

04-005

## MODELLING OF ANAEROBIC CO-DIGESTION PROCESSES

Noriega Hevia, Guillermo<sup>(1)</sup>; Serralta Sevilla, Joaquín<sup>(1)</sup>; Barat Baviera, Ramón<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup>CALAGUA – Unidad Mixta UV-UPV, Instituto Universitario de Investigación de Ingeniería del Agua y Medio Ambiente – IIAMA, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, Spain.

Anaerobic co-digestion (AcoD), the simultaneous anaerobic digestion of two or more substrates, improves the economic viability of AD plants increasing the methane production. The growth of this technology led to the development of new models capable of reproducing the process. In this work, a critical review of anaerobic co-digestion models has been carried out. The majority of the models are modifications of ADM1 focusing on disintegration and hydrolysis processes; the inclusion of new fermentable substrates such as phenol, glycerol or lactate; precipitation processes or sulphate reducing bacteria. In addition, other models such as GISCOD or BNRM2 have been studied.

Based on this review, a model capable of reproducing AcoD process was developed. This new model is characterized by 25 biological processes, including among other two disintegration processes, for two different substrate, and sulphate reducing processes; and 5 gas-transfer processes. To evaluate its capacity, a transitory simulation was carried out using bibliographic data.

**Keywords:** anaerobic co-digestion; model; ADM1; methane production

## MODELACIÓN DE PROCESOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA

La co-digestión anaerobia, la digestión simultánea de dos o más sustratos, mejora la viabilidad económica de los digestores anaerobios debido a su mayor producción de metano. El crecimiento de esta tecnología favorece el desarrollo de nuevos modelos capaces de reproducir el proceso. En este trabajo se ha realizado una revisión bibliográfica sobre la modelación matemática en este campo. La mayoría de los modelos son modificaciones del ADM1 centrándose en los procesos de desintegración e hidrólisis, la inclusión de nuevos sustratos fermentables como fenol, glicerol o lactato; procesos de precipitación o las bacterias reductoras de sulfato. Además, otros modelos como el GISCOD o el BNRM2 han sido estudiados.

Basado en esta revisión, se ha construido un nuevo modelo capaz de reproducir los procesos de co-digestión anaerobia. Este nuevo modelo se caracteriza por tener 25 procesos biológicos, entre los que se incluyen dos procesos de desintegración, para dos sustratos diferentes, y los procesos de reducción de sulfato; además de 5 procesos de transferencia de gases. Para evaluar su capacidad, se llevó a cabo una simulación en estado transitorio a partir de datos bibliográficos.

**Palabras clave:** co-digestión anaerobia; modelo; ADM1; producción de metano

Correspondencia: Guillermo Noriega Hevia; guinohe@cam.upv.es



©2018 by the authors. Licensee AEIPRO, Spain. This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. Introducción

La digestión anaerobia (AD) es un proceso por el cual, en ausencia de oxígeno la materia orgánica se descompone obteniéndose biogás (mezcla de gases con un 65% en metano y un 35% en dióxido de carbono aproximadamente) y un fango estabilizado. Esta tecnología lleva desarrollándose desde principios del siglo XX aunque no fue hasta los años 70 cuando, debido a la crisis energética, comenzó a tener un desarrollo importante (Mata-Álvarez, 2003). Tradicionalmente, la digestión anaerobia se ha utilizado con fango de depuradora (Mata-Álvarez et al., 2014) dado que es un método muy eficaz para reducir la cantidad de fangos generados en el tratamiento de las aguas residuales urbanas (ARU). Además, el aprovechamiento energético del biogás, supone una importante reducción de costes. Este biogás puede utilizarse tanto en calderas para la producción de calor como en microturbinas y motores de combustión interna para generar energía eléctrica (Crawford & Sandino, 2010).

Sin embargo, la digestión anaerobia de monosustratos presenta algunas desventajas relacionadas con las características del mismo. Por ejemplo: el fango se caracteriza por unas bajas cargas orgánicas, los estiércoles animales tienen una baja relación C/N lo cual puede inhibir el crecimiento de las bacterias metanogénicas, la fracción orgánica de residuos sólidos urbanos (FORSU) presenta inertes además de concentraciones relativamente altas de metales pesados, los residuos agrícolas son estacionarios y con un bajo contenido en nitrógeno... No obstante, la mayoría de estos problemas podrían solucionarse con la adición de un co-sustrato, mediante la co-digestión anaerobia (AcoD) (Mata-Alvarez et al., 2014).

AcoD, la AD simultánea de dos o más sustratos es una opción viable para reducir los problemas de la monodigestión así como incrementar su viabilidad económica debido a la mayor producción de biogás (Mata-Alvarez et al., 2000), la mayor estabilidad del proceso y el mejor tratamiento del residuo. Generalmente, la clave de la co-digestión radica en el equilibrio de diferentes parámetros como los macro y micronutrientes, la relación C/N, el pH, las sustancias tóxicas/inhedoras, la materia orgánica biodegradable...

Hace algunas décadas, diferentes grupos de investigación empezaron a centrarse en la modelación matemática de la digestión anaerobia a fin de describir los mecanismos que tiene lugar en el proceso (García-Gen et al., 2013). El aumento del conocimiento del mismo, la formulación y validación de diferentes hipótesis, así como la predicción del comportamiento del sistema bajo diferentes condiciones redujo, consecuentemente, la información experimental requerida, los costes, el riesgo y el tiempo (Donoso-Bravo et al., 2011). Estos modelos tienen en cuenta las interacciones químicas y biológicas entre las fases sólidas, líquidas y gaseosas siendo una herramienta muy potente a la hora de predecir el comportamiento de los digestores anaerobios (Ramírez et al., 2009).

