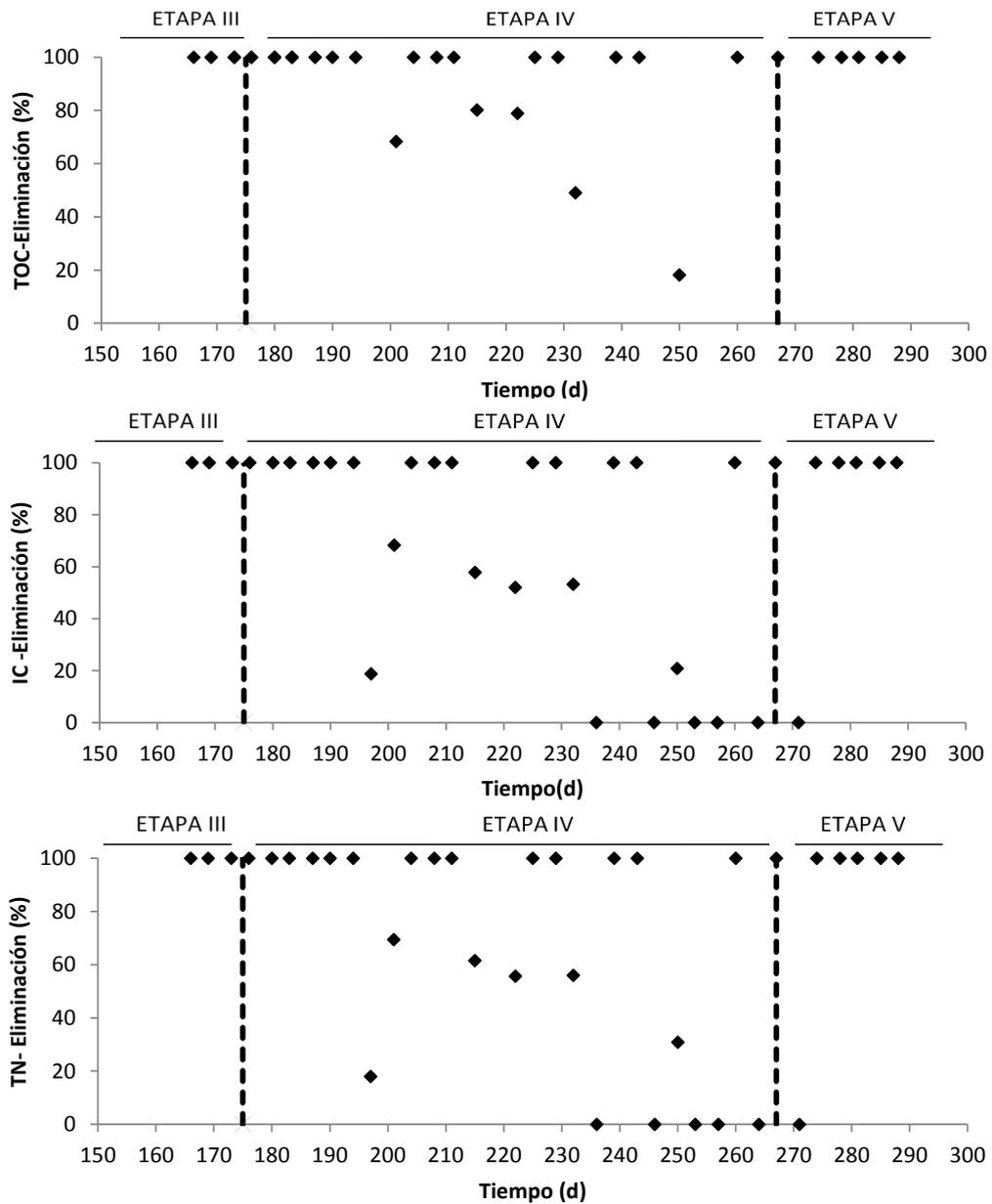


Figura A.5. Eficacias de eliminación de TOC, IC y TN en el sistema a lo largo del periodo de investigación

