

Phosphorus Precipitation in Anaerobic Digestion Process

by

Nuria Martí Ortega

ISBN: 1-58112-332-9

DISSERTATION.COM



Boca Raton, Florida
USA • 2006

Phosphorus Precipitation in Anaerobic Digestion Process

Copyright © 2002 Nuria Martí Ortega
All rights reserved.

Dissertation.com
Boca Raton, Florida
USA • 2006

ISBN: 1-58112-332-9

1- INTRODUCCIÓN.	1
2- OBJETIVOS	2
3- EL PROCESO DE DIGESTIÓN ANAEROBIA	3
3.1- Introducción a la digestión anaerobia.	3
3.2- Productos finales.	3
3.3- El proceso microbiológico y bioquímico de la digestión anaerobia.	4
3.3.1- Hidrólisis	5
3.3.2- Etapa fermentativa o acidogénica	6
3.3.3- Etapa acetogénica	8
3.3.4- Etapa metanogénica	9
3.5- Influencia de los parámetros ambientales y de control	10
3.5.1- Temperatura	10
3.5.2- pH y alcalinidad	11
3.5.3- Nutrientes	12
3.5.4- Potencial redox	12
3.5.5- Tóxicos e inhibidores	12
3.5.6- Velocidad de carga orgánica y tiempo de retención	14
3.5.7- Agitación	15
3.6- Transformaciones del fósforo en los reactores anaerobios	15
3.6.1- Precipitados del fósforo	18
4- MATERIALES Y MÉTODOS.	20
4.1- Montaje experimental: Descripción de la planta piloto de digestión anaerobia	20
4.2- Métodos analíticos	22
4.2.1- Sólidos totales y volátiles	22
4.2.2- Fósforo soluble	23
4.2.3- Nitrógeno amoniacal	23
4.2.4- Demanda química de Oxígeno (DQO)	23
4.2.5- Alcalinidad parcial, total y relación de alcalinidades	23
4.2.6- Metales	24
4.2.7- Ácidos grasos volátiles	24
4.2.8- Composición del biogás	26
4.3- Procedimiento experimental	27
4.3- Cálculo de parámetros	29
4.4- Balances de materia	30
4.4.1- Balance de DQO	30
4.4.2- Balance de fósforo	30
5- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	31
5.1- Puesta en marcha y operación de la planta de DA con espesamiento conjunto de los fangos (Período octubre 03-enero 04)	31
5.1.1- Cronología de la puesta en marcha	31
5.1.2- Caracterización de la alimentación	32
5.1.3- Resultados obtenidos y discusión	32
5.2- Operación de la planta de DA con espesamiento separado de los fangos (Período febrero 04- julio 04)	39
5.2.1- Caracterización de la alimentación	40
5.2.2- Resultados obtenidos y discusión	40
5.2.3- Producción y análisis del biogás. Cálculo del balance de DQO	46
5.2.3- Estudio de la precipitación de fósforo en el digestor	48
6- CONCLUSIONES.	49
7- BIBLIOGRAFÍA.	50

1- INTRODUCCIÓN.

La recuperación del fósforo presente en las aguas residuales está cobrando día a día mayor importancia y conciencia social. Por una parte, por tratarse de un recurso limitado y por otra, por los problemas de eutrofización que su vertido causa en las aguas superficiales.

La recuperación del fósforo requiere de una primera etapa en la cual el fósforo es eliminado biológicamente del agua residual. Su eliminación química en forma de precipitado (adicionando una sal de hierro o aluminio en la línea de agua) no permitiría su posterior recuperación de forma eficiente. La eliminación se lleva a cabo mediante la aplicación de una secuencia de etapas anaerobia-aerobia necesaria para el crecimiento de las bacterias acumuladoras de polifosfatos (bacterias PAO), que son capaces de almacenar grandes cantidades de fósforo en su interior en forma de polifosfatos. El fósforo del agua residual pasa a formar parte del fango biológico obtenido en el decantador secundario y, finalmente este fango es estabilizado mediante un proceso de digestión, normalmente en condiciones anaerobias.

La digestión anaerobia, tema central de este trabajo de investigación, consiste en la degradación de la materia orgánica hasta metano y dióxido de carbono por la acción de microorganismos anaerobios. Durante la digestión se produce la muerte o lisis de gran parte de los microorganismos y por tanto, la liberación del fósforo almacenado intracelularmente en forma de polifosfatos, así como del nitrógeno y fósforo que forman parte del tejido celular. Cuando el fango procedente de la digestión es deshidratado, la corriente de deshidratación resultante presenta elevadas concentraciones de fósforo. Si esta corriente de deshidratación se recircula directamente a cabeza de planta, además de que las concentraciones de estos nutrientes se ven afectadas en el efluente de la planta, no se recupera el fósforo presente.

La alternativa que se propone es la recuperación del fósforo presente en la corriente resultante del proceso de deshidratación del fango, estabilizado mediante digestión anaerobia, en forma de estruvita. Esta estruvita se obtiene en un proceso de cristalización que consiste en la precipitación bajo condiciones controladas de un fosfato doble de amonio y magnesio hexahidratado ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$). La solubilidad de la estruvita depende del pH, la temperatura y la presencia de impurezas, por lo que es imprescindible el control de estos factores para la obtención de cristales de estruvita.

Con el fin de optimizar la recuperación del fósforo en la etapa de cristalización, se ha realizado un estudio experimental detallado del proceso de digestión anaerobia en planta piloto, teniendo en cuenta los procesos de precipitación que tienen lugar.

Durante la digestión del fango, el potasio y el magnesio que estaban asociados al polifosfato almacenado intracelularmente son liberados al medio junto a este. La combinación de estos cationes con el nitrógeno y fósforo presentes dan lugar a la formación de compuestos que precipitan en el reactor. El compuesto que precipita mayoritariamente es la estruvita (fosfato doble de magnesio y amonio) aunque también se han observado compuestos de vivianita (fosfato de hierro) y fosfato de aluminio. La precipitación de sales en los digestores debe ser minimizada ya que, además de provocar

graves problemas operacionales, provoca una disminución de la eficacia de recuperación del fósforo.

El espesamiento de los fangos antes de la digestión anaerobia es otra etapa donde puede producirse liberación del fósforo, debido a las condiciones anaerobias que se dan en el espesador. Si como en el caso que tratamos, se dispone de fango primario prefermentado y fango secundario procedente de un proceso de eliminación biológica de nutrientes, el espesamiento conjunto de ambos fangos favorece la suelta de fósforo, por parte de las bacterias PAO, debido a la disponibilidad de ácidos grasos volátiles contenidos en el fango primario. Esta situación es deseable si el objetivo es recuperar el fósforo liberado antes de la digestión de los fangos.

Con el fin de estudiar el efecto del espesado previo de ambos fangos sobre el proceso de digestión anaerobia y, más concretamente sobre el proceso de recuperación del fósforo, se operó la planta espesando los fangos conjuntamente y de forma separada. En ambos experimentos, la recuperación del fósforo se llevó a cabo empleando la corriente de deshidratación tras la digestión anaerobia de los fangos.

La puesta en marcha de reactores anaerobios es un período que requiere especial atención debido al riesgo de sobrecargas orgánicas que existe. La principal consecuencia de la sobrecarga es la acidificación del reactor que puede llegar a ser irreversible. Para evitar esta situación, la puesta en marcha suele requerir la adición de los microorganismos necesarios para realizar el proceso así como una alimentación inicial a baja velocidad de carga. En nuestro período inicial de experimentación, se estudió una situación de acidificación del reactor y se evaluaron los posibles parámetros indicativos de la inestabilidad.

La composición del biogás generado así como de los ácidos grasos volátiles son parámetros de vital importancia para el control del correcto funcionamiento de la planta de digestión anaerobia. Por ello, se han puesto a punto las técnicas cromatográficas necesarias para su análisis.