El modelo de digestión anaerobia de la IWA (ADM1) (Batstone et al., 2002) fue diseñado para crear un marco que proporcionara una estructura de conversión bioquímica común, ecuaciones de balance de masa, cinéticas y estequiometría para la modelación de la AD. Desde su publicación ha sido base para los modelos de AD y AcoD (Mata-Álvarez et al., 2014) y, a partir de él, otros autores han ido realizando diferentes modificaciones a fin de resolver algunas desventajas, así como de adaptarlo a las nuevas necesidades. En un primer lugar, los investigadores se centraron en la modificación del ADM1 a fin de conseguir una mejor predicción de la digestión anaerobia (Federovich et al., 2003; Yasui et al., 2008; Fezzani & Cheikh, 2009; Galí et al., 2009; Ramírez et al., 2009; Barrera et al., 2015; Zhang et al., 2015; Wang et al., 2016). Sin embargo, el desarrollo de la co-digestión, provocó la necesidad de

modelar este proceso. Por ello, muchos autores trataron de modificar el ADM1 para que fuera capaz de representar la AcoD (Espósito et al., 2011a, 2011b; Hublin & Zelic, 2013; Bai et al., 2015) o crear nuevos modelos General Integrated Solid Waste CO-Digestion Model (GISCOD) (Zaher et al., 2009)

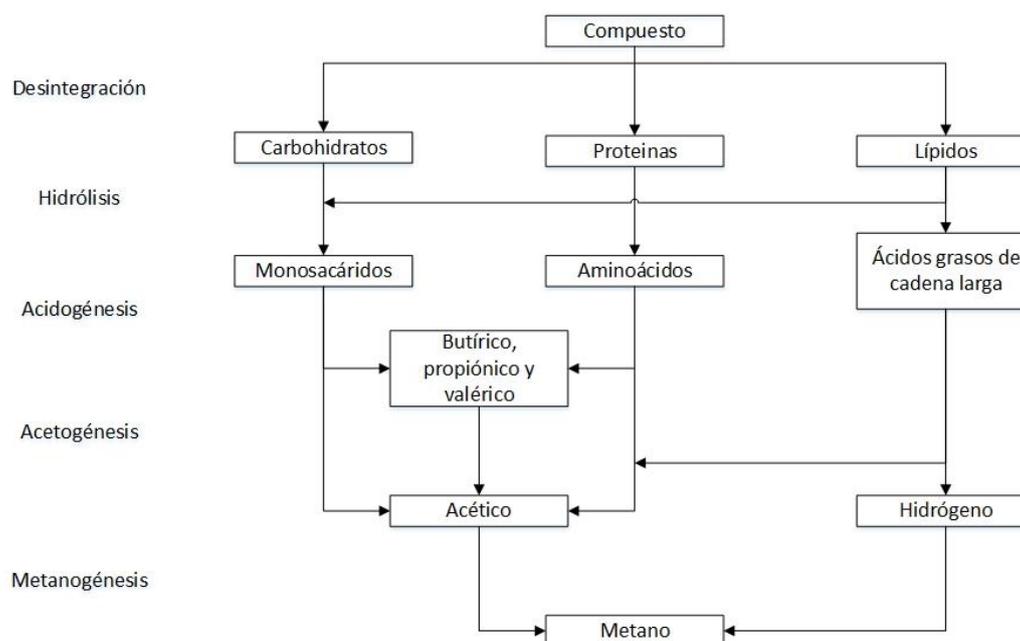
El objetivo de este trabajo es realizar un análisis crítico del estado del arte respecto a la modelación matemática en este campo y, en base a ello, proponer un nuevo modelo de co-digestión anaerobia y realizar una simulación del mismo a fin de estudiar su comportamiento.

## 2. Estado del arte

### 2.1 Modelo ADM1

Como se ha dicho previamente, el ADM1 es el marco común en el marco de la modelación matemática de la AD y la AcoD y sigue la estructura de reacciones que se muestra en la Figura 1. A partir de un elemento inicial llamado compuesto, mediante un proceso de desintegración se producen carbohidratos, proteínas, lípidos e inertes modelados mediante una cinética de primer orden.

Figura 1. Esquema del proceso de digestión anaerobia



Carbohidratos, proteínas y lípidos son a su vez degradados a monosacáridos, aminoácidos y ácidos grasos de cadena larga por el proceso de hidrólisis siguiendo también un comportamiento de cinética de primer orden.

El proceso de acidogénesis se define como la producción anaeróbica de ácidos debido a la acción bacteriana sin un aceptor o dador de electrones adicional (Batstone et al., 2002; Gujer & Zehnder, 1983). En este proceso los monosacáridos, aminoácidos y lípidos son degradados dando como productos finales algunos ácidos orgánicos como el valérico, el butírico, el propiónico, acético, dióxido de carbono e hidrógeno.

Estos ácidos orgánicos son a continuación transformados en acético, hidrógeno y dióxido de carbono por las bacterias acetogénicas que consumen los ácidos grasos de cadena larga, el butírico, el valérico y el propiónico como sustrato. El hidrógeno producido por estos microorganismos es consumido por el grupo de bacterias metanogénicas hidrogenotróficas y el acético por las bacterias metanogénicas acetotróficas a fin de producir metano y, consecuentemente biogás.

A pesar de que este modelo está ampliamente extendido, diferentes grupos de investigación han identificado diferentes deficiencias en el mismo. Debido a esto, varios grupos de investigación han modificado este modelo a fin de solventarlas. La reducción del sulfato, la inhibición por sulfuro y ácidos grasos de cadena larga, los procesos de precipitación y su limitada capacidad para modelar los procesos de co-digestión, son algunas de las deficiencias que los expertos han identificado.