Anexo III. Resultados de concentración de iones disueltos

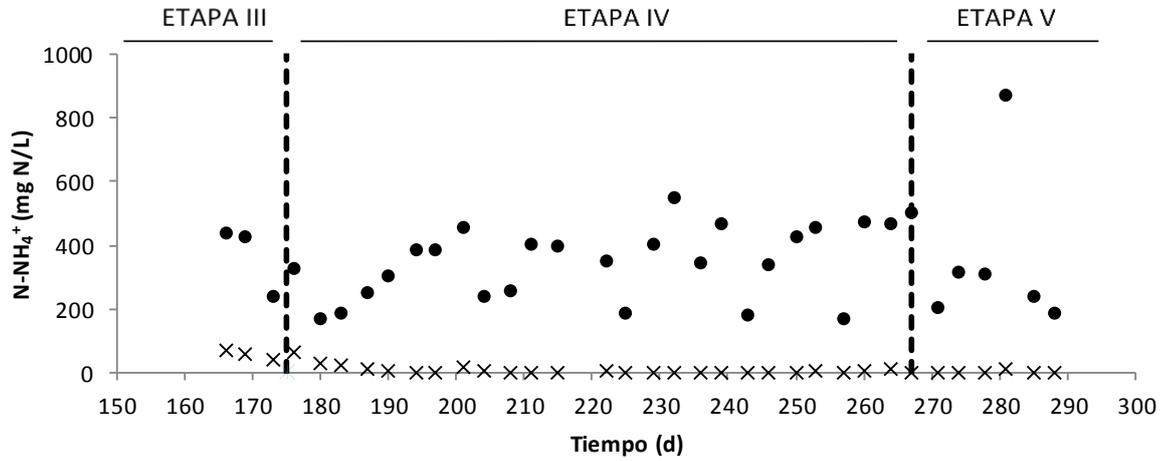


Figura A.6. Variación de la concentración de NH₄⁺ en la entrada (●) y salida (×) del sistema a lo largo del periodo de investigación