2- OBJETIVOS.

El objetivo general de este trabajo de investigación es el estudio del proceso de digestión anaerobia de fangos a escala piloto con el fin de optimizar la recuperación de fósforo de las aguas residuales.

Para la consecución de este objetivo general se plantearon los siguientes objetivos específicos:

1. Mantenimiento, seguimiento y control de la planta piloto de digestión anaerobia situada en la Depuradora del Carraixet (Alboraya).
2. Estudio de la acidificación del reactor durante la puesta en marcha de la planta piloto.
3. Comparación del espesamiento conjunto y separado de los fangos primario y secundario y de su efecto en el proceso de digestión anaerobia y en la recuperación de fósforo.
4. Puesta a punto de los métodos cromatográficos para el análisis del biogás y de los ácidos grasos volátiles generados en el proceso.

3- EL PROCESO DE DIGESTIÓN ANAEROBIA.

3.1- Introducción a la digestión anaerobia.

La digestión anaerobia es un proceso biológico degradativo en el cual, parte de la materia orgánica contenida en un sustrato es convertida en una mezcla de gases, principalmente metano y dióxido de carbono, mediante la acción de un conjunto de microorganismos en ausencia de aceptores de electrones de carácter inorgánico (O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-}).

Frente a los procesos aerobios, los tratamientos anaerobios presentan las ventajas de no necesitar aireación y de generar un biogás que puede ser recuperado y utilizado en la misma planta con finalidades energéticas, permitiendo en muchos casos la autonomía o autosuficiencia de las plantas de tratamiento. Otro aspecto muy ventajoso es que la generación de lodos es menor, por lo que también se reducen costes en el tratamiento y vertido de los fangos.

Por otra parte, la digestión anaerobia es un proceso complejo, que requiere cierto control para asegurar su correcto funcionamiento. Un ejemplo de esto, es la sensibilidad a las sobrecargas orgánicas que pueden llevar a la desestabilización del proceso. El biogás generado suele estar contaminado con diferentes componentes, que pueden complicar el manejo y aprovechamiento del mismo. Por último, los costes de implantación son altos por lo que las instalaciones de pequeño tamaño no suelen resultar rentables.

3.2- Productos finales.

Los principales productos del proceso de digestión anaerobia, trabajando en sistemas de alta carga y en mezcla completa, son el biogás y un efluente estabilizado:

Biogás:

Es una mezcla gaseosa formada, principalmente, por metano y dióxido de carbono y pequeñas proporciones de otros gases, como H_2S , H_2 , NH_3 , etc. La composición o riqueza del biogás depende del material digerido y del funcionamiento del proceso. En la Tabla 1 se muestran valores medios de composición del biogás en función del sustrato utilizado.

Efluente:

Es el otro producto resultante de la degradación anaerobia y se puede decir que es la mezcla del influente estabilizado y la biomasa microbiana producida. Para un mismo residuo, el tipo de reactor y los parámetros de operación empleados determinan la calidad del lodo digerido en cuanto al nivel de contaminación y de organismos patógenos. Como ya se ha comentado, durante el proceso anaerobio parte de la materia orgánica se transforma en metano, por lo que el contenido en materia orgánica es menor que en el influente.

Componente	Residuos agrícolas	Lodos de depuradora	Residuos industriales	Gas de vertedero
Metano	50-80%	50-80%	50-70%	45-65%
Dióxido de carbono	30-50%	20-50%	30-50%	34-55%
Agua	Saturado	Saturado	Saturado	Saturado
Hidrógeno	0-2%	0-5%	0-2%	0-1%
Sulfuro de hidrógeno	100-700 ppm	0-1%	0-8%	0.5-100 ppm
Amoníaco	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas
Monóxido de carbono	0-1%	0-1%	0-1%	Trazas
Nitrógeno	0-1%	0-3%	0-1%	0-20%
Oxígeno	0-1%	0-1%	0-1%	0-5%
Compuestos orgánicos	Trazas	Trazas	Trazas	5 ppm (terpenos, esteroides,...)

Tabla 3.1. Componentes del biogás en función del sustrato utilizado. (Coombs 1990)

3.3- El proceso microbiológico y bioquímico de la digestión anaerobia.

La digestión anaerobia es un proceso muy complejo tanto por el número de reacciones bioquímicas que tienen lugar como por la cantidad de microorganismos involucrados en ellas. De hecho, muchas de estas reacciones ocurren de forma simultánea.

Los estudios bioquímicos y microbiológicos realizados hasta ahora, dividen el proceso de descomposición anaerobia de la materia orgánica en cuatro fases o procesos:

- Hidrólisis
- Etapa fermentativa o acidogénica
- Etapa acetogénica
- Etapa metanogénica

La primera fase es la hidrólisis de partículas y moléculas complejas (proteínas, hidratos de carbono y lípidos) que son hidrolizadas por enzimas extracelulares producidas por los microorganismos *acidogénicos* o *fermentativos*. Como resultado se producen compuestos solubles más sencillos (aminoácidos, azúcares y ácidos grasos de cadena larga) que son fermentados por las bacterias *acidogénicas* dando lugar, principalmente, a ácidos grasos de cadena corta, alcoholes, hidrógeno, dióxido de carbono y otros productos intermedios. Los ácidos grasos de cadena corta son transformados en ácido acético, hidrógeno y dióxido de carbono, mediante la acción de los microorganismos *acetogénicos*. Por último, los microorganismos *metanogénicos* producen metano a partir de acético, H₂ y CO₂.

En la Figura 3.1 se muestra esquemáticamente las distintas fases del proceso de digestión anaerobia, los microorganismos que intervienen en cada una de ellas y los productos intermedios generados.

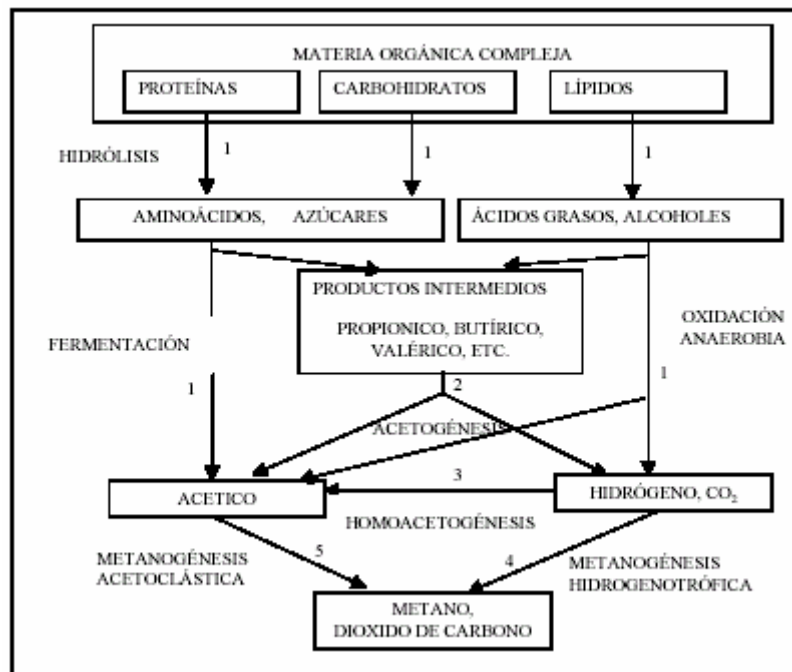


Figura 3.1. Esquema de reacciones de la digestión anaerobia de materiales poliméricos (Pavlosthatis y Giraldo-Gómez, 1991). Los números indican la población bacteriana responsable de cada proceso: 1: bacterias fermentativas; 2: bacterias acetogénicas que producen hidrógeno; 3: bacterias homoacetogénicas; 4: bacterias metanogénicas hidrogenotróficas; 5: bacterias metanogénicas acetoclásticas.