Ramírez et al., (2009) describen las siguientes desventajas:

- La detallada caracterización necesaria para la correcta implementación del modelo. Particularmente, en los valores tanto solubles como particulados de carbohidratos, proteínas, lípidos y cada uno de los ácidos grasos volátiles los cuales, desde un punto de vista práctico, son difíciles de obtener. El fraccionamiento en compuestos particulados y solubles es otra dificultad. La caracterización de un fango viene generalmente definida por un valor de 0.45 mm (Parravicini et al., 2008) aunque este pueda no ser el valor límite en cuanto a la accesibilidad de la biomasa.
- El modelo ADM1 realiza algunas simplificaciones en las reacciones de los compuestos orgánicos particulados, concretamente en el uso de cinéticas de primer orden para definir los procesos de desintegración e hidrólisis. Fernández et al., (2001) mostraron que el proceso de hidrólisis depende de la concentración de biomasa y su actividad. Por esto, es necesario integrar el proceso de hidrólisis teniendo en cuenta las limitaciones por cantidad de biomasa y la concentración de sustrato, en lo que a accesibilidad y velocidad de degradación del mismo se refiere.

Zaher et al., (2009), además de coincidir en las dificultades a la hora de caracterizar el fango, trata la definición del modelo de la degradación enzimática de los procesos de degradación e hidrólisis. Los autores afirman que se requiere un enfoque generalizado e independiente para resolver los problemas de caracterización de los residuos sólidos en comparación con los fangos activados por dos razones. En primer lugar, ADM1 está considerando la composición constante de partículas con parámetros de fracción fija a carbohidratos, proteínas, lípidos e inertes. Por el contrario, los desechos sólidos son heterogéneos y su composición cambia dinámicamente. En segundo lugar, el compuesto particulado se utiliza como la primera entrada del modelo y, simultáneamente, como un producto de los procesos de descomposición del modelo. Esto implica que los parámetros de fracciones y las velocidades de hidrólisis del sustrato deben de marcar con la composición y las velocidades de hidrólisis de la biomasa en descomposición. De hecho, el ADM1 se desarrolló originalmente con un enfoque en la aplicación de la digestión de fangos, asumiendo una composición similar de las bacterias aeróbicas y anaeróbicas. Bajo esta suposición, no hay conflicto entre el sustrato de alimentación y el sustrato producido por bacterias en descomposición. En este caso particular, la lisis celular (desintegración) es la etapa de hidrólisis limitante (Zaher et al., 2009).

Zhang et al., (2015) inciden en el hecho de que el ADM1 no admite balances de masa completos sobre los componentes de nitrógeno y carbono, lo que puede dar lugar a

discrepancias entre los contenidos de carbono y nitrógeno en la biomasa y los del material particulado compuesto (Blumensaat & Keller, 2005; Zhang et al., 2015). En segundo lugar, ADM1 no considera demasiados procesos físico-químicos que están indirectamente mediados por microorganismos, pero que pueden afectar los procesos bioquímicos de la digestión anaeróbica (Mikkelsen & Keiding, 2002; Zhang et al., 2015). Los procesos físico-químicos más importantes omitidos en ADM1 son los procesos de precipitación de sólidos causados por iones metálicos. La razón principal para excluir los procesos de precipitación de sólidos del ADM1 es que el rango de iones precipitantes es amplio, lo que conduce a un gran número de tipos de precipitados (Ekama et al., 2006; Zhang, et al., 2015). Además, la presencia de algunos tipos de iones metálicos puede tener efectos de inhibición en los procesos de precipitación que involucran otros tipos de iones metálicos. En tercer lugar, el ADM1 no considera el ácido fosfórico y el fosfato como componentes implicados tanto en los procesos biológicos como en los procesos físico-químicos de la digestión anaeróbica. Se ha demostrado en muchos estudios que los iones metálicos y el fosfato pueden causar precipitación de sólidos, como la estruvita ( $MgNH_4PO_4$ ), afectar el pH de las circunstancias de la digestión anaeróbica y tener fuertes efectos en los procesos bioquímicos y en los procesos físico-químicos (Britton et al., 2015; Zhang et al., 2015).

Federovich et al., (2003) remarcan que ADM1 no tiene en cuenta los procesos de reducción de sulfato y, por lo tanto, no es válido para describir una parte importante de los procesos de degradación anaeróbica. El hecho de que las bacterias reductoras de sulfato sean capaces de utilizar muchos de los compuestos intermedios formados durante la degradación anaerobia de la materia orgánica da como resultado la competencia por estas sustancias. En general, la competencia de substrato en los sistemas anaeróbicos es posible en tres niveles: entre bacterias reductoras de sulfato y bacterias fermentativas (acidogénicas) por azúcares y aminoácidos; entre bacterias reductoras de sulfato y bacterias acetogénicas por sustratos sintróficos, tales como ácidos grasos volátiles (AGV) y etanol; y entre las bacterias reductoras de sulfato y las arqueas metanogénicas por el acético y el hidrógeno.

## 2.2 Modificaciones

Los procesos de desintegración e hidrólisis son los primeros que tiene lugar en la AD y por lo tanto son considerados como los limitantes del proceso. Por ello han sido los más trabajados por los diferentes grupos de investigación. El ADM1 presenta un proceso único de desintegración, descrito por una cinética de primer orden, y tres procesos de hidrólisis: carbohidratos, proteínas y lípidos, descritos también por una cinética de primer orden.