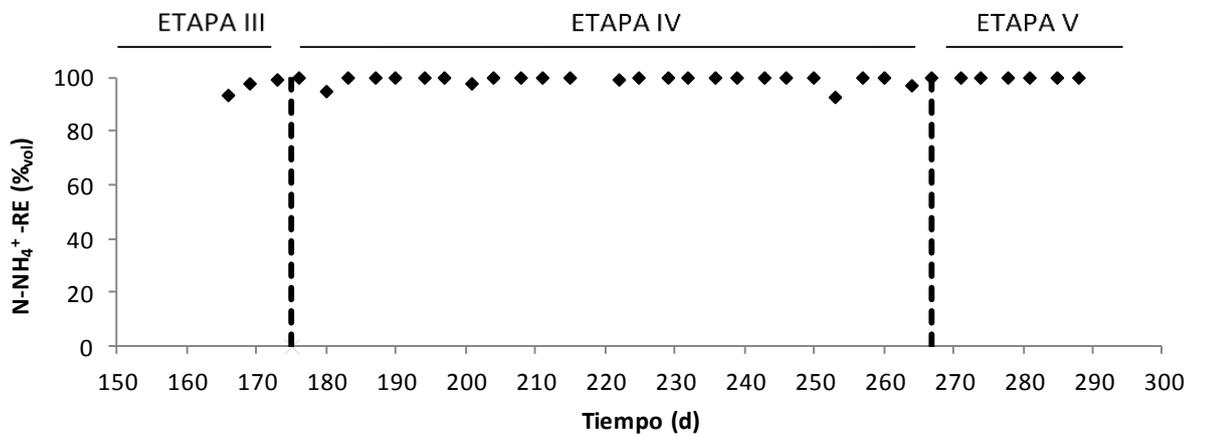


Figura A.7. Eficacia de eliminación de NH₄⁺ en el sistema

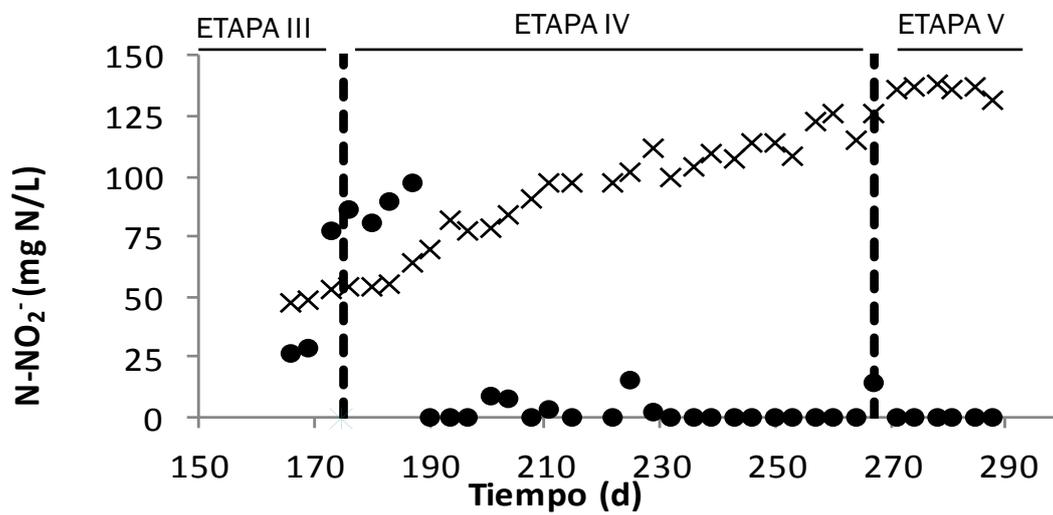
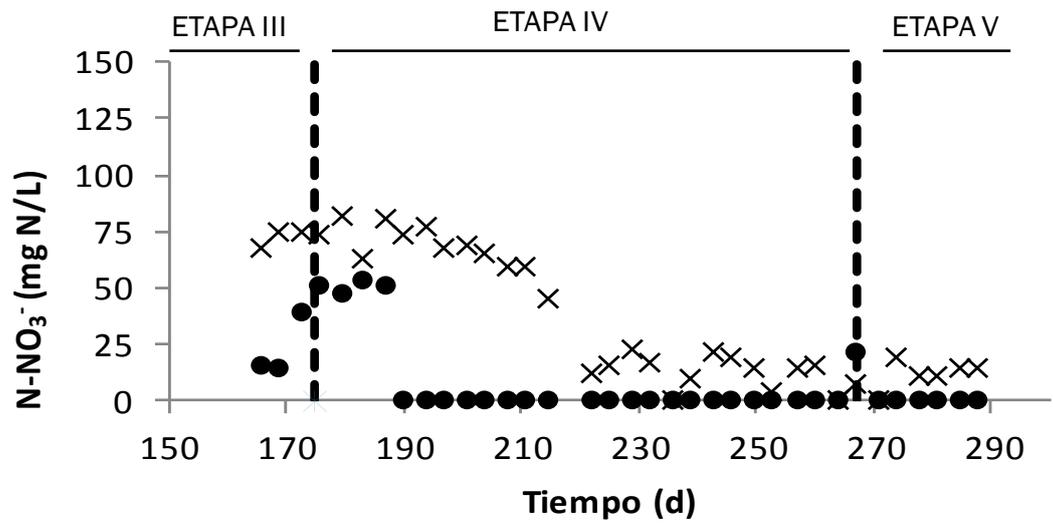


Figura A.8. Variación de la concentración de nitritos y nitratos en el sistema a lo largo del periodo de investigación