3.3.1- Hidrólisis

La hidrólisis de la materia orgánica polimérica a compuestos solubles o monómeros es el paso inicial para la degradación anaerobia de sustratos orgánicos complejos, ya que los microorganismos únicamente pueden utilizar materia orgánica soluble que pueda atravesar su pared celular. Por tanto, es el proceso de hidrólisis el que proporciona sustratos orgánicos para la digestión anaerobia. Como ya se ha comentado, la hidrólisis de estas moléculas complejas es llevada a cabo por la acción de enzimas extracelulares producidas por los microorganismos hidrolíticos.

La etapa hidrolítica puede ser el proceso limitante de la velocidad global del proceso sobre todo cuando se tratan residuos con alto contenido en sólidos (Pavlosthatis y Giraldo Gómez, 1991). Además, la hidrólisis depende de la temperatura del proceso, del tiempo de retención hidráulico, de la composición del sustrato (porcentaje de lignina, carbohidratos, proteínas y grasas), del tamaño de partículas, del pH, de la concentración de NH_4^+ y de la concentración de los productos de la hidrólisis (Speece, 1983).

Cualquier sustrato se compone de tres tipos básicos de macromoléculas: hidratos de carbono, proteínas y lípidos:

Las **proteínas** constituyen un sustrato muy importante en el proceso de digestión anaerobia ya que además de ser fuente de carbono y energía, los aminoácidos derivados de su hidrólisis tienen un elevado valor nutricional. Las proteínas son hidrolizadas en

péptidos y aminoácidos por la acción de enzimas proteolíticas llamadas proteasas. Parte de estos aminoácidos son utilizados directamente en la síntesis de nuevo material celular y el resto son degradados a ácidos grasos volátiles, dióxido de carbono, hidrógeno, amonio y sulfuro en posteriores etapas del proceso.

La degradación de los *lípidos* en ambientes anaerobios comienza con la ruptura de las grasas por la acción de enzimas hidrolíticas denominadas lipasas produciendo ácidos grasos de cadena larga y glicerol.

La velocidad de degradación de los *materiales lignocelulósicos*, compuestos principalmente por lignina, celulosa y hemicelulosa, es tan lenta que suele ser la etapa limitante del proceso de hidrólisis y por tanto, de la degradación anaerobia de determinados sustratos. Esto es debido a que la lignina es muy resistente a la degradación por parte de los microorganismos anaerobios, afectando también a la biodegradabilidad de la celulosa, de la hemicelulosa y de otros hidratos de carbono. Los principales productos de la hidrólisis de la celulosa son celobiasa y glucosa, mientras que la hemicelulosa produce pentosas, hexosas y ácidos urónicos.

3.3.2- Etapa fermentativa o acidogénica.

Durante esta etapa tiene lugar la fermentación de las moléculas orgánicas solubles en compuestos que puedan ser utilizados directamente por las bacterias metanogénicas (acético, fórmico, H_2), y compuestos orgánicos más reducidos (propiónico, butírico, valérico, láctico y etanol principalmente) que tienen que ser oxidados por bacterias acetogénicas en la siguiente etapa del proceso.

Fermentación de carbohidratos solubles.

La principal ruta metabólica de degradación de glucosa para formar ácidos orgánicos es la de Embden-Meyerhof (Figura 3.2) que tiene como principal intermediario el piruvato.

La fermentación de azúcares se realiza por diversos tipos de microorganismos. En función de cada organismo, la ruta metabólica y los productos finales son diferentes. Los principales microorganismos asociados a la degradación de la glucosa son del género *Clostridium* y convierten la glucosa en butírico, acético, CO_2 y H_2 . La glucosa se convierte en piruvato mediante la ruta Embden-Meyerhof, y el piruvato se desdobra a Acetil-CoA y CO_2 . El Acetil-CoA se reduce en los productos de fermentación empleando como transportador de electrones el NADH derivado de las reacciones glucolíticas de la ruta Embden-Meyerhof.

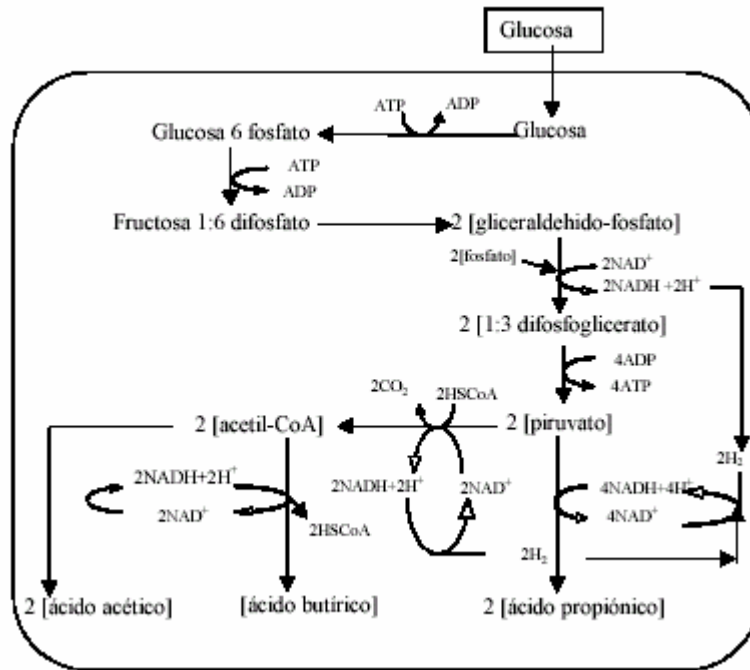


Figura 3.2. Simplificación de la ruta metabólica de Embden-Meyerhof de degradación de la glucosa de por las bacterias acidogénicas.

Fermentación de aminoácidos

Los principales productos de la fermentación de aminoácidos y de otras moléculas hidrogenadas son ácidos grasos de cadena corta, succínico, aminovalérico y H_2 . La fermentación de aminoácidos se considera un proceso rápido y que, en general, no limita la velocidad de degradación de compuestos proteicos.

Las bacterias proteolíticas que mayoritariamente se han identificado, pertenecen al género *Clostridium*, aunque otras especies tales como *Peptococcus* y *Bacteroides* también están presentes.

Los productos finales de la oxidación son NH_3 , CO_2 y un ácido carboxílico con un átomo de carbono menos que el aminoácido oxidado (n-butírico y ácido isobutírico, isovalérico, caproico, sulfuro de hidrógeno, metilcaptano, cadaverina, putrescina, etc, según el aminoácido del que proceda)

Oxidación anaerobia de ácidos grasos de cadena larga

Los ácidos grasos de cadena larga son oxidados a ácidos grasos de cadena corta por el mecanismo de β -oxidación. Los ácidos grasos libres son introducidos en la célula a través de la pared celular y una vez en su interior, son transformados en el correspondiente tio-éster-CoA. La β -oxidación es un ciclo en espiral que va liberando un acetyl-CoA en cada bucle, produciendo, principalmente ácido acético.

En condiciones anaerobias, este mecanismo es termodinámicamente desfavorable y muy dependiente de la presión parcial del hidrógeno, por lo que es de gran importancia la acción simbiótica de los microorganismos consumidores de hidrógeno para que se pueda producir.

3.3.3- Etapa acetogénica.

Mientras que algunos productos de la fermentación pueden ser metabolizados directamente por los organismos metanogénicos (H_2 y acético), otros (etanol, ácidos grasos volátiles como valerato, butirato, propionato, etc y algunos compuestos aromáticos) deben ser transformados en productos más sencillos, acetato y H_2 , a través de las bacterias acetogénicas. Representantes de los microorganismos acetogénicos son *Syntrophomonas wolfei* y *Syntrophobacter wolini*.