Las modificaciones realizadas se centran en (i) la inclusión de un nuevo proceso de desintegración, ya sea la de las bacterias muertas (Galí et al., 2009) o un nuevo residuo (Esposito et al., 2011) enfocando el modelo a procesos de co-digestión; (ii) separar diferentes fracciones hidrolizables: rápida y lentamente (Mottet et al., 2013) o soluble y particulada (Esposito et al., 2011; Yasui et al., 2008); (iii) plantear nuevas ecuaciones cinéticas para representar estos procesos. Dentro de las ecuaciones cinéticas propuestas, Espósito et al., (2011b), incluyen un parámetro en la cinética para tener en cuenta el tamaño de partícula debido a que el proceso de desintegración no depende únicamente del tipo de residuo. Por otro lado, Ramírez et al. (2009) utilizan la cinética de Contois para representar tanto los procesos de desintegración como los de hidrólisis a fin de tener en cuenta la biomasa hidrolítica existente.

Los procesos físicos-químicos han sido otro aspecto en el que diferentes autores han propuesto modificaciones. En el proceso de digestión y co-digestión anaerobia tienen lugar

tres tipos de procesos físico-químicos: (i) líquido-líquido (equilibrios ácido-base), (ii) líquido-gas (procesos de stripping), (iii) líquido-sólido (procesos de precipitación-disolución). En el modelo ADM1 y en la mayoría de las modificaciones sólo se incluyen los dos primeros debido al elevado número de iones y de precipitados posibles que habría que incorporar al modelo (Zhang et al., 2015). A pesar de ello, Zhang et al., (2015) y Wang et al., (2016) desarrollaron modificaciones que incluyen los procesos de precipitación de algunos de los precipitados más comunes como son: el  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ ,  $\text{MgHPO}_4$  y el  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (Zhang et al., 2015);  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  y  $\text{MgKPO}_4$  (Wang et al., 2016). Otros autores como Barat et al., (2011) han desarrollado modelos de precipitación de varios de estos compuestos fosfatados.

Por otro lado, diversos autores han destacado la importancia de añadir nuevos sustratos solubles al ADM1. Por ello, algunos autores (Fezzani & Cheikh 2009; García-Gen et al., 2013) incorporan reacciones de fermentación de sustratos solubles como el fenol, el etanol, el glicerol o el lactato. Cabe destacar que estas modificaciones están más enfocadas a residuos agrícolas y a la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos.

Una de las primeras modificaciones del ADM1 que se realizó fue la incorporación de los procesos de la reducción del sulfato por Federovich et al., (2003). En esta publicación se incluyen cuatro bacterias capaces de competir con las bacterias acidogénicas y metanogénicas por el acético, el butírico, el propiónico y el hidrógeno. Posteriormente, Barrera et al., (2015), también incluyó estos procesos de competencia de las bacterias sulfatorreductoras, pero únicamente por el propiónico, el acético y el hidrógeno, despreciando la competencia por el butírico. Cabe destacar que la incorporación de estas bacterias es importante tanto por la competencia por el sustrato como por la producción de ácido sulfhídrico fruto de la reducción del sulfato, siendo este una sustancia inhibitoria para el crecimiento de las bacterias metanogénicas.

### 2.3 Otros modelos

Otros autores han optado por describir nuevos modelos diferentes al ADM1 y que por los tanto también son susceptibles de ser descritos en este trabajo. Estos nuevos modelos son el General Integrated Solid Waste Co-digestión model (GISCOD) de Zaher et al., (2009) y Biological Nutrient Removal Model No.2 (BNRM2) de Barat et al., (2012).

El GISCOD se caracteriza por no incluir el proceso de precipitación del sustrato inicial, sino que sufre directamente un proceso de hidrólisis, puede modelizar la digestión de dos o más sustratos y la hidrólisis de cada uno de ellos son independientes. Por otro lado, el BNRM2 es un modelo global de una estación depuradora de aguas residuales y, como tal, incluye el proceso de digestión anaerobia, pero de forma simplificada. Sobre este último, Durán (2014) realizó una serie de modificaciones a fin de incluir los procesos de reducción de sulfato.

### 3. Modelo propuesto

Como resultado de las diferentes modificaciones que los diferentes grupos de investigación han realizado en los últimos años, así como las desventajas planteadas respecto al ADM1, se construyó una propuesta de modelo capaz de reproducir el proceso de co-digestión anaerobia. Diferentes hipótesis sobre los componentes y procesos a incluir fueron desarrolladas para, finalmente, quedar el modelo constituido por 31 componentes, 16 solubles y 15 particulados, los cuales se muestran en la Tabla 1; y 30 procesos, 25 biológicos y 5 de transferencia de gases.