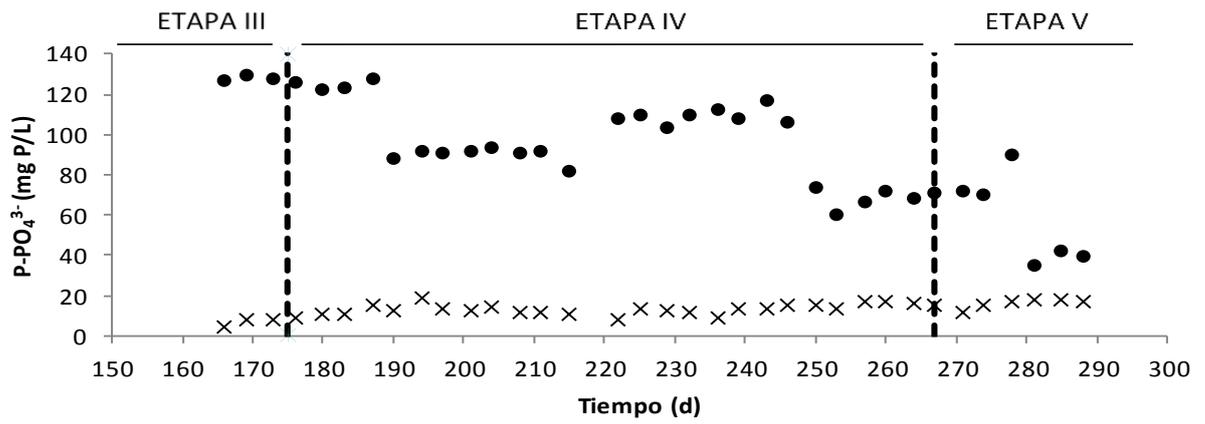


Figura A.9. Variación de la concentración de PO_4^{3-} en la entrada (●) y salida (×) del sistema a lo largo del periodo de investigación

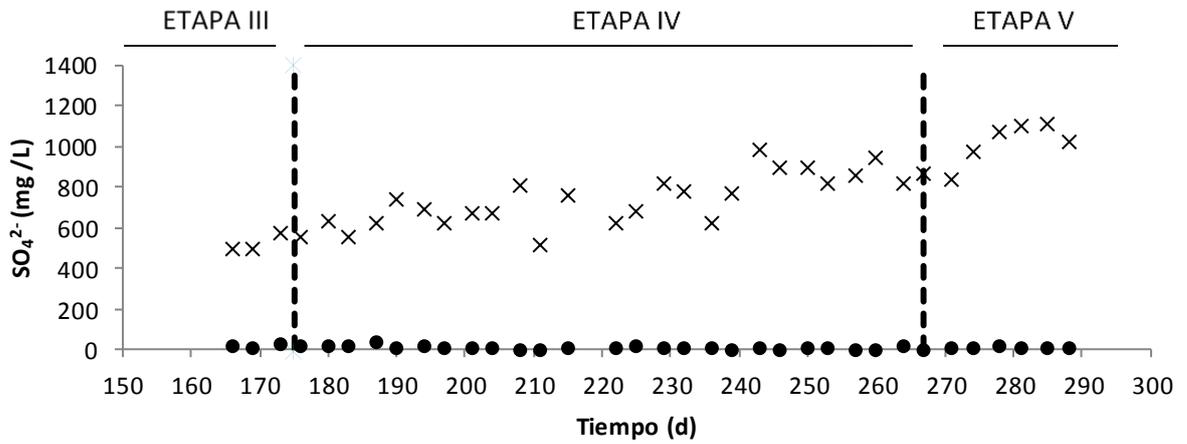


Figura A.10. Variación de la concentración de SO_4^{2-} en la entrada (●) y salida (×) del sistema a lo largo del periodo de investigación