Desde el punto de vista termodinámico, estas reacciones no son posibles porque en condiciones estándar (pH=7, T=25°C, P=1 atm), presentan energías libres de reacción positivas, tal y como se muestra en la Tabla 3.2.

Reacciones acetogénicas	$\Delta G^{o'}$ (KJ)
Etanol y láctico	
$Etanol + H_2O \rightarrow Acetato + H^+ + 2H_2$	+9,6
$Lactato^{-1} + 2H_2O \rightarrow Acetato^{-1} + H^+ + 2H_2 + HCO_3^{-}$	-4,2
Ácidos Grasos	
$Acetato^{-1} + 4H_2O \rightarrow H^+ + 4H_2 + 2HCO_3^{-}$	+104,6
$Propionato^{-1} + 3H_2O \rightarrow Acetato^{-1} + HCO_3^{-} + H^+ + 3H_2$	+76,1
$Butirato^{-1} + 2H_2O \rightarrow 2Acetato^{-1} + H^+ + 2H_2$	+48,1
$Valerato^{-1} + 3H_2O \rightarrow 3Acetato^{-1} + 2H^+ + 4H_2$	+96,2
Aminoácidos	
$Alanina + 3H_2O \rightarrow Acetato^{-1} + HCO_3^{-} + NH_4^+ + H^+ + 2H_2$	+7,5
$Aspartato^{-1} + 4H_2O \rightarrow Acetato^{-1} + 2HCO_3^{-} + NH_4^+ + H^+ + 2H_2$	-14,0
$Leucina + 3H_2O \rightarrow isovalerato^{-1} + HCO_3^{-} + NH_4^+ + H^+ + 2H_2$	+4,2
$Glutamato^{-1} + 4H_2O \rightarrow propionato^{-1} + 2HCO_3^{-} + NH_4^+ + H^+ + 2H_2$	-5,8
$Glutamato^{-1} + 7H_2O \rightarrow acetato^{-1} + 3HCO_3^{-} + NH_4^+ + 3H^+ + 5H_2$	+70,3

Tabla 3.2. Reacciones acetogénicas que ocurren en los sistemas anaerobios.

Sin embargo, a presiones parciales de H_2 bajas (del orden de 10^{-4} - 10^{-5} atm), estas reacciones pasan a ser termodinámicamente favorables y la variación de energía libre es suficiente para permitir la síntesis de ATP y el crecimiento bacteriano. Por tanto, el principal inhibidor de la acetogénesis, cuya acumulación provoca la rápida acumulación de sustratos, es la acumulación de hidrógeno molecular. Un tipo especial de microorganismos acetogénicos, son los llamados *homoacetogénicos*. Este tipo de bacterias son capaces de crecer heterotróficamente en presencia de azúcares o compuestos monocarbonados (como la mezcla H_2/CO_2) produciendo como único producto acetato. Al contrario que las bacterias acetogénicas, éstas no producen hidrógeno como resultado de su metabolismo, sino que lo consumen como sustrato. Según se ha estudiado, el resultado neto del metabolismo homoacetogénico permite mantener bajas presiones parciales del hidrógeno y, por tanto, permite la actividad de las bacterias acidogénicas y acetogénicas. Como veremos a continuación, las bacterias

metanogénicas hidrogenotróficas también consumen H₂ ayudando así al mantenimiento de presiones parciales bajas del H₂. Los principales microorganismos homoacetogénicos que han sido aislados son *Acetobacterium woodii* o *Clostridium aceticum*.

3.3.4- Etapa metanogénica.

Los microorganismos metanogénicos completan el proceso de digestión anaerobia mediante la formación de metano a partir de sustratos monocarbonados o con dos átomos de carbono unidos por un enlace covalente: acetato, H₂/CO₂, formato, metanol y algunas metilaminas. Los organismos metanogénicos se clasifican dentro del dominio *Archaea* y tienen características comunes que los diferencian del resto de procariontes. Un ejemplo es que todos ellos poseen varias coenzimas especiales, siendo la coenzima M, la que participa en el paso final de la formación del metano.

Se pueden establecer dos grandes grupos de microorganismos, en función del sustrato principal que metabolizan: *hidrogenotróficos*, que consumen H₂/CO₂ y fórmico y *acetoclásticos*, que consumen acetato, metanol y algunas aminas. Las principales reacciones metanogénicas se recogen en la Tabla 3.3.

Se ha demostrado que un 70% del metano producido en los reactores anaerobios se forma a partir del acetato a pesar de que, mientras todos los organismos metanogénicos son capaces de utilizar el H₂ como aceptor de electrones, sólo dos géneros pueden utilizar acetato. Los dos géneros que tienen especies acetotróficas son *Methanosarcina* y *Methanotherix*.

<i>Reacciones hidrogenotróficas</i>	$\Delta G^{\circ}(\text{KJ})$
$4\text{H}_2 + \text{H}^+ + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{Acetato} + 4\text{H}_2\text{O}$	-104.6
$4\text{H}_2 + 4\text{S}^{\circ} \rightarrow 4\text{HS}^- + 4\text{H}^+$	-112
$4\text{H}_2 + 2\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	-135.6
$4\text{H}_2 + 4\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-151.9
$4\text{H}_2 + 4 \text{ fumarato} \rightarrow 4 \text{ succinato}$	-344.6
$4\text{H}_2 + \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	-599.6
<i>Interconversión formato-hidrógeno</i>	
$\text{H}_2 + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{formato} + \text{H}_2\text{O}$	-1.3
<i>Metanogénesis acetoclástica</i>	
$\text{Acetato} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{CH}_4$	-31.0
<i>Metanogénesis a partir de otros sustratos</i>	
<i>Fórmico</i>	
$4\text{HCOOH} \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	
<i>Metanol</i>	
$4\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	
<i>Trimetil-amina</i>	
$4(\text{CH}_3)_3\text{N} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 9\text{CH}_4 + 3\text{CO}_2 + 4\text{NH}_3$	
<i>Dimetil-amina</i>	
$2(\text{CH}_3)_2\text{NH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3$	
<i>Monometil-amina</i>	
$4(\text{CH}_3)\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 4\text{NH}_3$	

Tabla 3.3. Principales reacciones metanogénicas

3.5- Influencia de los parámetros ambientales y de control

3.5.1- Temperatura.

La velocidad de reacción de los procesos biológicos depende de la velocidad de crecimiento de los microorganismos involucrados que a su vez, dependen de la temperatura. A medida que aumenta la temperatura, aumenta la velocidad de crecimiento de los microorganismos y se acelera el proceso de digestión dando lugar a mayores producciones de biogás.

La temperatura de operación del digester, está considerada uno de los principales parámetros de diseño, debido a la gran influencia de este factor en la velocidad de digestión anaerobia. Variaciones bruscas de temperatura en el digester pueden provocar la desestabilización del proceso. Por ello, para garantizar una temperatura homogénea en el digester, es imprescindible un sistema adecuado de agitación y un controlador de temperatura.

Existen tres rangos de temperatura en los que pueden trabajar los microorganismos anaerobios: **psicrofílico** (por debajo de 25°C), **mesofílico** (entre 25 y 45°C) y **termofílico** (entre 45 y 65°C), siendo la velocidad máxima específica de crecimiento (μ_{max}) mayor conforme aumenta el rango de temperaturas. Dentro de cada rango de temperatura, existe un intervalo para el cual dicho parámetro se hace máximo, determinando así la temperatura de trabajo óptima en cada uno de los rangos posibles de operación. (Figura 3.3)

Hasta el momento, el rango psicrofílico ha sido poco estudiado y, en general, se plantea como poco viable debido al gran tamaño del reactor necesario. Sin embargo, presenta menores problemas de estabilidad que en los otros rangos de operación.