**Tabla 1. Componentes del modelo propuesto**

Componentes	Descripción
$S_{su}$ (kg DQO/m <sup>3</sup> )	Monosacáridos solubles
$S_{aa}$ (kg DQO/m <sup>3</sup> )	Aminoácidos solubles
$S_{fa}$ (kg DQO/m <sup>3</sup> )	Ácidos grasos de cadena larga
$S_{va}$ (kg DQO/m <sup>3</sup> )	Valerato. Este componente incluye tanto el valerato como el ácido valérico
$S_{bu}$ (kg DQO/m <sup>3</sup> )	Butirato. Este componente incluye tanto el butirato como el ácido butírico
$S_{pro}$ (kg DQO/m <sup>3</sup> )	Propionato. Este componente incluye tanto el propionato como su ácido
$S_{ac}$ (kg DQO/m <sup>3</sup> )	Acetato. Este componente incluye tanto el acetato como el ácido acético
$S_{H_2}$ (kg DQO/m <sup>3</sup> )	Hidrógeno disuelto
$S_{CH_4}$ (kg DQO/m <sup>3</sup> )	Metano disuelto
$S_{IC}$ (kmol C/m <sup>3</sup> )	Carbón inorgánico. Incluye CO <sub>2</sub> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> y CO <sub>2</sub> <sup>3-</sup>
$S_{IN}$ (kmol N/m <sup>3</sup> )	Nitrógeno inorgánico. Incluye NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> y NH <sub>3</sub>
$S_{PO_4^*}$ (kmol P/m <sup>3</sup> )	Ortofosfatos
$S_i$ (kg DQO/m <sup>3</sup> )	Inertes solubles
$S_{H_2S^*}$ (kmol S/m <sup>3</sup> )	Ácido sulfhídrico. Incluye todos los componentes de su equilibrio ácido-base
$S_{SO_4^*}$ (kmol S/m <sup>3</sup> )	Sulfato. Incluye SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> y H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$S_{H^+}$ (kmol H <sup>+</sup> /m <sup>3</sup> )	Concentración total de protones, incluyendo los protones libres y los asociados a los ácidos incluidos
$X_{ss}$ (kg DQO/m <sup>3</sup> )	Compuesto inicial
$X_w^*$ (kg DQO/m <sup>3</sup> )	Compuesto inicial II
$X_{ch}$ (kg DQO/m <sup>3</sup> )	Carbohidratos
$X_{pr}$ (kg DQO/m <sup>3</sup> )	Proteínas
$X_{li}$ (kg DQO/m <sup>3</sup> )	Lípidos
$X_{su}$ (kg DQO/m <sup>3</sup> )	Bacterias degradadoras de azúcares
$X_{aa}$ (kg DQO/m <sup>3</sup> )	Bacterias degradadoras de aminoácidos
$X_{fa}$ (kg DQO/m <sup>3</sup> )	Bacterias degradadoras de ácidos grasos de cadena larga
$X_{c4}$ (kg DQO/m <sup>3</sup> )	Bacterias degradadoras de butirato y valerato
$X_{pro}$ (kg DQO/m <sup>3</sup> )	Bacterias degradadoras de propiónico
$X_{ac}$ (kg DQO/m <sup>3</sup> )	Bacterias degradadoras de acético
$X_{H_2}$ (kg DQO/m <sup>3</sup> )	Bacterias degradadoras de hidrógeno
$X_{aSRB^*}$ (kg DQO/m <sup>3</sup> )	Bacterias reductoras de sulfato autótrofas
$X_{hSRB^*}$ (kg DQO/m <sup>3</sup> )	Bacterias reductoras de sulfato heterótrofas
$X_i$ (kg DQO/m <sup>3</sup> )	Compuestos inertes particulados

Nota: Los componentes marcados con un \* no se incluyen en el ADM1.

Dentro de los procesos incluidos, podríamos diferenciarlos en los siguientes grupos:

- **Desintegración:** es el primer proceso por el cual el compuesto inicial ( $X_c$ ) es transformado en carbohidratos, proteínas y lípidos. Este modelo está pensado para reproducir el proceso de co-digestión por lo que habrá un proceso de desintegración diferenciado para cada residuo. Destacar que en la cinética de primer orden del residuo se incluye un factor que responde al efecto del tamaño de la partícula en este proceso.
- **Hidrólisis:** tres procesos de hidrólisis son contemplados en este modelo, todos ellos descritos mediante una cinética de primer orden. Carbohidratos, proteínas y lípidos son transformados en azúcares, aminoácidos y ácidos grasos de cadena larga respectivamente.
- **Consumo:** se han identificado once procesos de consumo. Azúcares, aminoácidos, ácidos grasos de cadena larga, valerato, butirato, propionato, acetato, hidrógeno y metano son consumidos por sus respectivos degradadores. Además, tanto el propionato como el acetato son consumidos por las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas mientras que, el hidrógeno, es degradado por las bacterias sulfatorreductoras autótrofas. Resaltar que estos tres últimos procesos no están incluidos en el ADM1. Todos ellos se han descrito mediante cinéticas de Monod. Respecto a los términos de inhibición, se utilizaron los descritos en el ADM1 (Batstone et al., 2002) y se añadió el término de inhibición no competitiva por sulfhídrico tanto para las bacterias sulfatorreductoras como para las consumidoras de valerato, butirato, propionato, acetato e hidrógeno.
- **Muerte:** los nueve tipos de bacterias descritas en los componentes sufren un proceso de lisis siguiendo una cinética de primer orden: degradadoras de azúcares, aminoácidos, ácidos grasos de cadena larga, butirato, valerato, propiónico, acético, hidrógeno y los dos tipos de bacterias sulfatorreductoras.
- **Stripping:** los procesos de stripping, equilibrio líquido-gas, son los procesos físico-químicos incluidos en el modelo. Se han descrito cinco diferentes: dióxido de carbono ( $CO_2$ ), metano ( $CH_4$ ), amoníaco ( $NH_3$ ), ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ) e hidrógeno ( $H_2$ ). La cinética de este proceso viene descrita por el coeficiente de transferencia y la diferencia entre la concentración de cada compuesto existente y la de saturación.