Anexo IV. Evaluación de la concentración de TOC, IC y TN en los experimentos

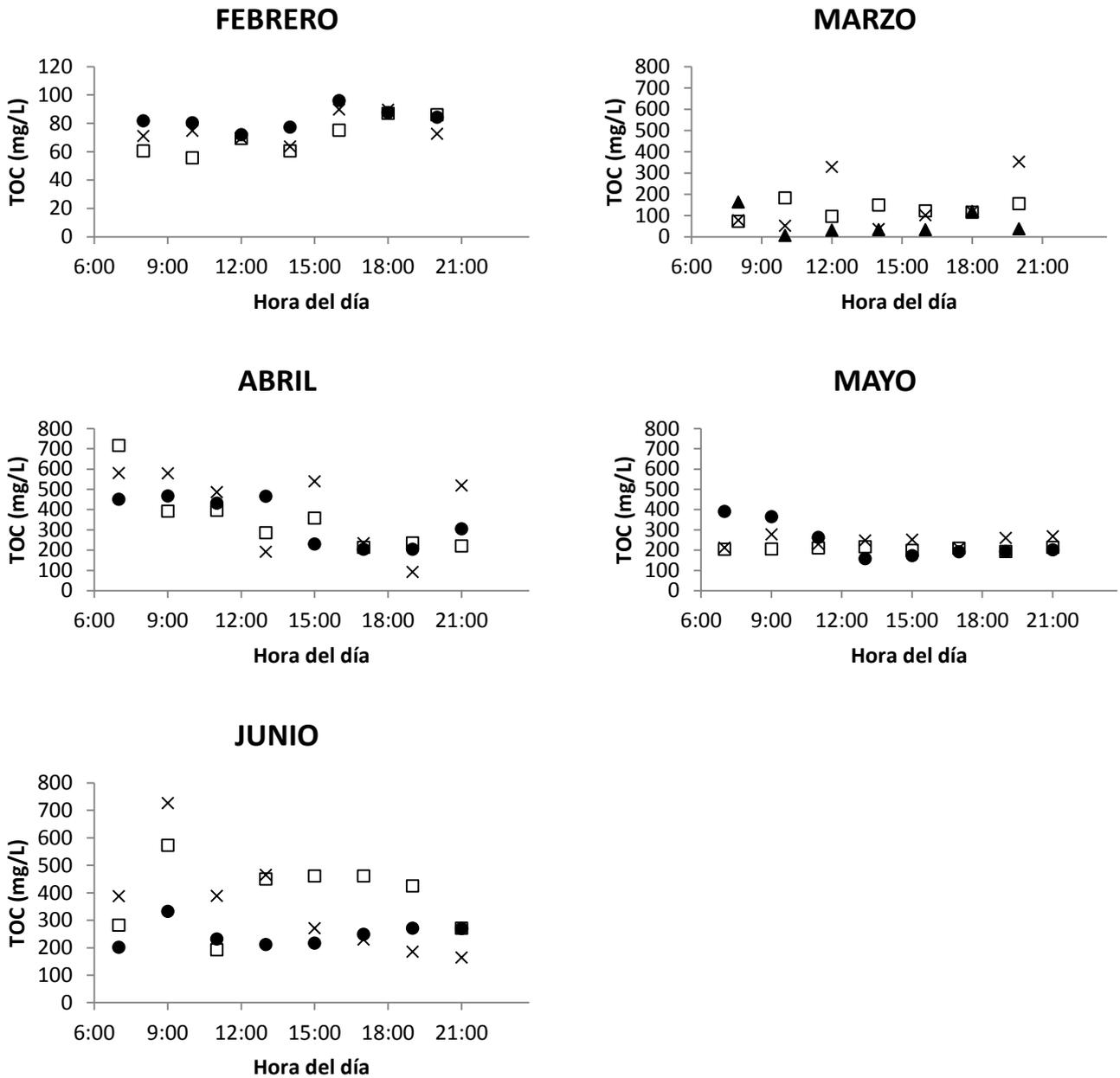


Figura A.11. Variación diaria de la concentración de TOC en el HRAP (x), AC (□) y sedimentador (●)