El régimen mesofílico de operación es el más utilizado a pesar de que en la actualidad se está utilizando cada vez más el rango termofílico para conseguir una mayor velocidad del proceso (lo que significa un aumento en la eliminación de materia orgánica y en la producción de biogás) y una mejor eliminación de organismos patógenos. Sin embargo, el régimen termofílico suele ser más inestable a cualquier cambio de las condiciones de operación y presenta además mayores problemas de inhibición del proceso por la mayor toxicidad de determinados compuestos a elevadas temperaturas, como el nitrógeno amoniacal o los ácidos grasos de cadena larga.

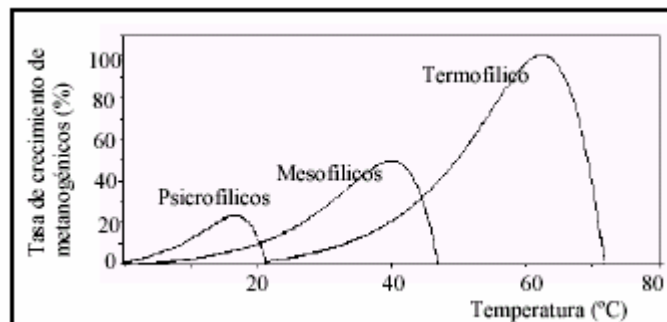


Figura 3.3. Dependencia de la constante de crecimiento de la temperatura.

Una técnica interesante es la combinación de dos fases de digestión, una primera termofílica de elevada carga orgánica y una segunda mesofílica con menor carga. Con este sistema se aprovechan las ventajas del sistema termofílico pero se reducen los problemas de inestabilidad.

La temperatura del proceso actúa también sobre aspectos físico-químicos del mismo. La solubilidad de los gases generados desciende al aumentar la temperatura, favoreciéndose la transferencia líquido-gas. Esto supone un efecto positivo para el caso de gases tales como NH_3 , H_2 y H_2S , dada su toxicidad sobre el crecimiento de los microorganismos anaerobios. Una posible desventaja de este fenómeno es que el descenso de la solubilidad del CO_2 provocaría un aumento del pH, lo que generaría, en fangos de elevada concentración de amonio, posibles situaciones de inhibición por NH_3 . Por otra parte, la solubilidad de la mayoría de las sales aumenta con la temperatura de manera que la materia orgánica es más accesible para los microorganismos aumentando así la velocidad del proceso. Por último, la viscosidad de sólidos y semisólidos disminuye al aumentar la temperatura lo que implica menores necesidades de agitación.

3.5.2- pH y alcalinidad.

Los diferentes grupos bacterianos presentes en el proceso de digestión anaerobia presentan unos niveles de actividad óptimos en torno a la neutralidad entre los siguientes valores:

- Fermentativos: entre 7.2 y 7.4
- Acetogénicos: entre 7.0 y 7.2
- Metanogénicos: entre 6.5 y 7.5

Para que el proceso se desarrolle satisfactoriamente, el pH no debe bajar de 6 ni subir de 8. El valor del pH en el digestor no sólo determina la producción de biogás sino también su composición. Una de las consecuencias de que se produzca un descenso del pH a valores inferiores a 6 es que el biogás generado es muy pobre en metano y, por tanto, tiene menores cualidades energéticas.

El pH es una de las variables utilizadas en el diagnóstico de los sistemas anaerobios (aunque no se considera una buena variable de control por ser demasiado lenta) ya que muchos fenómenos tienen influencia sobre el mismo. Un ejemplo de ello, son las situaciones de *acidificación* de un reactor anaerobio provocadas por desequilibrios en la producción y consumo de ácidos grasos volátiles. La acumulación de éstos provoca un descenso en el pH que será más o menos acusada en función de la alcalinidad del medio.

Por otra parte, el pH afecta a los diferentes equilibrios químicos existentes en el medio, pudiendo desplazarlos hacia la formación de un determinado componente que tenga influencia en el proceso. Este es el caso de los equilibrios ácido-base del amoníaco y del ácido acético: Al aumentar el pH se favorece la formación de amoníaco que, en elevadas concentraciones, es inhibidor del crecimiento microbiano y a pH bajos se genera mayoritariamente la forma no ionizada del ácido acético, que inhibe el mecanismo de degradación del propionato.

La alcalinidad es una medida de la capacidad tampón del medio. En el rango de pH del proceso de digestión anaerobia, el principal equilibrio que controla la alcalinidad es el del dióxido de carbono/bicarbonato. Estudios previos han demostrado que valores de la alcalinidad del bicarbonato por encima de 2500 mg/l, aseguran un buen control del pH y una adecuada estabilidad del sistema.

3.5.3- Nutrientes.

Una de las ventajas de los procesos de digestión anaerobia, frente a los procesos aerobios, es su baja necesidad de nutrientes derivada de los bajos índices de producción de biomasa que presentan los microorganismos anaerobios. Los principales nutrientes necesarios para el crecimiento de los microorganismos son el carbono, el nitrógeno y el fósforo, y una serie de elementos minerales como S, K, Na, Ca, Mg y Fe que deben de estar presentes a nivel de trazas. Diversos autores han estudiado la relación necesaria entre los nutrientes mayoritarios considerando una relación C:N entre 15-30:1 y C:P de 75-113:1 (Speece, 1987).

Para el caso de fangos de EDAR, todos estos nutrientes suelen estar presentes en las cantidades requeridas.

3.5.4- Potencial redox.

Conviene mantener el valor del potencial redox por debajo de -300mV o -330 mV para asegurar el ambiente fuertemente reductor que las bacterias metanogénicas necesitan para su óptima actividad.

3.5.5- Tóxicos e inhibidores.

El proceso de digestión anaerobia es inhibido por la presencia de tóxicos en el sistema. Estas sustancias pueden ser subproductos de la actividad metabólica de los microorganismos anaerobios o pueden formar parte del influente. Experimentalmente se ha comprobado que la magnitud del efecto tóxico de una sustancia puede ser reducido significativamente por aclimatación de la población de microorganismos al tóxico. Por otra parte, muchas de estas sustancias a bajas concentraciones pueden ser estimuladoras del proceso.

Ácidos grasos volátiles

La concentración de ácidos grasos volátiles, productos intermedios mayoritarios del proceso anaerobio, es uno de los parámetros que más eficazmente pueden indicar la evolución del proceso. De hecho, este parámetro es uno de los más utilizados en los sistemas de control debido a su rápida respuesta ante variaciones del sistema. Un ejemplo de ello, es la acumulación de ácidos grasos volátiles que tiene lugar en el sistema cuando la velocidad de degradación de éstos, por parte de las bacterias responsables, disminuye por alguna causa adversa. Por tanto, un aumento en la concentración de ácidos volátiles en el sistema, siempre significa una desestabilización del proceso y, en consecuencia, una disminución de la producción de biogás.

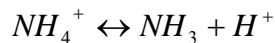
Hidrógeno

El hidrógeno es también un compuesto intermedio importante del proceso anaerobio. Su acumulación en el medio, tal y como se vio en el apartado 2.3.3, provoca la inhibición de la acetogénesis y, consecuentemente, la acumulación de ácidos grasos volátiles con más de dos átomos de carbono.

Nitrógeno amoniacal

Durante el proceso anaerobio, el nitrógeno orgánico es hidrolizado dando lugar a formas amoniacales. Aunque el nitrógeno amoniacal es un nutriente importante para el crecimiento bacteriano, una concentración excesiva puede limitar su crecimiento.

El nitrógeno amoniacal es la suma del ión amonio (NH_4^+) y del amoníaco (NH_3). Ambas especies se encuentran en equilibrio químico, y la concentración relativa de cada una depende del pH, tal y como indica la ecuación de equilibrio:



De las dos especies, la que parece inhibir el proceso es el amoníaco libre ya que se ha comprobado experimentalmente que el efecto inhibitorio por amonio aumenta a pH alcalinos. Además del pH, la cantidad de amoníaco libre depende de la concentración del sustrato, de la relación C/N, de la capacidad tamponadora del medio y de la temperatura de digestión. Obviamente, aquellos residuos que contengan mayores proporciones de proteínas u otros compuestos nitrogenados son los que presentan más problemas de inhibición por amonio.