### 3.1. Simulación

Una vez construido el modelo, se procedió a analizar su comportamiento. Para ello, se implementaron tanto la matriz estequiométrica con cada uno de los componentes, así como los procesos con sus respectivas cinéticas en Microsoft Office Excel 2016®. La simulación se llevó a cabo en estado transitorio a fin de observar los resultados obtenidos en un determinado periodo de tiempo. La ecuación 1, fue la utilizada para todos y cada uno de los componentes.

$$\partial(C_{i,s} \cdot V) / \partial t = Q_e \cdot C_{i,e} + Q_s \cdot C_{i,s} + V \cdot \sum (v_{i,j} \cdot r_j) \cong V \cdot (C_{t+\Delta t} - C_t) / \Delta t \quad (1)$$

Siendo  $C_{i,s}$  la concentración del componente  $i$  a la salida ( $kg/m^3$ ),  $C_{i,e}$  la concentración del componente  $i$  a la entrada ( $kg/m^3$ ),  $Q_e$  caudal de entrada ( $m^3/día$ ),  $Q_s$  el caudal de salida ( $m^3/día$ ),  $V$  el volumen del reactor ( $m^3$ ),  $i$  el componente,  $j$  el proceso,  $v$  el coeficiente estequiométrico normalizado, y  $r$  la cinética del proceso ( $kg/m^3 \cdot día$ ). Una vez incluidas las

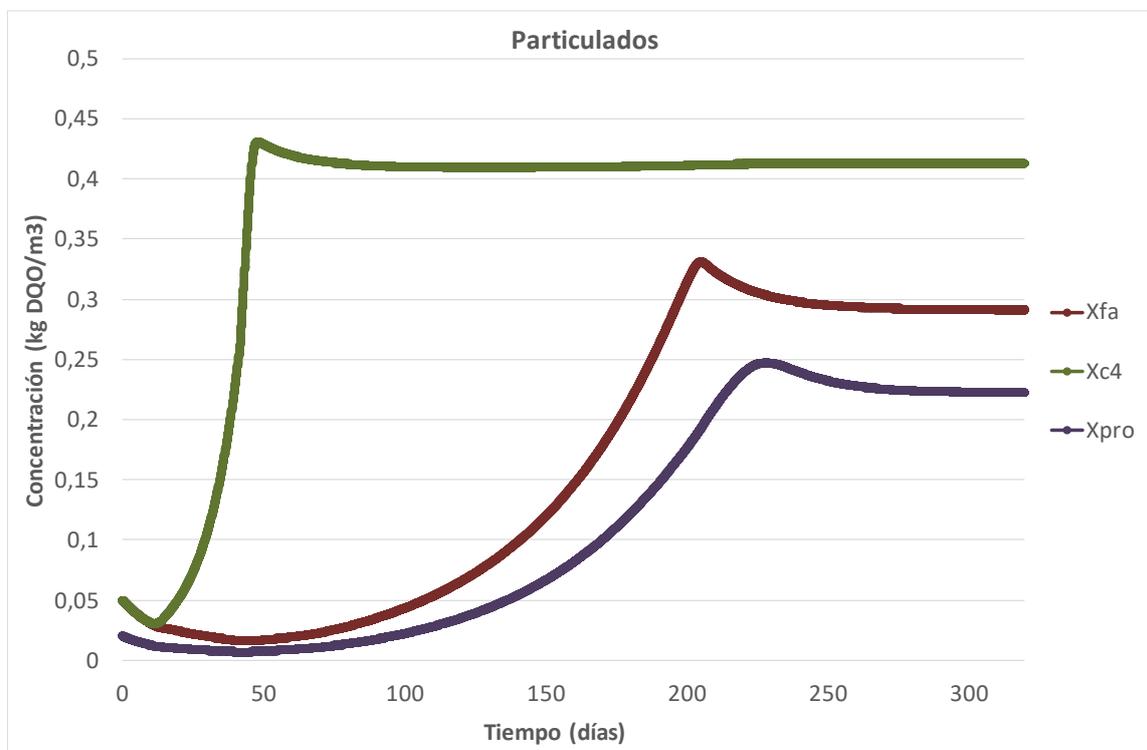
diferentes ecuaciones, se probaron diferentes incrementos de tiempo para llevar a cabo la simulación. Finalmente, se usó el valor fijo de 0.01 días durante un periodo de tiempo de 300 días.

Respecto a los sustratos con los que trabajar, se decidió utilizar un residuo de vinaza caracterizado por Barrera et al. 2016, debido al extenso número de parámetros que se incluyen en la publicación, y un fango mixto caracterizado de la EDAR de Paterna-Fuente del Jarro (Paterna – Valencia) en una proporción de 30-70 en volumen respectivamente.