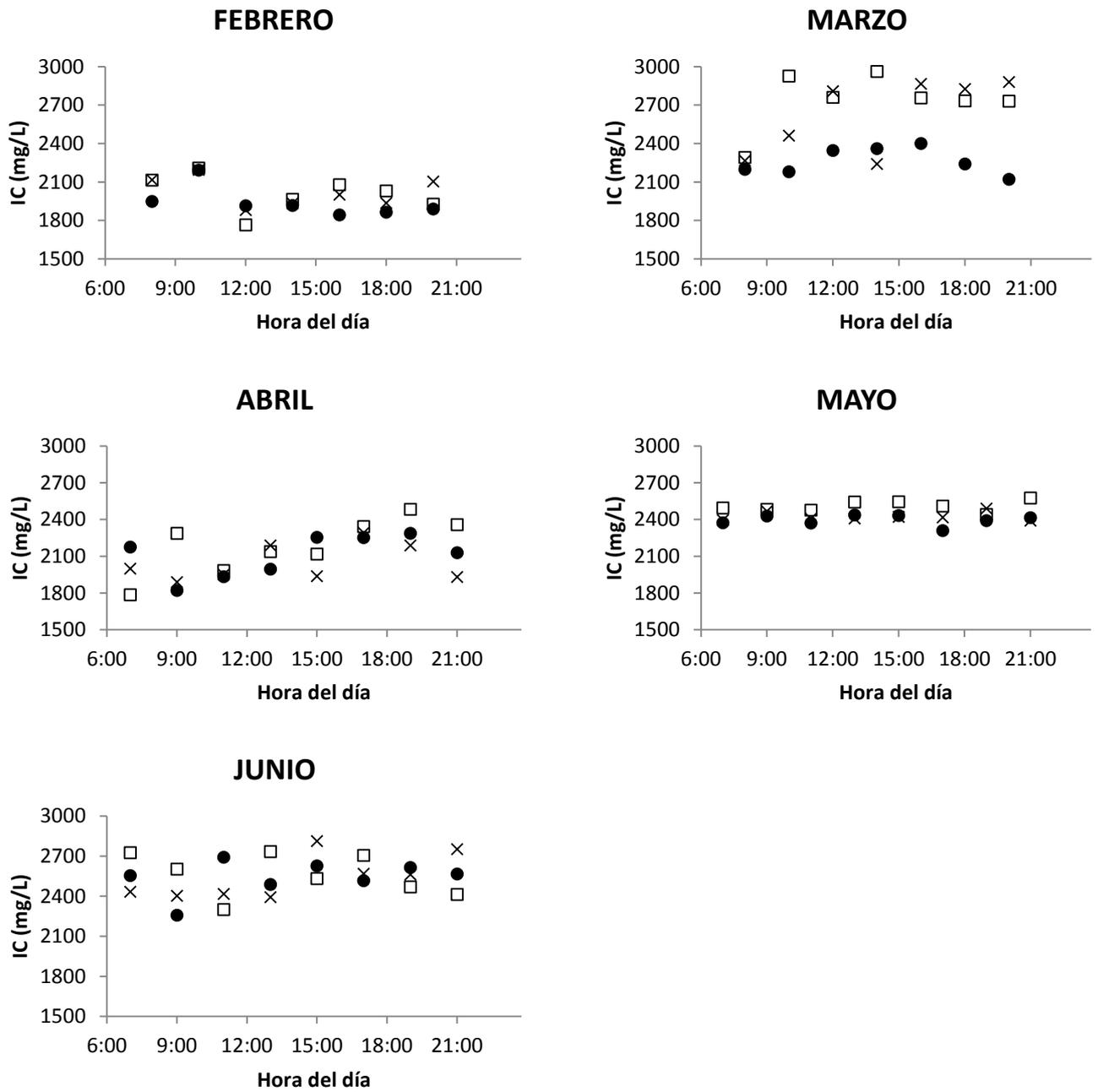


Figura A.12. Variación diaria de la concentración de IC en el HRAP (x), AC (□) y sedimentador (●)