Sulfatos y Sulfuros

La presencia de elevadas concentraciones de sulfato en el sustrato puede producir la inhibición del proceso anaerobio, especialmente de la metanogénesis. En presencia de sulfatos, las bacterias metanogénicas compiten con las sulfato-reductoras por los mismos sustratos (acetato e hidrógeno), mostrando éstas últimas ventajas termodinámicas y cinéticas sobre las primeras. El resultado de esta competición determinará la proporción de sulfhídrico y metano en el biogás producido.

El sulfuro es también un inhibidor para muchos grupos bacterianos. En general, los metanogénicos son más sensibles que los acidogénicos y acetogénicos, comenzando a ser tóxica una concentración de 50 mg/l si los microorganismos metanogénicos no están aclimatados a los sulfuros. Parece que la forma tóxica es la no ionizada, por lo que la inhibición se favorece a pH bajos y a bajas temperaturas.

Por tanto, la inhibición tiene dos etapas, la primera debida a la competición por el sustrato entre los microorganismos metanogénicos y sulfato-reductores y la segunda es una inhibición directa del crecimiento metanogénico por la presencia de sulfuros solubles.

Cationes y metales pesados.

Los cationes de metales alcalinos y alcalino-térreos tienen un efecto estimulador de la actividad de las bacterias a bajas concentraciones. A partir de un nivel de concentración, pueden proporcionar toxicidad provocando una disminución de la velocidad de crecimiento.

La toxicidad de los cationes aumenta con el peso molecular, por lo que los metales pesados son los que provocan toxicidad a menor concentración. El orden de toxicidad de los metales pesados es $Ni > Cu > Cr(IV) \approx Cr(III) > Pb > Zn$.

Los niveles de inhibición varían mucho en función de varios factores. Si la introducción del catión en el reactor se produce de forma gradual, los microorganismos pueden aclimatarse y el efecto tóxico es menor. La presencia de sulfuros también disminuye la inhibición debido a la precipitación de éstos con los metales pesados, pudiendo llegar a tolerarse elevadas concentraciones de metales pesados en estos casos.

Cuando se presentan combinaciones de estos cationes, el efecto que se produce es más complejo. Algunos actúan antagonicamente, reduciendo la toxicidad, y otros actúan sinérgicamente aumentándola.

En el caso de aguas residuales industriales las elevadas concentraciones de metales suelen ser la causa de la ineficacia del proceso anaerobio.

Otros inhibidores.

Debido a que la etapa de fermentación metánica tiene etapas realizadas por microorganismos estrictamente anaerobios, es obvio que el oxígeno es un tóxico más del proceso. Parece que concentraciones del orden de $1\mu g/l$ son inhibitoras.

También podemos señalar como inhibidores del proceso: el pH, determinadas sustancias orgánicas como ácidos grasos de cadena larga y alcoholes, en elevadas concentraciones, y la presencia de desinfectantes y antibióticos.

3.5.6-Velocidad de carga orgánica y tiempo de retención.

El tiempo de retención, junto con la velocidad de carga orgánica determinada por el tipo de sustrato, son los principales parámetros de diseño, definiendo el volumen del digestor.

En los sistemas de mezcla completa, el *tiempo de retención hidráulico* (TRH) coincide con el celular, por lo que el tiempo de retención deberá ser suficientemente largo como para asegurar el crecimiento de la población bacteriana. Al aumentar el TRH, aumenta el grado de materia orgánica degradada así como la producción de metano, aunque este último valor comenzará a disminuir una vez alcanzado el óptimo. El tiempo de retención usual en el rango mesofílico para lodos de depuradora está entre 15 y 20 días, aunque este valor depende mucho del tipo de reactor utilizado.

La *velocidad de carga orgánica* (VCO) es la cantidad de materia orgánica introducida diariamente en el reactor por unidad de volumen, siendo directamente dependiente de la concentración de sustrato y del tiempo de retención fijado. En ausencia de inhibidores, altas cargas orgánicas proporcionan altas producciones volumétricas de biogás aunque también aumenta el riesgo de sobrecargas puntuales que conllevan a la acidificación del reactor.

3.5.7- Agitación

La experiencia ha demostrado que una adecuada mezcla del contenido del digestor es esencial y persigue los siguientes objetivos, descritos por Noone, 1990:

- Poner en contacto el sustrato fresco con la población bacteriana y eliminar los metabolitos producidos por los microorganismos metanogénicos al favorecer la salida de los gases.
- Proporcionar una densidad uniforme de población bacteriana.
- Prevenir la formación de espumas y la sedimentación en el reactor.
- Prevenir la formación de espacios muertos que reducirían el volumen efectivo del reactor y la formación de caminos preferenciales
- Eliminar la estratificación térmica, manteniendo una temperatura uniforme en todo el reactor.

El sistema de agitación puede ser mecánico, hidráulico y neumático. La velocidad de agitación debe ser suficientemente fuerte para asegurar una correcta homogeneización pero sin romper los agregados bacterianos.

3.6- Transformaciones del fósforo en los reactores anaerobios.

Tal y como se ha comentado en la introducción, durante el proceso de digestión anaerobia de fango procedente de una planta de eliminación biológica de fósforo (proceso EBPR), todo el fósforo acumulado en el interior de las bacterias PAO en forma de polifosfatos y casi todo el fósforo que forma parte del tejido celular es liberado. A su vez, el magnesio y el potasio que estaban asociados al polifosfato almacenado también son liberados al medio junto con éste.

Diversos experimentos han estudiado las relaciones Mg/P y K/P que se obtienen en un proceso de digestión anaerobia de fango secundario de un proceso EBPR. Los valores que se han encontrado en la bibliografía se recogen en la siguiente tabla:

g Mg / g P	g K / g P	Referencia
	0.25-0.34	Nyberg et al., 1994
0.26	0.3	Wentzel et al., 1992
0.3	0.21	Rickard et al., 1992
0.259	0.328	Jardin et al., 1996
0.26		Pöpel et al., 1993

Tabla 3.4. Relaciones de liberación de Mg y K asociadas a la suelta de fósforo durante la DA.

Tras su liberación, sólo el K permanece en forma soluble, por lo que la medida de la concentración de K soluble en el medio es una buena forma de estimar el fósforo liberado. Calculando el balance de K y a partir de él, el de fósforo, se ha demostrado experimentalmente que sólo una parte del fósforo liberado permanece en forma soluble. La diferencia entre el fósforo liberado y el soluble se atribuye, principalmente, a mecanismos de precipitación química en el digestor al ser superados los productos de solubilidades de distintas sales inorgánicas.

Wild et al. (1997) desarrollaron un modelo considerando estos procesos de precipitación química con el fin de predecir la concentración de fósforo en el sobrenadante de la digestión anaerobia. Para ello, estudiaron la evolución del fósforo total, del fósforo soluble y de los iones metálicos Ca^{+2} , Mg^{+2} y K^{+} en el digestor, bajo distintas condiciones experimentales de alimentación:

- a) con fango secundario del proceso EBPR
- b) con fango secundario del proceso EBPR con un mayor contenido de fósforo
- c) con una mezcla de fango primario y secundario de EBPR
- d) con una mezcla de fango secundario de EBP y fango primario prefermentado.

Los resultados de este estudio demostraron que la presencia de fango primario disminuía la concentración de fósforo total y soluble debido a:

- el efecto de dilución que tenía lugar por la menor concentración de fósforo en el fango primario.
- El aporte extra de Ca^{+2} que favorecía la precipitación de fosfato cálcico.