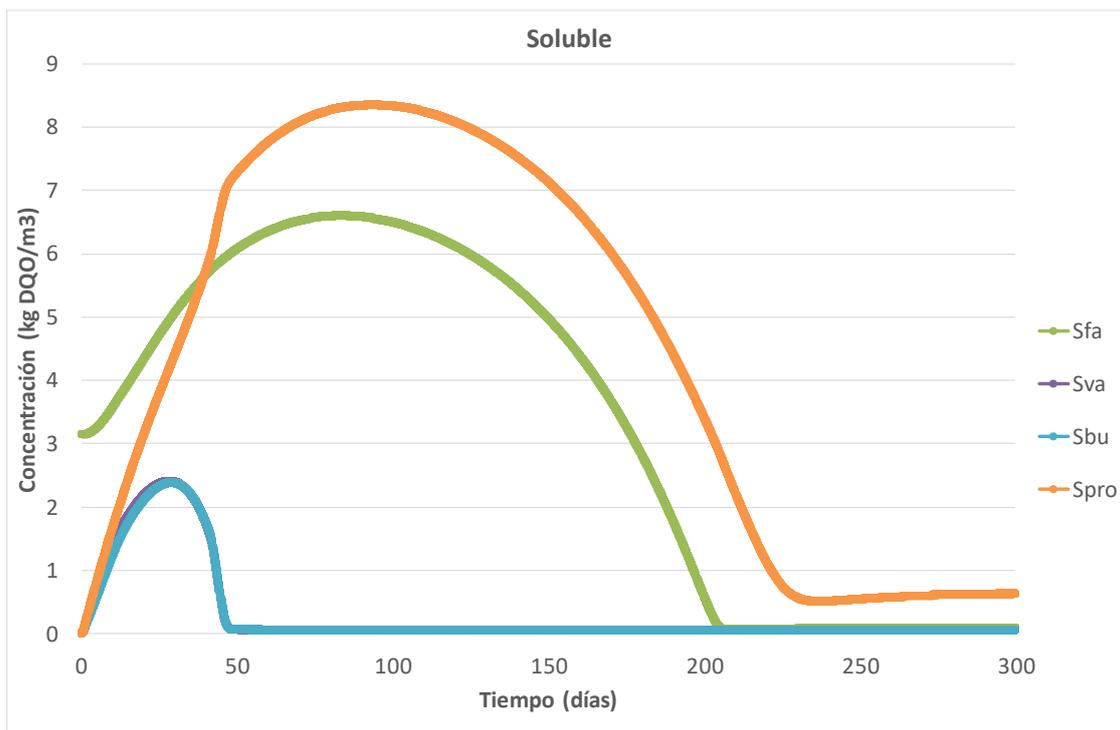
El reactor simulado tiene un volumen de 700 m<sup>3</sup>, trabaja en condiciones mesófilas y a una presión de 1.03 atm. Los caudales de entrada y salida se fijaron en 35 m<sup>3</sup>/día. Cabe destacar que los valores de los parámetros cinéticos usados para reproducir este proceso, basados en los incluidos en la bibliografía, fueron elegidos en función de su capacidad para reproducir el comportamiento de cada uno de los componentes del modelo en función de las características conjuntas del fango y la vinaza.

Los resultados obtenidos en la simulación muestran la correlación de los diferentes procesos que tienen lugar en la digestión. A modo de ejemplo se muestra la evolución de las bacterias degradadoras de ácidos grasos de cadena larga ( $X_{fa}$ ), degradadoras de valérico y butírico ( $X_{c4}$ ) y degradadoras de propiónico ( $X_{pro}$ ) (Figura 2); y por otro lado la evolución de estos productos solubles consumidos (Figura 3). Como se puede apreciar el aumento de la población bacteriana va en relación a un descenso del sustrato soluble en el medio, y, en el momento en el que la concentración de sustrato se estabiliza, la concentración de bacterias se mantiene constante.

Figura 2. Evolución de las bacterias



**Figura 3. Evolución de los sustratos**



Además, aunque el porcentaje de metano en la simulación fuera algo más elevado del habitual (88%), la elevada DQO de la vinaza, puede explicar esos valores, más aún estando la relación de litros de metano producidos por kg de DQO degradada muy cercana a los valores descritos por la bibliografía: 337.45 L CH<sub>4</sub>/DQO degradada frente a los 350 L CH<sub>4</sub>/kg DQO degradada.

#### 4. Conclusiones

Los procesos de co-digestión anaerobia son una herramienta realmente interesante para producir energía verde y reducir la cantidad de residuos por lo que su desarrollo se irá incrementado en los próximos años. A su vez, el desarrollo de los modelos irá en paralelo a este incremento debido a que, aunque se lleva estudiando varios años, es aún insuficiente.

El punto en común de la mayoría de la comunidad científica se centra en la necesidad de desarrollar y estudiar en mayor profundidad los procesos de desintegración e hidrólisis. En primer lugar, incluyendo una entrada para cada uno de los residuos a digerir con cinéticas capaces de representar la diferente naturaleza de cada uno de ellos. Otros autores, destacan la necesidad de añadir procesos de precipitación a fin de predecir los problemas operaciones que puedan aparecer en tuberías o en el reactor debido a los precipitados. A su vez, en este trabajo se incluyen algunas modificaciones proponen nuevos procesos y componentes para describir los procesos de fermentación, aunque la aplicación de estos cambios se centra más en residuos agrícolas. Finalmente, la incorporación de los procesos de reducción de sulfuro en los modelos es necesaria debido a la inhibición del ácido sulfhídrico y la competencia de las bacterias por el sustrato.

Con todo esto se desarrolló y simuló de forma transitoria el modelo propuesto en este trabajo. Los resultados obtenidos en la simulación nos muestran que, aunque no se han podido

comparar con valores reales, entran dentro del comportamiento y las concentraciones habituales en un digestor anaerobio.

Por último, el modelo descrito y simulado en este trabajo puede considerarse como un boceto de modelo capaz de aplicarse a la realidad industrial mediante el continuo desarrollo de su capacidad de adaptarse a los diferentes sustratos.

## 5. Bibliografía

Barat, R., Montoya, T., Seco, A., Ferrer, J. (2011). Modelling biological and chemically induced precipitation of calcium phosphate in enhanced biological phosphorus removal systems. *Water Research* 45(12): 3744-3752. doi: 10.1016/j.watres.2011.04.028.

Barat, R., Serralta, J., Ruano, M.V., Jimenez, E., Ribes, J., Seco, A., & Ferrer, J. (2012). Biological Nutrient Removal Model No 2 (BNRM2): a general model for Wastewater Treatment Plants. *Water Science and Technology* 67(7): 1481-1489. doi: 10.2166/wst.2013.004.

Barrera, E. L., Spanjers, H., Solon, K., Amerlinck, Y., Nopens, I., & Dewulf, J. (2015). modeling the anaerobic digestion of cane-molasses vinasse: extension of the Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) with sulfate reduction for a very high strength and sulfate rich wastewater." *Water Research* 71:42–54. doi :10.1016/j.watres.2014.12.026.