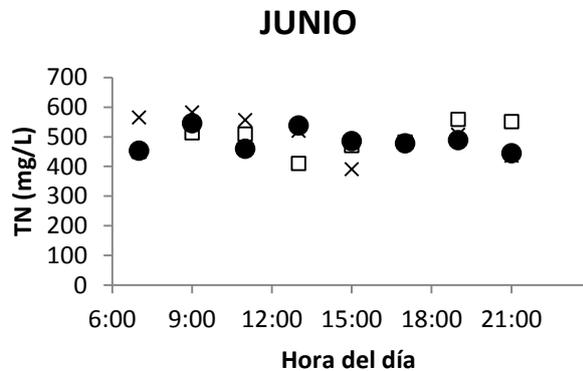
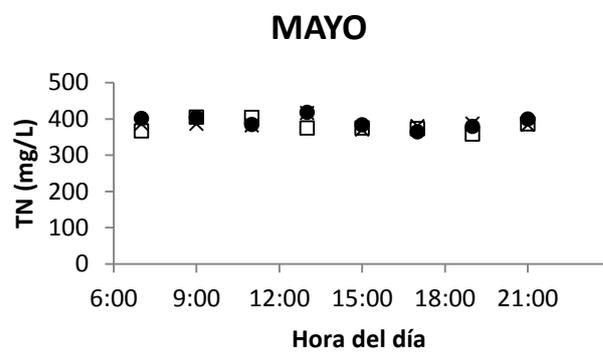
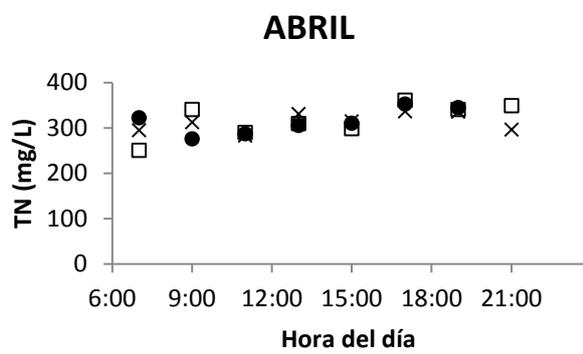
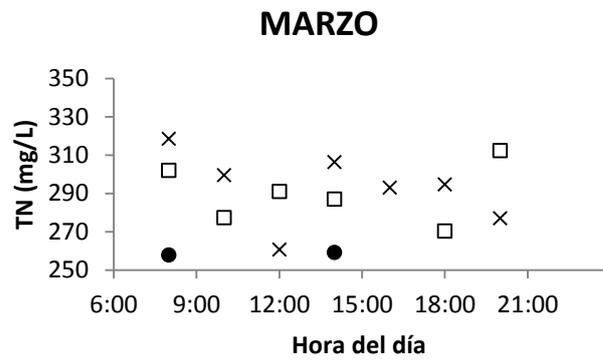
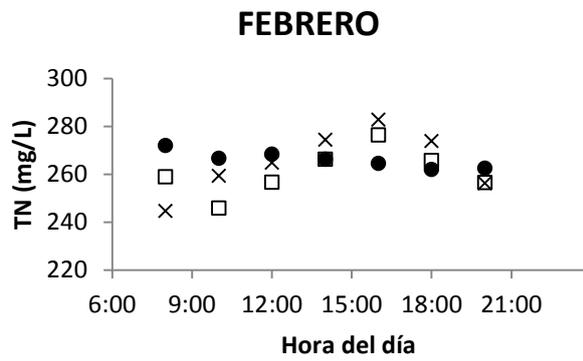


Figura A.13. Variación diaria de la concentración de TN en el HRAP (x), AC (□) y sedimentador (●)