El modelo que desarrollaron, aplicable en estado estacionario, separa los procesos de liberación y fijación del fósforo durante la digestión anaerobia en dos etapas consecutivas, tal y como se muestra en la figura 4 siguiente:

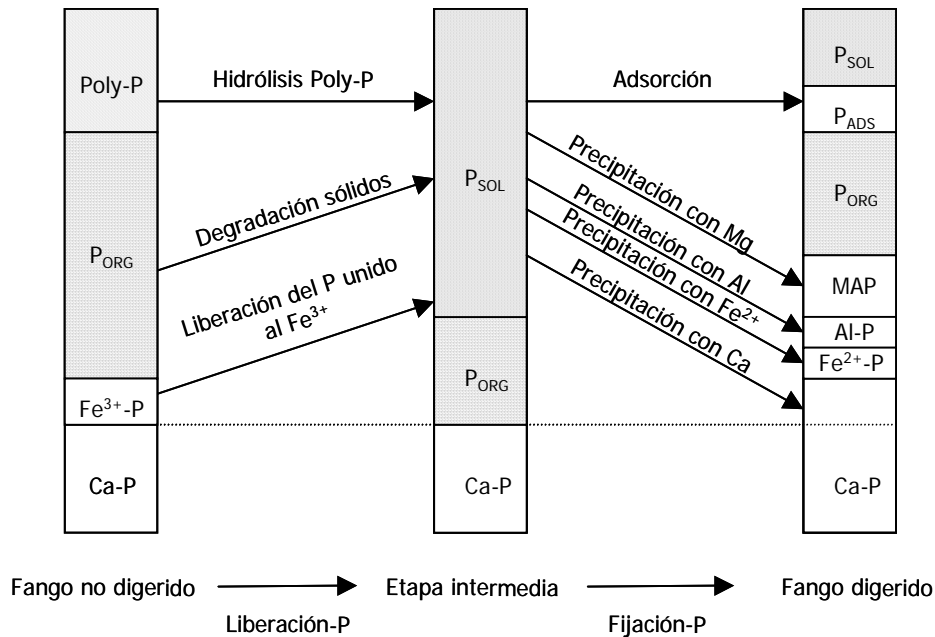


Figura 3.4. Procesos de liberación y fijación de fósforo durante la digestión anaerobia

La etapa de liberación del fósforo incluye todos los procesos en los que se genera fósforo soluble (ortofosfato):

- Hidrólisis de todo el polifosfato intracelular.
- Degradación de gran parte del fósforo orgánico contenido en el tejido celular.
- Liberación del fósforo unido al Fe^{+3} , al pasar de Fe^{+3} a Fe^{+2} debido a las fuertes condiciones reductoras del medio.

Observamos que el fósforo unido al calcio no sufre ninguna transformación debido a su alta estabilidad en forma de hidroxiapatita (HAP). En esta etapa, se calcula la máxima concentración de ortofosfato, ya que se asume que no tiene lugar ningún proceso de fijación del fósforo.

En la etapa de fijación de fósforo se incluyen por un lado, la adsorción de parte del fósforo soluble (proceso que todavía no está suficientemente estudiado) y, por otro, la precipitación del fósforo con los siguientes iones:

- Magnesio: dando lugar a estruvita o MAP, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- Aluminio: variscita, $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Hierro (II): vivianita, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
- Calcio: fosfato de calcio amorfo. Dentro de los precipitados con calcio, la hidroxiapatita (HAP) es el más estable pero, al no alcanzarse su equilibrio en el proceso, no se espera su formación sino la de compuestos de naturaleza amorfa.

Para calcular la cantidad de fósforo precipitada, el modelo asume:

- La formación de la estruvita está gobernada por el equilibrio químico.
- La formación de precipitados de fosfato cálcico es un proceso cinético.
- La formación de precipitados de fosfatos de aluminio depende de la cantidad de aluminio disuelto en el medio, es decir, de la mayor o menor degradación de las zeolitas.

3.6.1- Precipitados del fósforo.

De todas las formas del fósforo en las aguas residuales, sólo el ortofosfato es susceptible de formar precipitados químicos. Los posibles precipitados que pueden formarse se pueden agrupar en fosfatos de magnesio, fosfatos de calcio, fosfatos de hierro y aluminio y carbonatos de calcio. A continuación se hará un breve resumen de las especies más importantes:

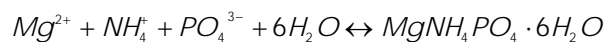
Fosfatos de Magnesio.

A partir de una solución que contenga magnesio, amonio y fosfato, las especies que pueden formarse son cuatro:

- estruvita ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$)
- hidrogenofosfato magnésico trihidratado o newberyita ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$)
- fosfato de trimagnesio en dos estados de hidratación ($Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$) (bobierrita) y ($Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$).

De ellos, la **estruvita**, es junto con el fosfato de calcio, la forma más importante de precipitación del fósforo disuelto durante la digestión del fango procedente de un sistema de tratamiento con eliminación biológica de fósforo. La consecuencia directa de la formación de estruvita en una planta de tratamiento es la aparición de problemas operacionales por obturación de tuberías.

La estruvita es un sólido blanco cristalino formado por amonio, magnesio y fosfato en concentraciones molares iguales. La reacción de formación es la siguiente:



Se caracteriza por tener una estructura ortoromboédrica y por una precipitación en dos etapas: una primera de formación de los núcleos de precipitación seguida de otra de crecimiento de los cristales hasta alcanzar el equilibrio. La solubilidad de la estruvita depende del pH, la temperatura y la presencia de impurezas como el calcio.

Para determinar su precipitación se puede asumir el equilibrio, precipitando la sal cuando las concentraciones de Mg^{2+} , PO_4^{3-} y NH_4^+ superan el producto de solubilidad. Existen algunos modelos de predicción de formación estruvita basados en el equilibrio químico (Lowenthal et al., 1994; Musvoto et al., 2000)

Fosfatos de Calcio

A partir de una solución que contenga calcio y fósforo se pueden formar los siguientes precipitados:

- hidroxiapatita (HAP, $Ca_5(PO_4)_3OH$)
- fosfato de tricalcio o whitlockita (TCP, $Ca_3(PO_4)_2$)
- fosfato de octacalcio (OCP, $Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$)
- monenita (DCP, $CaHPO_4$)
- fosfato dicálcico dihidratado o brushita (DCPD, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$)

La forma más estable termodinámicamente es la **hidroxiapatita (HAP)** aunque existen una serie de precursores del HAP, como son el **fosfato de calcio amorfo (ACP)**, el OCP y el DCPD que acaban transformándose en HAP. Se ha demostrado experimentalmente que esta precipitación sigue la ley de Ostwald y, por tanto, se forman primero los precursores menos estables para dar lugar posteriormente a la formación de las especies más estables termodinámicamente. El DCPD es el precipitado que se forma en primer lugar.

La presencia de iones Mg^{+2} estabiliza el fosfato cálcico, inhibiendo la formación de los siguientes precipitados. Igualmente, el elevado pH y la elevada fuerza iónica también estabilizan el ACP, por lo que normalmente es más habitual encontrar este precipitado en los fangos de digestión y no la HAP.

Fosfatos de Hierro y Aluminio

En función del estado de oxidación del hierro se han identificado dos posibles precipitados:

- El fosfato de hierro (II) ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$) o **vivianita**, es el más habitual de los precipitados de hierro en el proceso de digestión anaerobia, debido a las fuertes condiciones reductoras del medio.
- El fosfato de hierro (III) ($FePO_4$) o **estrenigita** es el precipitado que se puede dar en condiciones aerobias, en las cuales la práctica totalidad del hierro se encuentra bajo la forma oxidada de Fe^{3+}

También se puede formar un precipitado con aluminio llamado variscita, ($AlPO_4 \cdot 2H_2O$).