Batstone, D., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S.V., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, W.T.M., Siegrist, H., & Vavilin, V.A. (2002). The IWA Anaerobic Digestion Model No 1(ADM1). *Water Science and Technology* 45(1):65–73.

Ekama, G. A., Wentzel, M. C., & Loewenthal, R. E. (2006). Integrated chemical–physical processes kinetic modelling of multiple mineral precipitation problems. *Water Science & Technology* 53(12):65. doi:10.2166/wst.2006.407.

Crawford, G., & Sandino, J. (2010). *Energy Efficiency in Wastewater Treatment in North America: A Compendium of Best Practices and Case Studies of Novel Approaches*. London: IWA publishing

Durán, F. (2014). *Modelación matemática del tratamiento anaerobio de aguas residuales urbanas incluyendo bacterias sulfatorreductoras. Aplicación a un reactor anaerobio de membranas*. Tesis doctoral no publicada, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia.

Esposito, G., Frunzo, L., Panico, A., & Pirozzi, F. (2011a). Model calibration and validation for OFMSW and sewage sludge co-digestion reactors." *Waste Management* 31(12):2527–35. doi: 10.1016/j.wasman.2011.07.024.

Esposito, G., Frunzo, L., Panico, A., & Pirozzi, F. (2011b). Modelling the effect of the OLR and OFMSW particle size on the performances of an anaerobic co-digestion reactor." *Process Biochemistry* 46(2):557–65. doi:10.1016/j.procbio.2010.10.010.

Ekama, G. A., Wentzel, M. C. & Loewenthal, R. E. (2006). Integrated chemical–physical processes kinetic modelling of multiple mineral precipitation problems. *Water Science & Technology* 53(12):65. doi: 10.2166/wst.2006.407.

Federovich, V., Lens, P., & Kalyuzhnyi, L. (2003). Extension of Anaerobic Digestion Model No .1. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 109:33–45.

- Fernández, B., Porrier, P., & Chamy, R. (2001). effect of inoculum-substrate ratio on the start-up of solid waste anaerobic digesters. *Water Science and Technology*, 44(4): 103-108.
- Fezzani, B & Cheikh, R.B. (2009). Extension of the Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) to include phenol compounds biodegradation processes for simulating the anaerobic co-digestion of olive mill wastes at mesophilic temperature. *Journal of Hazardous Materials* 172(2–3):1430–38.
- Galí, A., Benabdallah, T., Astals, S., & Mata-Alvarez, J. (2009). Modified version of ADM1 model for agro-waste application. *Bioresource Technology* 100(11):2783–90. doi: 10.1016/j.biortech.2008.12.052.
- García-Gen, S., Lema, J.M & Rodríguez, J. (2013). Generalised modelling approach for anaerobic co-digestion of fermentable substrates. *Bioresource Technology* 147:525–33.
- Gujer, W., & Zehnder, A. (1983). Conversion processes in anaerobic-digestion. *Water Science and Technology* 15 (8–9):127–67.
- Mata-Alvarez, J. (2003). *Biomethanization of the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes*. London: IWA publishing.
- Mata-Alvarez, J., Dosta, J., Romero-Güiza, M.S., Fonoll, X., Peces, M., & Astals, S. (2014). A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 36:412–27. doi: 10.1016/j.rser.2014.04.039.
- Mata-Alvarez, J., Macé, S., & Llabrés, P. (2000). anaerobic digestion of organic solid wastes. an overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technology* 74(1):3–16.
- Mikkelsen, L.H., & Keiding, K. (2002). Physico-chemical characteristics of full scale sewage sludges with implications to dewatering. *Water Research* 36(10):2451–62.
- Mottet, A., Ramirez, I., Carrere, H., Déléris, S., Vedrenne, F., Jimenez, J., & Steyer, J.P. (2013). New fractionation for a better bioaccessibility description of particulate organic matter in a modified ADM1 model. *Chemical Engineering Journal* 228: 871–81. doi: 10.1016/j.cej.2013.05.082.
- Parravicini, V., Svardal, K., Hornek, R., & Kroiss, H. (2008). Aeration of anaerobically digested sewage sludge for COD and nitrogen removal: Optimization at large-scale. *Water Science and Technology* 57(2):257–64.
- Ramirez, I., Mottet, A., Carrere, H., Déléris, S., Vedrenne, F., Jimenez, J., & Steyer, J.P. (2009). Modified ADM1 disintegration/hydrolysis structures for modelling batch thermophilic anaerobic digestion of thermally pretreated waste activated sludge. *Water Research* 43(14):3479–92.
- Wang, R., Li, Y., Chen, E., Zou, J., & Chen, Y. (2016). Phosphate release involving PAOs activity during anaerobic fermentation of EBPR sludge and the extension of ADM1. *Chemical Engineering Journal* 287:436–47. doi: 10.1016/j.cej.2015.10.110.
- Yasui, H., Goel, R., Li, Y.Y., & Noike, T. (2008) Modified ADM1 structure for modelling municipal primary sludge hydrolysis. *Water Research* 42(1–2):249–59.
- Zaher, U., Li, R., Jeppsson, U., Steyer, J.P., & Chen, S. (2009). GISCOD: General Integrated Solid Waste Co-Digestion Model. *Water Research* 43 (10): 2717–27. doi: 10.1016/j.watres.2009.03.018.

Zhang, Y., Piccard, S., & Zhou, W. (2015). Improved adm1 model for anaerobic digestion process considering physico-chemical reactions. *Bioresource Technology* 196: 279–89. doi: 10.1016/j.biortech.2015.07.065.