Carbonatos de Calcio.

A partir del $CaCO_3$ se pueden formar calcita, aragonita y vaterita. En las condiciones del proceso de digestión anaerobia, la única especie de las tres que puede permanecer de forma estable es la **calcita**. La presencia de magnesio, hierro y fosfatos afectan negativamente a la estabilidad del compuesto ya que disminuyen la velocidad de precipitación y aumentan su solubilidad.

Otras Sales

Otras sales que se pueden formar son carbonatos de magnesio y carbonatos dobles de calcio y magnesio.

- carbonatos de magnesio: existen dos formas posibles magnesita ($MgCO_3$) y nesquehonita ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$).
- carbonatos dobles de calcio y magnesio: en la naturaleza se encuentran dos carbonatos dobles de calcio y magnesio: la dolomita ($CaMg(CO_3)_2$) y la huntita ($Mg_3Ca(CO_3)_4$). Todavía no se conocen con exactitud las condiciones bajo las

cuales precipitan cada uno se ellos. De momento, los intentos de precipitar dolomita bajo condiciones atmosféricas no han tenido éxitos.

Otros precipitados que pueden formarse son hidróxidos de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, brucita). No son importantes en el caso de la digestión anaerobia porque sólo se forman a pH superiores a los existentes en el proceso.

4- MATERIALES Y MÉTODOS.

4.1- Montaje experimental: Descripción de la planta piloto de digestión anaerobia.

Se diseñó y construyó una planta piloto de digestión anaerobia a escala semi-industrial con un volumen máximo de reacción de 156 litros. El diseño del reactor permite trabajar a otros volúmenes con el fin de poder modificar o bien el tiempo de retención, o bien el caudal de alimento según la producción de fangos de las plantas piloto. El material utilizado para las distintas unidades y conducciones es polipropileno.

La planta piloto de digestión anaerobia ha funcionado durante todo el período experimental en régimen continuo. Las unidades principales que forman la planta piloto se detallan a continuación:

1. **Espesador del fango influente:** Actúa como sistema de espesado del fango secundario y como sistema de mezclado de ambos fangos cuando se realizan los experimentos con espesamiento conjunto de fangos primario y secundario. Tiene una capacidad de 42.9 litros y cuenta con una rasqueta que gira a 1 rpm. Las corrientes de salida del espesador son dos: el sobrenadante, que rebosa por el vertedero y es recogido en un bidón para su posterior análisis, y el fango espesado que entra al reactor mediante una bomba peristáltica temporizada.
2. **Digestor primario:** Tiene forma cilíndrica y, como ya se ha comentado, su diseño permite una gran flexibilidad operacional del proceso, ya que dispone de 5 salidas del efluente en función del volumen de trabajo que se fije. Tiene una altura total de 1 m y un diámetro de 0.5 m. Dispone de:
 - **Sistema de homogeneización:** La agitación se realiza con una bomba de marca tecnopress de 50 Hz, 0.50 C.V y 2850 rpm. Según se ha visto en el apartado 3.5.7, la velocidad de agitación en el proceso juega un papel importante. Debe ser suficientemente alta para producir una completa homogeneización pero nunca tan alta como para romper los agregados bacterianos. La mayoría de los autores utilizan ciclos alternativos de agitación y parada, lo cual permite velocidades mayores de mezcla. En nuestro caso, dada la elevada velocidad de agitación de la bomba, ha sido temporizada de manera que se conecta 5 minutos cada 2 horas.



Figura 4.1. Fotografía de la planta piloto de digestión anaerobia

- **Sistema de calefacción:** El reactor cuenta con 3 mantas calefactoras eléctricas a lo largo de la altura del reactor, conectándose las necesarias en función del volumen de trabajo del digestor. La temperatura del reactor se controla mediante 3 sondas conectadas a un termostato, de forma que al bajar la temperatura por debajo de la señal de consigna, se pone en marcha el sistema. Durante el experimento la temperatura se ha fijado una temperatura de 35 °C ya que se trabaja en el rango mesofílico.
- **Sondas de redox, pH y temperatura:** Con el fin de medir la evolución del potencial redox, el pH y la temperatura, se diseñó y construyó un sistema porta-sondas a través del cual circulaba el fango contenido en el digestor. El sistema pensado inicialmente, no permitía ni el correcto mantenimiento y calibración de las sondas ni tampoco un registro en continuo de los datos. Con este sistema, la adquisición de datos se realiza de forma continua en un PC con un programa que permite obtener datos horarios de las diferentes variables medidas así como gráficos diarios de las mismas.
- **Medidor de biogás:** Para medir la producción de gas se utilizó inicialmente un contador volumétrico de gas húmedo que consistía en un sistema de vasos comunicantes. Este sistema fue descartado ya que sólo proporciona resultados fiables para producciones bajas de biogás. En su lugar se adquirió un contador de gas seco de membrana, modelo Gallus 2000. El contador mide el biogás producido en el reactor, así como el que, en menor proporción, se genera en el digestor secundario. Este valor también queda registrado en el ordenador ya que el contador permite el envío de señales eléctricas cada 10 litros de gas contabilizados.

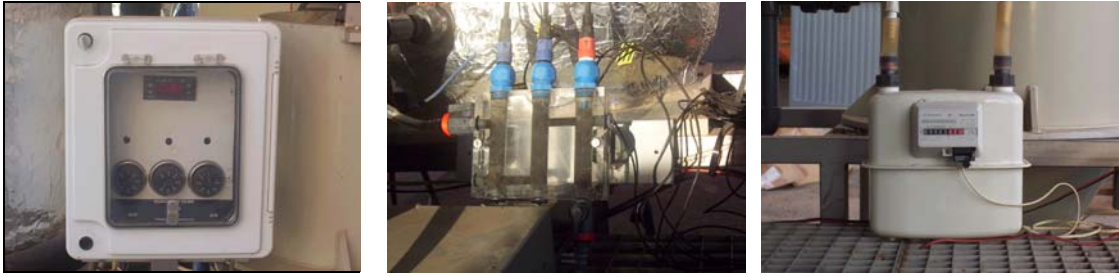


Figura 4.2. Termostatos, sondas de pH, redox y temperatura, contador de biogás.

- 3. Digestor secundario:** Una vez superado el tiempo de retención celular, el fango digerido continua hasta el digestor secundario, también llamado depósito tampón, donde termina su tratamiento. El fango es recogido en continuo en un bidón situado a la salida del depósito. La salida cuenta con un codo que actúa como cierre hidráulico del sistema. Una vez recogido, el fango es centrifugado y el sobrenadante que se obtiene es alimentado a un reactor de cristalización para la precipitación controlada de estruvita, recuperando así el fósforo contenido en la corriente.
- 4. Línea de gas:** El biogás generado en el proceso, tanto en el digestor primario como en el secundario, es recogido y conducido hasta el contador de gas. La línea cuenta con un depósito cilíndrico que posee una salida en su parte inferior para la recogida de los posibles condensados. A la salida del depósito se ha provisto a la tubería de una válvula para la toma de muestras gaseosas.

4.2- Métodos analíticos.

A continuación se exponen las técnicas analíticas empleadas para la cuantificación de los parámetros físico-químicos analizados durante la experimentación en la planta piloto de digestión anaerobia.

4.2.1- Sólidos totales y volátiles.

La concentración de sólidos totales (ST) y de sólidos volátiles (SV) se ha determinado de acuerdo con los métodos 2540D y E del *Standard methods of examination of water and wastewater* (APHA, 1998).

Los sólidos totales se han calculado mediante la diferencia entre el peso del residuo seco, secado a 105 °C en estufa durante 12 horas, y la cápsula antes del análisis. La determinación de los sólidos volátiles se lleva a cabo sobre la misma muestra calculando la pérdida de peso que experimenta la muestra seca al ser calcinada en una mufla a 550 °C.